

- [3] G. Linti, W. Köstler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2758–2760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2644–2646.
- [4] a) W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378–1380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364–1367; b) G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107–113; c) N. Wiberg, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 217–252.
- [5] N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schwenk, W. Kaim, A. Klein, T. Scheiring, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1258–1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1213–1215.
- [6] a) X.-W. Li, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7578–7580; b) X.-W. Li, Y. Xie, P. R. Schreiner, K. D. Gripper, R. C. Crittenden, C. F. Campana, H. F. Schaefer, G. H. Robinson, *Organometallics* **1996**, *15*, 3798–3803.
- [7] A. Schnepf, C. Doriat, E. Möllhausen, H. Schnöckel, *Chem. Commun.* **1997**, 2111–2112.
- [8] a) D. Loos, H. Schnöckel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1124–1125; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1059–1060; b) C. U. Doriat, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, *ibid.* **1997**, *109*, 2057–2059 bzw. **1997**, *36*, 1969–1971.
- [9] D. Loos, E. Baum, A. Ecker, H. Schnöckel, A. J. Downs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 894–896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 860–862.
- [10] z. B. a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) L. Wesemann, U. Englert, *ibid.* **1996**, *108*, 586–587 bzw. **1996**, *35*, 527.
- [11] Analog zur Herstellung von GaI: M. L. H. Green, P. Mountford, G. J. Smout, S. R. Speel, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2763–2765.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: STOE-IPDS, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen  $F^2$ , Wasserstoffatome als riding model mit Siemens SHELLXTL 5.0 (PC) und SHELLXL97. Kristallgröße:  $0.15 \times 0.15 \times 0.10$  mm $^3$ , hexagonal, Raumgruppe  $P\bar{3}1c$ ,  $a = 1568.0(2)$ ,  $c = 1956.0(2)$  pm,  $V = 4.1650(8)$  nm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{per}} = 1.189$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 1.528$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1588$ , 19740 gemessene Reflexe in  $2\theta = 5\text{--}52^\circ$ , 5381 (mit  $F > 4\sigma(F)$ : 3915) unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur (min./max. Transmission 0.546/0.664), 256 Parameter,  $R_1 = 0.042$ ,  $wR_2 = 0.122$  (alle Daten), max. Restelektronendichte  $0.64$  e Å $^{-3}$ . Bei der Verfeinerung wurde eine meroedrische Verzwilligung von  $6/m$  nach  $6/mmm$  mit Volumenannteilen von 91:9 berücksichtigt. Ein THF-Molekül des  $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ -Ions ist über eine  $C_3$ -Achse fehlgeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101051“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] G. Linti, W. Köstler, A. Rodig, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 745–749.
- [14] G. Linti, W. Köstler, *Chem. Eur. J.* **1998**, *3*, 942–949.
- [15] RI-DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm paket TURBOMOLE durchgeführt. Alle Abstände wurden zur Angleichung mit den experimentellen Daten mit 0.97 multipliziert; R. Ahlrichs, Universität Karlsruhe; K. Eichhorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283.
- [16] a) E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 3320; b) K. R. Roby, *Molec. Phys.* **1974**, *27*, 81; c) R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33.
- [17] P. von R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9988–9989.
- [18] a)  $[\text{As}_2(\text{AlCp}^*)_3]$ : C. K. F. von Hänsch, C. Üffing, M. A. Junker, A. Ecker, B. O. Kneisel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3003–3005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2875–2877; b)  $\text{Et}_5\text{B}_2\text{C}_2$ ; M. Antipin, R. Boese, D. Bläser, A. Maulitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 326–333; c)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{ClIn}]_4\text{S}$ : W. Uhl, R. Graupner, W. Hiller, M. Neumayer, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 62–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 62–64.
- [19] a) H. Gilman, C. L. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 91; b) G. Gutekunst, A. G. Brook, *ibid.* **1982**, *225*, 1; c) A. Heine, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2694–2698.

## Olefinepoxidierung mit Methyltrioxorhenium: eine Dichtefunktionalstudie zu Energetik und Mechanismen\*\*

Philip Gisdakis, Serge Antonczak, Sibylle Köstlmeier, Wolfgang A. Herrmann und Notker Rösch\*

Derzeit sind Reaktionen, bei denen Übergangsmetallvermittelte Sauerstoffübertragungen stattfinden, etwa die Epoxidierung<sup>[1]</sup> sowie die Dihydroxylierung<sup>[2]</sup> von Olefinen, sowohl für experimentell als auch für theoretisch arbeitende Chemiker von großem Interesse. Viele Untersuchungen, darunter auch einige theoretische Studien, haben Details der Dihydroxylierung von Olefinen zutage gefördert, die von Oxokomplexen des Typs  $\text{MO}_4$  ( $\text{M} = \text{Os}$ ,  $\text{Ru}$ ) katalysiert werden.<sup>[3]</sup> Experimentell wurde die strukturell ähnliche Verbindung Methyltrioxorhenium (MTO) intensiv untersucht, die sich als hocheffizienter Katalysator für die Epoxidierung von Olefinen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid erwiesen hat.<sup>[4]</sup> MTO reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  unter Bildung von Mono- und Bisperoxoverbindungen; es wurde festgestellt, daß ein zusätzlich vorhandener Wasserligand die Bisperoxoverbindungen stabilisiert.<sup>[5]</sup> Neuere experimentelle Untersuchungen haben ergeben, daß Olefine auch von anorganischen Verbindungen wie  $\text{ReO}_4^-$  epoxidiert werden können, und zwar auch ohne daß  $\text{H}_2\text{O}_2$  verwendet werden muß.<sup>[6]</sup> Herrmann et al.<sup>[5]</sup> sowie Espenson et al.<sup>[7]</sup> haben Reaktionsmechanismen für Epoxidierungen mit von MTO abgeleiteten Komplexen postuliert, denen zufolge unterschiedliche oxygenierte und hydratisierte Spezies dieser Katalysatoren an der Reaktion beteiligt sind. Ebenfalls möglich sind Reaktionen unter Mitwirkung von Hydroperoxospezies.<sup>[8]</sup> Im Unterschied zu Dihydroxylierungen durch Oxokomplexe<sup>[3]</sup> sind hinsichtlich des Mechanismus von Reaktionen mit Peroxokomplexen noch einige Fragen offen. Bisherige theoretische Untersuchungen konzentrierten sich auf Strukturspekte von MTO-analogen Oxokomplexen.<sup>[9]</sup> Wir verwenden hier Dichtefunktional(DF)-Rechnungen<sup>[10, 11]</sup> zur Analyse von Struktur- und energetischen Eigenschaften unterschiedlicher Mono-, Bis- und Hydroperoxoderivate von MTO und zur Abschätzung der Aktivierungsenergien der jeweiligen Sauerstoffübertragungen.

Ausgangspunkt ist die Betrachtung unterschiedlicher Rheniumoxo- und -peroxokomplexe: MTO **1**, das Monoperoxo-derivat **2** sowie das Bisperoxoderivat **3** in freier Form (**A**) und als Monohydrate (**B**) (Abb. 1). Der Wasserligand der Kom-

[\*] Prof. Dr. N. Rösch, Dipl.-Chem. P. Gisdakis, Dr. S. Antonczak, Dr. S. Köstlmeier  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
der Technischen Universität München  
D-85747 Garching  
Fax: (+49) 89-289-13622  
E-mail: roesch@theochem.tu-muenchen.de  
Prof. Dr. W. A. Herrmann  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Bayerischen Forschungsverbund Katalyse (FORKAT), vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (Nr. 03D0050B) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

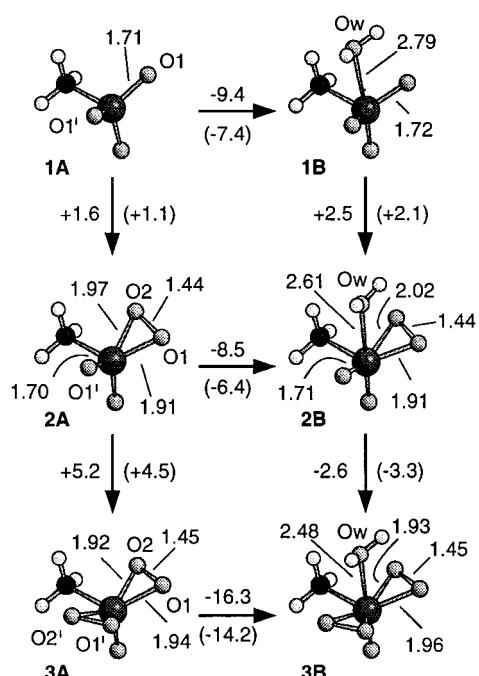


Abb. 1. Optimierte Strukturen von **1A**, von den analogen Mono- und Bisperoxokomplexen **2A** bzw. **3A** sowie von den einfach hydratisierten Komplexen **1B**, **2B** und **3B** nebst Bindungslängen [Å], Energie- und Enthalpieänderungen (in Klammern) der Peroxidierung (Spalten) sowie der Hydratisierung (Zeilen) [kcal mol<sup>-1</sup>]. Experimentell bestimmte Bindungslängen in **3B**<sup>[5]</sup>: Re-O1 1.91, Re-O2 1.90, O1-O2 1.47, Re-Ow 2.25.

plexe des Typs **B** wurde in *cis*-Stellung zur Methylgruppe positioniert, was einer Röntgenstrukturanalyse des Bisperoxokomplexes zufolge naheliegt.<sup>[5]</sup> Ein in *trans*-Stellung befindliches, zweites Wassermolekül in den beiden einschlängigen Komplexen **2** und **3** (in Abb. 1 nicht gezeigt) ist unseren Rechnungen zufolge schwächer gebunden. Weiterhin zeigte sich, daß ein in *trans*-Stellung befindlicher Wasserligand in **1** eine etwas kürzere Bindung zum Metallzentrum hat, aber nahezu dieselbe Bindungsenergie aufweist wie ein in *cis*-Stellung befindlicher. Um Vergleiche zu erleichtern, werden im folgenden nur Modellstrukturen besprochen, die einen Wasserligand in *cis*-Stellung enthalten. Wie man für ein stark Lewis-acides Re-Zentrum erwartet,<sup>[16]</sup> wird es durch die Anlagerung von Wasser deutlich stabilisiert, was einen wichtigen Beitrag zur Energie der MTO-Peroxidierung liefert (Abb. 1). Die Hydratisierungsenergien von **1A** und dem Monoperoxokomplex **2A** sind ähnlich und unterscheiden sich viel weniger voneinander als von der des Bisperoxokomplexes **3A**, die mit  $-16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  sehr groß ist. Dieses Ergebnis unterstreicht die besondere Stabilität des Komplexes **3B**, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde.<sup>[5]</sup> Die berechneten und experimentell erhaltenen<sup>[5]</sup> Strukturen von **3B** stimmen sehr gut überein; Abweichungen der Bindungslängen betragen maximal 0.04 Å. Eine Ausnahme bildet die Re-O<sub>Wasser</sub>-Bindung (exp. 2.25, ber. 2.48 Å). Diese Abweichung läßt sich mit dem Vorhandensein eines Ethermoleküls im Kristall erklären.<sup>[5]</sup> Modelliert man dessen Umgebungseffekt bezüglich des Wassermoleküls im Kristall durch zwei Moleküle Dimethylether, die Wasserstoffbrücken mit dem koordinierten Wassermolekül bilden, so verringert sich die berechnete Re-O<sub>Wasser</sub>-Bindungslänge auf 2.34 Å (exp. 2.25 Å<sup>[5]</sup>).

Die Peroxogruppen sind asymmetrisch an das Rheniumzentrum gebunden; die Verdrehung der Peroxoliganden relativ zum „hinteren“ und „vorderen“ Ende (d. h. zur Seite, die der Methylgruppe zu- bzw. abgewandt ist) ist in den Komplexen **2** und **3** verschieden (siehe Bindungslängen Re-O1 und Re-O2 in Abb. 1).

MTO ist in Gegenwart von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalytisch aktiv.<sup>[5, 7]</sup> Daher untersuchten wir die Olefinepoxidierung mit den unsolvatisierten (**2A**, **3A**) und den einfach solvatisierten Peroxocomplexen (**2B**, **3B**) und charakterisierten die Übergangszustände<sup>[17]</sup> unterschiedlicher Reaktionsmechanismen (Abb. 2). Eine direkte Sauerstoffübertragung auf das Olefin

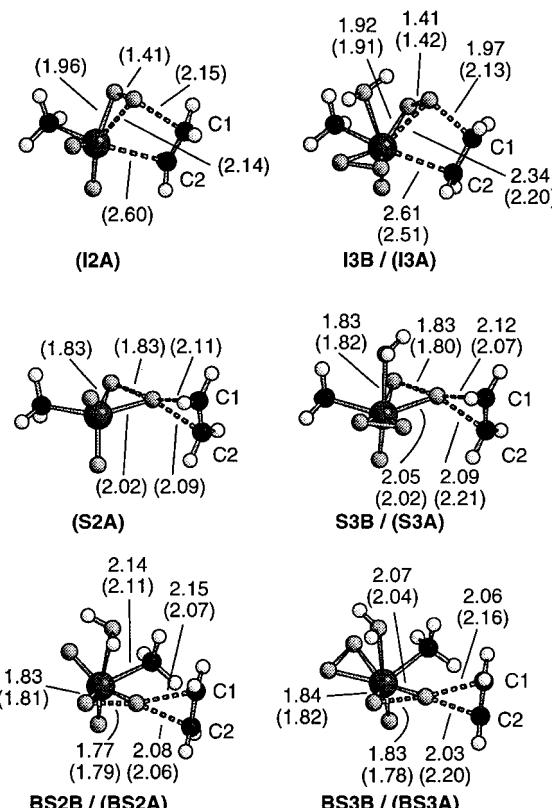
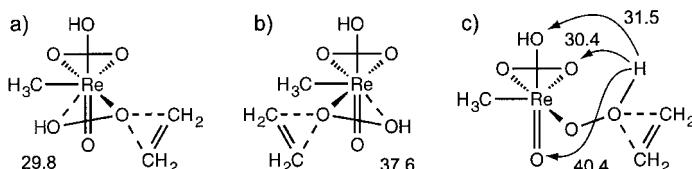


Abb. 2. Verschiedene Übergangszustände der Ethylenepoxidierung mit Peroxoderivaten von MTO nebst Bindungslängen [Å]: Spiroangriff (**S**), rückwärtiger Spiroangriff (**BS**) und Insertion (**I**) unter Beteiligung von **2B** und **3B** (nichthydratisierte Übergangszustände in Klammern).

erfolgt in allen rechnerisch bestimmten Übergangszuständen in Spiroanordnung<sup>[18]</sup> (siehe unten), wobei die Doppelbindung des Olefins die Peroxogruppe O1-O2 entweder von vorne (O1, „spiro“, **S**) oder von hinten (O2, „back-spiro“, **BS**) angreift. Eine Insertion (**I**) über eine [2+2]-artige Anordnung<sup>[19]</sup> führt zu einem Fünfringintermediat, an dem das Metallzentrum und der Peroxoligand beteiligt sind (Abb. 2), wobei das Epoxid den Komplex über einen zweiten Übergangszustand verläßt. (Dieser wird nicht weiter besprochen, da der zugehörige erste Schritt verglichen mit den über die Spirozustände verlaufenden Einzelschritten energetisch ungünstig ist.) Bei den Rechnungen zur zuletzt genannten Reaktion erhielten wir keine Vorstufe, in der das Olefin an das Re-Zentrum koordiniert ist.<sup>[19]</sup> Weiterhin lokalisierten wir fünf Übergangszustände<sup>[17]</sup> mit Spirostrukturen bei Anlagerungen

an das Hydroperoxoderivat **4** (Schema 1), das formal von **3B** durch Protonentransfer vom Wasserligand auf eine Peroxo-gruppe abgeleitet werden kann. Der Komplex **4** ist zwar wegen einer internen Wasserstoffbrückenbindung zwischen



Schema 1. Übergangszustände bei der Epoxidierung von Ethylen mit dem Hydroperoxokomplex **3B** (in unterschiedlichen Konformationen): Angriff des  $\alpha$ -O-Zentrums von „vorne“ (a) und von „hinten“ (b) sowie Angriff des  $\beta$ -O-Zentrums (c) mit nachfolgender Wasserstoffübertragung auf Oxo-, Peroxo- und Hydroxoliganden. Aktivierungsenergien sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  bezogen auf **3B** angegeben.

der  $\text{OOH}$ - und der  $\text{OH}$ -Gruppe stabilisiert, liegt aber energetisch etwa  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher als **3B**. Auf einen Angriff des Olefins am  $\beta$ -O-Zentrum der Hydroperoxogruppe kann ein Protonentransfer zu drei Acceptorgruppen (Oxo, Hydroxo oder Peroxo, Schema 1c) folgen. Das  $\alpha$ -O-Zentrum kann entweder von vorne oder von hinten angegriffen werden (Schema 1a, b), wobei die  $\text{OH}$ -Gruppe wieder auf das Re-Zentrum übertragen wird. Da die Aktivierungsenergien von Hydroperoxoreaktionen den Rechnungen zufolge recht hoch sind ( $\Delta E^\ddagger \geq 29.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Schema 1a), verzichten wir auf eine weitergehende Beschreibung dieser Übergangszustände.

Im folgenden konzentrieren wir uns auf Sauerstoffübertragungen, die von den Peroxoderivaten **2** und **3** ausgehen. Die berechneten Aktivierungsbarrieren  $\Delta E^\ddagger$  und die zugehörigen Enthalpien  $\Delta H_{298}^\ddagger$  für die Epoxidierung von Ethylen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wir bezeichnen die Reaktionen nach den Reaktionstypen **S**, **BS** oder **I** und kombinieren den beteiligten Metallkomplex damit. So bedeutet etwa die Bezeichnung **S3B** eine Epoxidierung, die mit dem Komplex **3B** als Katalysator über einen Spiroübergangszustand verläuft. Für den Komplex **2B** fanden wir nur den Übergangszustand **BS2B**, da der Wasserligand im Verlauf der Optimierungen von **S2B** und **I2B** vom Komplex abgespalten wurde.

In den Übergangszuständen ist die C-C-Doppelbindung um 0.04 (**S**) bis 0.07 Å (**I**) aufgeweitet (Abb. 2). Verglichen mit berechneten Übergangszuständen von Epoxidierungen mit organischen Verbindungen<sup>[20]</sup> sind bei den **S**- und **BS**-Übergangszuständen die Kohlenstoffzentren des Olefins nahezu

Tabelle 1. Aktivierungsenergien  $\Delta E^\ddagger$  und -enthalpien  $\Delta H_{298}^\ddagger$  (in Klammern) für den Spiroangriff (**S**), den rückwärtigen Spiroangriff (**BS**) und die Insertion (**I**) ausgehend von den Komplexen **2A**, **2B**, **3A** und **3B** (siehe Abb. 1). Die Energien sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.

	<b>S</b>	<b>BS</b>	<b>I</b>
<b>2A</b>	18.8 (18.5)	18.9 (18.8)	30.9 (31.7)
<b>2B</b>	— <sup>[a]</sup>	16.2 (16.6)	— <sup>[a]</sup>
<b>3A</b>	12.4 (13.0)	19.2 (19.6)	25.8 (26.6)
<b>3B</b>	16.2 (16.7)	23.3 (23.8)	38.7 (39.5)

[a] Es konnte kein Übergangszustand lokalisiert werden, da der Wasserligand während der Optimierung vom Komplex abgespalten wird.

gleich weit vom aktiven Sauerstoffzentrum entfernt (konzertierte Übergangszustände), wobei die angegriffene Peroxo-bindung O1-O2 signifikant um etwa  $0.4 \text{ \AA}$  verlängert ist, während die Re-O-Bindung des zu übertragenden Sauerstoffzentrums (**S**: O1, **BS**: O2) nur um etwa  $0.1 \text{ \AA}$  gedehnt wird. Die andere Re-O-Bindung des angegriffenen Peroxoliganden verkürzt sich um denselben Betrag in Richtung einer Re-O-Doppelbindung. Für die Reaktion **S3B** (die Reaktion mit der niedrigsten Aktivierungsbarriere bezogen auf den Reaktanten **2A**) ließ sich durch Verfolgen des Übergangsvektors zeigen, daß die Reaktionsprodukte direkt erhalten werden.<sup>[21]</sup> Bei der Insertion ist die angegriffene Re-O-Bindung des Übergangszustands länger als bei den Mechanismen, die über die Spiroanordnungen verlaufen, während die entsprechende O-O-Bindung etwas kürzer ist (Abb. 2).

Ein Vergleich zeigt, daß für alle Komplexe die Insertion eine merklich höhere Aktivierungsenergie aufweist als eine direkte Übertragung nach einem Spiromechanismus. Vergleicht man die Spiroannäherungen für beide Ausgangskomplexe, so stellt man fest, daß bei **3** ein Spiroangriff von „vorne“ gegenüber dem von „hinten“ (rückwärtiger Spiroangriff) deutlich bevorzugt ist (um ca.  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), während für **2** das Gegenteil der Fall ist; es kommt sogar zur Abspaltung des Wasserliganden aus **S2B**. Der Wasserligand in **2B** und **3B** erhöht die Aktivierungsenergie für Reaktionen entsprechend allen drei Mechanismen mit Ausnahme von **BS2B** (siehe **BS2A/B**). Diese Feststellung trifft auch für die Mechanismen **S2B** und **I2B** zu, bei denen die Übergangszustände denen der Mechanismen **S2A** und **I2A** im wesentlichen gleichen, die Reaktanten aber wegen des Wasserliganden stabiler sind. Offensichtlich wirken bei der Hydratisierung zwei Einflüsse in unterschiedlichem Maß gegeneinander. Während elektronenliefernde sowie sterische Einflüsse bei **3** zu dominieren scheinen (wenn auch alle Metall-Ligand-Bindungen etwas länger werden, siehe **3A** und **3B**, Abb. 1), ist die niedrige Aktivierungsenergie von **BS2B** in Übereinstimmung mit einer signifikanten Verlängerung der angegriffenen Re-O<sub>2</sub>-Bindung (um  $0.05 \text{ \AA}$ , siehe **2A** und **2B**). Der Übergangszustand **S3A** weist die niedrigste berechnete Aktivierungsenergie auf, aber der Komplex **3A** ist wesentlich weniger stabil als **3B** (um  $16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , Abb. 1). Daher schließen wir, daß die Epoxidierung ausgehend von **3** über den Übergangszustand **S3B** verläuft. Die berechneten Aktivierungsbarrieren ähneln der experimentell bestimmten Aktivierungsenthalpie<sup>[7]</sup> der Epoxidierung von 4-Methoxystyrol mit einem Bisperoxokomplex von  $10.2 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Der rückwärtige Spiroangriff **BS2B** weist nahezu die gleiche Aktivierungsenergie auf, wie die zu **S3B** führende Reaktion. Da der Monoperoxokomplex **2B** nur um  $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger stabil ist als der Bisperoxokomplex **3B**, können die Reaktionen mit den Übergangszuständen **S3B** und **BS2B** in Konkurrenz zueinander ablaufen.

Berücksichtigt man die Energien der Hydratisierung und der Peroxidierung sowie die Aktivierungsenergien (Abb. 1), so kann man schließen, daß die MTO/ $\text{H}_2\text{O}_2$ -katalysierte Olefinepoxidierung in Form einer direkten Sauerstoffübertragung verläuft, wobei die Übergangszustände Spiroanordnungen einnehmen und wahrscheinlich je nach Reaktionsbedingungen sowohl Mono- als auch Bisperoxokomplexe

beteiligt sind.<sup>[5, 7]</sup> In Anbetracht der recht geringen Energieunterschiede zwischen verschiedenen Übergangszuständen könnten Entropieeffekte, die hier nicht berücksichtigt wurden, einen entscheidenden Einfluß auf die Bevorzugung eines der katalytisch aktiven Komplexe haben. Ferner könnte die Wechselwirkung von Substituenten des Olefins mit dem Methylliganden am Re-Zentrum zu Unterschieden zwischen den beiden räumlichen Varianten des Spiroangriffs (von vorne oder von hinten) führen und so die Konkurrenz zwischen Mono- und Bisperoxoreaktanten beeinflussen.

Eingegangen am 23. Januar,  
veränderte Fassung am 18. März 1998 [Z11395]

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen • Epoxidierungen • Peroxokomplexe • Rhenium • Übergangszustände

- [1] a) E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159; b) R. A. Sheldon, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxides as Oxidant*, Kluwer, Rotterdam, **1992**; c) K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- [2] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenzhe, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483; b) R. A. Johnson, K. B. Sharpless, *Catalytic Asymmetry Synthesis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] a) S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledos, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11660; b) U. Pidun, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2817; c) D. W. Nelson, A. Gypser, P. T. Ho, H. C. Kolb, T. Kondo, H. Kwong, D. V. McGrath, A. E. Rubin, P. Norrby, K. P. Gable, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1840; d) M. Torrent, L. Deng, M. Duran, M. Sola, T. Ziegler, *Organometallics* **1997**, 16, 13; e) E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 319.
- [4] a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149; b) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 169; c) C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3197.
- [5] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157.
- [6] A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11537.
- [7] A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3969.
- [8] a) Y. Wu, D. K. W. Lai, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 673; b) W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 575.
- [9] a) T. Szyperski, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1228; b) S. Köstlmeier, G. Pacchioni, W. A. Herrmann, N. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 111; c) S. Köstlmeier, O. D. Häberlen, N. Rösch, W. A. Herrmann, B. Solouki, H. Bock, *Organometallics* **1996**, 15, 1872.
- [10] Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [11] Die Geometrien der Komplexe wurden unter Verwendung des B3LYP-Austausch-Korrelation-Funktional<sup>[12]</sup> und mit effektiven Kernpotentialen (ECP, effective core potential) sowie dem Double- $\zeta$ -Basisatz LanL2DZ<sup>[13]</sup> für Re und dem 6-31G(d,p)-Basisatz<sup>[14]</sup> für H, C und O optimiert. Anschließend wurden für die erhaltenen Geometrien Einzelpunktentenergierechnungen mit einem dekontrahierten LanL2DZ-Basisatz (441/2111/21/11) für Re<sup>[15]</sup> durchgeführt, der um zwei f-Exponenten (0.5895, 0.2683) für Re erweitert worden war. Für **3A**, **3B**, **S3B** und **BS2A** wurden die Geometrien mit dem dekontrahierten (441/2111/21)-LanL2DZ-Basisatz überprüft, wobei Bindungslängenabweichungen von höchstens 0.01 Å und Aktivierungsenergiedifferenzen von höchstens 0.2 kcal mol<sup>-1</sup> festgestellt wurden. Die Enthalpiewerte ( $T=298.15$  K) wurden unter Verwendung nichtskalierter, auf dem LanL2DZ-Niveau erhaltenen Schwingungsfrequenzen berechnet; der Einfluß dieses kleineren Basissatzes auf die Enthalpiekorrekturterme wurde überprüft und betrug weniger als 0.3 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [12] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [13] a) T. H. Dunning, P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), New York, **1976**, S. 1; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [14] a) R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650; b) A. McLean, G. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [15] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1996**, S. 63.
- [16] S. Köstlmeier, V. A. Nasluzov, W. A. Herrmann, N. Rösch, *Organometallics* **1997**, 16, 1786.
- [17] Anhand von Frequenzanalysen auf dem LanL2DZ-Niveau wurde überprüft, ob tatsächlich Übergangszustände vorliegen.
- [18] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 195.
- [19] H. Mimoun, I. S. d. Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, 26, 37.
- [20] a) D. A. Singleton, S. R. Merrigan, J. Liu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3385; b) R. D. Bach, C. M. Estévez, J. E. Winter, M. N. Glukhovtsev, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 680.
- [21] Die Analyse der internen Reaktionskoordinate wurde auf dem LanL2DZ-Niveau durchgeführt: C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1990**, 94, 5523.

## Die ersten Schicht-Uran(IV)-Fluoride mit organischen Templaten:

$(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)\text{U}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
 $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3)\text{U}_2\text{F}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  
 $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_3)\text{U}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{**}$

Robin J. Francis, P. Shiv Halasyamani und Dermot O'Hare\*

Die Hydrothermalchemie in Gegenwart von organischen strukturdirigierenden Agentien ist eine sehr vielseitige Technik zur Synthese neuer Schicht- und dreidimensionaler Gerüstmaterialien.<sup>[1, 2]</sup> Die Vielseitigkeit dieser Technik röhrt von der ausgezeichneten Kontrolle über die genaue Topologie des anorganischen Gerüsts, die durch die systematische Variation der Synthesebedingungen und des eingesetzten Templates erreicht werden kann; so wurde in den letzten Jahren über eine Vielzahl neuartiger Materialien mit offenen Gerüsten und Schichtmaterialien berichtet. Alle diese Materialien enthalten das übliche Strukturmerkmal eines anorganischen anionischen Gerüsts, in dem das kationische organische strukturdirigierende Agens eingeschlossen ist. Das an-

[\*] Dr. D. O'Hare, Dr. R. J. Francis, Dr. P. S. Halasyamani  
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford  
South Parks Road, Oxford, OX13QR (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-272690  
E-mail: dermot.ohare@ic.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde von British Nuclear Fuels Limited, vom Leverhulme Fund (R.J.F.) und vom EPSRC gefördert. P.S.H. dankt der Christ Church, Oxford, für ein Junior Research Fellowship.