Tripodal koordinierte Oxovanadium(V)-Komplexe:

Synthese von Oxovanadium(V)-Komplexen mit dreizähnigen Sauerstoff-Liganden und Einsatz dieser Verbindungen in katalysierten Oxidationsreaktionen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Stefan Schäfer
aus Solingen

Oktober 2008

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. W. Kläui Korreferent: Prof. Dr. C. Ganter

Tag der mündlichen Prüfung: 03.12.2008

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl I: Bioanorganische Chemie und Katalyse der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von

Prof. Dr. W. Kläui

ausgeführt. Für seine freundliche Unterstützung und Hilfsbereitschaft sowie für die anregenden Diskussionen während dieser Zeit möchte ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken.

Herrn Prof. Dr. Ganter danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ein besonderer Dank gilt den folgenden Personen:

Herrn Dr. W. Peters für sein Engagement bei der Lösung von NMR-spektroskopischen Problemen sowie seiner persönlichen Anteilnahme am Gelingen dieser Arbeit.

Herrn. Dr. H. Wunderlich für die Bestimmung der Kristallstrukturen .

In besonderer Weise bedanke ich mich bei Frau B. Tommes für ihre tatkräftige Unterstützung.

Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind bislang in folgende Veröffentlichungen eingeflossen:

1. "Synthese von Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexen der tripodalen Sauerstoffliganden $L_R^- = [\eta^5 - (C_5H_5)Co\{PR_2(O)\}_3]^-, R = OMe, OEt"$

Kläui, W.; Schäfer, S.; Wunderlich, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 629, 1907 (2003).

2. "Vielseitige Koordinationschemie von Vanadium(V): Substitutionsreaktionen, Umlagerungen und Kondensationsreaktionen von Oxovanadium(V)-Komplexen des tripodalen Sauerstoffliganden $L_{OMe}^- = [\eta^5 - (C_5H_5)Co\{P(OMe)_2(O)\}_3]^-$ "

Kläui, W.; Schäfer, S.; Peters, W.; Wunderlich, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 632, 2447 (2006).

Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

acac Acetylacetonat

cmp Cumolhydroperoxid

bipy Bipyridin

Cp Cyclopentadienyl

Cp* Pentamethylcyclopentadienyl

El Electron Impact

Et Ethyl

FAB Fast Atom Bombardment

GC Gaschromatographie

 $[HB(pz^{R,R'})]_3$ Trispyrazolylborat-Ligand

hmpt Hexamethylphosphorsäuretriamid

iPr iso-Propyl

J NMR-Kopplungskonstante

L Ligand

 $L_{OR} \qquad [\eta^5 - (C_5H_5)Co\{P(OR)_2(O)\}_3] = Tripod-Ligand$

MS Massenspektrometrie

Me Methyl

NMR magnetische Kernresonanz

OPhsal Oxo[N-(2-oxidophenyl)salicylidenaminato]

Pr Propyl
Ph Phenyl

pz^{R,R'} 3,5-substituierte Pyrazolylgruppe

py Pyridin

pypz 2-(2-pyridyl)pyrazin

tert. tertiär

^tBu tert.-Butyl

S. Seite

thf Tetrahydrofuran

tbp tert.-Butylhydroperoxid triflat Trifluormethansulfonat

phenyltriflat Phenyltrifluormethansulfonat

Inhaltsverzeichnis

| 1. | Einleitung | 1 |
|-------|---|------|
| 1.1 | Allgemeine Bemerkungen | 1 |
| 1.2 | Oxidation von Olefinen mit Vanadium-Komplexen | 5 |
| 1.3 | Vanadium-Komplexe mit dem Tripod-Liganden L _{OR} - | 6 |
| 1.4 | Ziel | 9 |
| 2. | Synthese von Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexen | 10 |
| 2.1 | Einleitung | 10 |
| 2.2 | Darstellung der Verbindungen $[V(O)F_2(L_{OR})]$ und $[V(O)Cl_2(L_{OR})]$ | 12 |
| 2.3 | Kristallstruktur von [V(O)Cl ₂ (L _{OMe})] | 13 |
| 2.4 | Lässt sich ein Bromo-Komplex der Zusammensetzung $[V(O)Br_2(L_{OMe})]$ isolieren? | 15 |
| 2.4.1 | Exkurs in die ⁵¹ V-NMR-Spektroskopie von 1a, 1d und 1e | 18 |
| 3. | Solvolyse der Komplexe $[V(O)X_2(L_{OR})]$ | 21 |
| 3.1 | Einleitung | 21 |
| 3.2 | Synthese von Alkoxy-Komplexen | 23 |
| 3.3 | Hydrolyse | 27 |
| 3.3.1 | Umsetzung des Hydrolyseproduktes mit Trimethylchlorsilan | 28 |
| 3.3.2 | Protolyse von [V(O)F(OH)(L _{OMe})] | 29 |
| 3.3.3 | Bildung des Trimers [$\{V(O)(L_{OMe})\}O]_3$ | 30 |
| 4. | Synthese von kationischen Oxovanadium(V)- Komplexen | 33 |
| 4.1 | Einleitung | 33 |
| 4.2 | Reaktionen von Halogeno- und Alkoxy-Komplexen mit Lewis- Säuren | 34 |
| 4.2.1 | Oxidation von [V(O)(L _{OMe}) ₂] | 41 |
| 4.3 | Einführung von Neutral-Liganden | 44 |
| 5. | Alkylperoxo-Komplexe | 48 |
| 5.1 | Einleitung | 48 |
| 5.2 | Synthese von Alkylperoxo-Komplexen der Zusammensetzung [V(O)(OOR)X(L_{OMe}) |] 50 |
| 5.3 | Versuche zur Herstellung von N-N-Diethylhydroxylamino-Komplexen | 56 |
| 5.4 | Zwischenbetrachtung | 57 |
| 6. | Epoxidierung von Olefinen | 59 |
| 6.1 | Einleitung | 59 |
| 6.2 | Epoxidierung von Olefinen mit tertButylhydroperoxid in Anwesenheit | |
| | verschiedener Vanadiumkatalysatoren | 61 |
| 6.2.1 | Oxidation von Allvlalkohol | 63 |

| 6.3 | Diskussion | . 65 |
|---|---|--|
| 7. | Zusammenfassung | . 73 |
| 7.1 | Zusammenfassung | . 73 |
| 7.2 | Summary | . 75 |
| 8. | Experimenteller Teil | . 77 |
| 8.1 | Allgemeines | . 77 |
| 8.2 | Darstellung der Oxovanadium(V)-halogeno- Komplexe | . 79 |
| 8.2.1 | Darstellung von $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ (1a) | . 79 |
| 8.2.2 | Darstellung von [V(O)Cl ₂ (L _{OMe})] (1b) | . 79 |
| 8.2.3 | Darstellung von $[V(O)F_2(L_{OEt})]$ (1c) | . 80 |
| 8.2.4 | Darstellung von [V(O)Cl ₂ (L _{OEt})] (1d) | . 80 |
| 8.2.5 | $Synthese \ von \ [V(O)Cl_2(L_{OMe})] \ (1b) \ und \ [V(O)Cl_2(L_{OEt})] \ (1d) \ durch \ Reaktion \ von$ | |
| | $[V(O)F_2(L_{OMe})] \ (1a) \ und \ [V(O)F_2(L_{OEt})] \ (1c) \ mit \ Trimethylchlorsilan$ | . 81 |
| 8.2.6 | Allgemeine Umsetzung von $[V(O)X_2(L_{OMe})]$ mit Br_2 | . 81 |
| | Darstellung von $[V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$ (1e) | . 81 |
| 8.3 | Solvolysereaktionen der Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexe | . 82 |
| 8.3.1 | Darstellung von $[V(O)F(OR)(L_{OMe})]$ (2a-d) (a: R = Me, b: R = Et, c: R = i-Prop, | |
| | d: R = Ph) | . 82 |
| | | |
| 8.3.2 | Darstellung von $[V(O)Cl(OR)(L_{OMe})]$ (2e-f) (mit R = Et, Ph) | . 82 |
| | $\label{eq:constraints} \begin{split} & \text{Darstellung von} \; [V(O)Cl(OR)(L_{OMe})] \; (2\text{e-f}) \; (\text{mit R} = \text{Et, Ph}) \\ & \text{Darstellung von} \; [V(O)Cl(OR)(L_{OEt})] \; (2\text{g-h}) \; (\text{a: R} = \text{OEt, i-Prop, X} = \text{Cl}) \end{split}$ | |
| 8.3.3 | | . 83 |
| 8.3.3 8.3.4 | Darstellung von $[V(O)Cl(OR)(L_{OEt})]$ (2g-h) (a: R = OEt, i-Prop, X = Cl) | . 83 . 84 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 | $\label{eq:continuous_equation} Darstellung \ von \ [V(O)Cl(OR)(L_{OEt})] \ (2g-h) \ (a: R = OEt, i-Prop, X = Cl)$ $Darstellung \ von \ [\{V(O)(L_{OMe})O\}_3] \ (3)$ | . 83 . 84 . 84 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 | $\label{eq:continuous_section} \begin{split} & \text{Darstellung von} \ [V(O)Cl(OR)(L_{OEt})] \ (2g\text{-h}) \ (a\text{:} \ R = OEt, i\text{-Prop}, \ X = Cl). \end{split}$ $\label{eq:continuous_section} & \text{Darstellung von} \ [\{V(O)(L_{OMe})O\}_3] \ (3). \end{split}$ $\text{Synthese von kationischen Oxovanadium}(V)\text{- Komplexen}. \end{split}$ | . 83 . 84 . 84 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 84 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 | $\label{eq:continuous_series} \begin{split} & \text{Darstellung von} \; [V(O)Cl(OR)(L_{OEt})] \; (2g\text{-h}) \; (a\text{: } R = OEt, i\text{-Prop}, X = Cl) \\ & \text{Darstellung von} \; [\{V(O)(L_{OMe})O\}_3] \; (3) \\ & \text{Synthese von kationischen Oxovanadium}(V)\text{- Komplexen} \\ & \text{Darstellung von} \; [V(O)(L_{OMe})_2]ClO_4 \; (4a) \\ & \text{Variante } A \end{split}$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 . 85 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 . 85 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 . 85 . 85 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 . 85 . 85 . 86 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 | $\label{eq:Darstellung von} \begin{split} & \text{Darstellung von} \left[V(O)\text{Cl}(OR)(L_{OMe})O \right] (2g\text{-h}) \text{ (a: } R = OEt, i\text{-Prop, } X = Cl) \\ & \text{Darstellung von} \left[V(O)(L_{OMe})O \right] (3) \\ & \text{Synthese von kationischen Oxovanadium}(V)\text{- Komplexen} \\ & \text{Darstellung von} \left[V(O)(L_{OMe})_2 \right] \text{ClO}_4 \text{ (4a)} \\ & \text{Variante A} \\ & \text{Variante B} \\ & \text{Darstellung von} \left[V(O)(L_{OMe})_2 \right] \text{BF}_4 \text{ (4b)} \\ & \text{Variante B} \\ & \text{Darstellung von} \left[V(O)(L_{OMe})_2 \right] \text{Sb}_2 \text{Cl}_{11} \text{ (4c)} \\ \end{split}$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 . 85 . 86 . 86 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 8.4.2 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 84 . 85 . 85 . 86 . 86 . 86 |
| 8.3.3 8.3.4 8.4 8.4.1 8.4.2 | $eq:continuous_continuous$ | . 83 . 84 . 84 . 85 . 85 . 86 . 86 . 86 . 87 |

| 8.5 | Alkylperoxo-Komplexe | 89 |
|-------|---|----|
| 8.5.1 | Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkylperoxo-Komplexe | |
| | $[V(O)F(OOR)(L_{OMe})] \ (5a\text{-}c) \$ | 89 |
| 8.6 | Katalyseversuche | 90 |
| 8.6.1 | $\label{thm:constraint} All gemeine\ Vorschrift\ zur\ Epoxidierung\ von\ Olefinen\ mit\ tertButylhydroperoxid\ \dots$ | 90 |
| 9. | Anhang | 91 |
| 9.1 | $Kristall strukturanalyse \ von \ [V(O)Cl_2(L_{OMe})] \\$ | 91 |
| 9.2 | $Kristall strukturanalysen \ von \ [\{V(O)(L_{OMe})O\}_3] \ und \ [V(O)(L_{OMe})_2]BF_4 \$ | 94 |
| 10. | Verzeichnis der Komplexe | 97 |
| 11. | Strukturformeln | 98 |
| 12. | Abbildungs-, Tabellen-, und Schemata-Verzeichnis | 00 |
| | | |

1. Einleitung

1.1 Allgemeine Bemerkungen

Viele Produkte, die im täglichen Leben Verwendung finden, können in der chemischen Industrie kostengünstig nur durch den Einsatz von Katalysatoren hergestellt werden. Einen Eindruck über die besondere Bedeutung der Katalysatoren bekommt man anhand zweier Zahlenbeispiele. Die chemische Industrie fertigt 75 % ihrer Produkte mit Hilfe von Katalysatoren, bei neu entwickelten Verfahren steigt die Zahl sogar auf 90 %. Im Jahr 1985 wurden bereits schon mehr als eine Milliarde D-Mark für den Katalysatormarkt ausgeben [11], wobei der Markt für Katalysatortechnologie seitdem stetig gewachsen ist. Im Jahr 2001 stieg der Weltmarkt für Katalysatoren schon auf ca. 10,16 Milliarden US \$, für das Jahr 2007 erwartet man einen Anstieg auf ca. 12,9 Milliarden US \$ mit einer durchschnittlichen Wachstumsrate von 4,5 % pro Jahr [2].

Die Vorteile katalysierter chemischer Prozesse liegen klar auf der Hand: Oftmals laufen diese Reaktionen schon bei niedrigen Temperaturen ab, so dass Energie eingespart wird. Weiterhin erzielt man durch den Einsatz von Katalysatoren oft eine hohe Selektivität. Dadurch fallen wenige oder keine Nebenprodukte an und aufwändige Produkttrennungen entfallen. Die wirtschaftliche Bedeutung erkennt man am Verhältnis der Produktwerte zu den Katalysatorkosten: 1985 war dieses Verhältnis schon 135:1 [3].

Das Einsatzgebiet von Katalysatoren in der Chemie ist vielfältig. Es beinhaltet zum Beispiel die Kunststoffherstellung, bei der man als herausragendes Beispiel die Ethylen-Polymerisation von Ziegler-Natta unter Verwendung von Titanverbindungen nennen kann, und natürlich darf man auch den Einsatz von Katalysatoren im Umweltschutz nicht vergessen. Als Beispiel bietet sich hier die Reduzierung der Stickoxidemission in Autoabgasen durch Platin an.

^[1] Mitteilung in Appl. Catal., *169* (2), 262 (1985)

Pressemitteilung DECHEMA, "Katalysatoren in der chemischen Verfahrenstechnik", 18.5.2003

^[3] Chemical Week, 26. Juni 1985

Neben den genannten und vielen anderen Verwendungsmöglichkeiten von Katalysatoren wird deren Nutzen in Oxidationsprozessen eine große Aufmerksamkeit gewidmet, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden sollen.

Schon im Altertum war der Prozess der alkoholischen Gärung von Zucker zu Ethanol und die Reaktion von Ethanol zu Essig bekannt - dass die beteiligten Enzyme eine katalytische Funktion hatten, wusste man zu diesem Zeitpunkt noch nicht. Einen bedeutenden Schritt machte Davy im Jahr 1820, als er nachweisen konnte, dass Ethanol in Gegenwart von Platin zu Essigsäure oxidiert werden kann [4].

Industrielle Bedeutung erlangten katalysierte Oxidationsreaktionen aber erst Mitte des 20. Jahrhunderts. Als Beispiele lassen sich der Wacker-Prozess und der Mid-Century-Prozess aufführen, die beide 1959 in der chemischen Industrie zum Einsatz kamen. Beim Wacker-Prozess wird Acetaldehyd, das selber ein wichtiges Edukt für die Produktion von Essigsäure und Butyraldehyd ist, aus Ethen durch Oxidation mit Sauerstoff gewonnen, wobei Palladiumund Kupferchlorid die katalytische Funktion übernehmen [5]. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde Acetaldehyd aus Acetylen gewonnen - ein sehr kostenintensives Verfahren, da bei der Acetylenproduktion sehr viel Energie verbraucht wird. Beim Mid-Century-Prozess [6] erhält man Terephthalsäure, ebenfalls ein wichtiges Edukt für die Synthese anderer organischer Verbindungen, direkt durch die Oxidation von p-Xylen in Essigsäure. Kobalt-(II)- und Mangan-(III)-Salze finden in diesem Verfahren als Katalysatoren Verwendung.

Eine große Bedeutung für die chemische Industrie hat die Oxidation von Olefinen, da die Reaktionsprodukte dieser Verfahren unerlässliche Ausgangsstoffe für andere Synthesen sind. Bei der ersten gelungenen industriellen Anwendung in diesem Bereich handelt es sich um die großtechnische Synthese von Ethylenoxid durch die Firma Union Carbide Chemicals ^[7] in den 30er Jahren. Dieses Verfahren ist in vielerlei Hinsicht bemerkenswert. Ethylenoxid wurde bis zu diesem Zeitpunkt nach einem zweistufigen Chlorhydrinverfahren durchgeführt, bei

^[4] Davy, E., Philos. Trans. R. Soc. London, 108, (1820)

Phillips, F. C., Am. Chem. J., 16, 255 (1894); Jira, R.; Blau, W.; Grimm, D., Hydrocarbon Proc., 97 (1976)

^[6] Landau, R.; Saffer, A., Chem. Eng. Prog., 64, 20 (1968)

Swodenk, W.; Waldmann, H., Chem. Unserer Zeit, 12, 65 (1978)

dem Ethylen mit Chlor zuerst zu Chlorhydrin reagiert und anschließend mit Kalk zu Ethylenoxid dehydrochloriert wird, wie in den Gleichungen (1) und (2) gezeigt wird.

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 + H_2O$$
 \longrightarrow $HO-CH_2-CH_2-Cl + HCl$ (1)
Ethylenchlorhydrin

2 HO-CH₂-CH₂-Cl + Ca(OH)₂
$$\longrightarrow$$
 2 $\stackrel{\text{H}_2\text{C}}{\circ}$ + CaCl₂ + 2 H₂O (2)

Die Nachteile dieses Verfahrens sind offensichtlich. Zum einen sind Hilfschemikalien wie Cl₂ und Ca(OH)₂ nötig, zum anderen wird teures Chlorgas in großen Mengen zu wertlosem CaCl₂ umgesetzt. Außerdem entstehen große Mengen an belasteten Abwässern.

Das Verfahren der Union Carbide Chemicals bedeutete einen enormen Fortschritt gegenüber dem Chlorhydrinverfahren. Durch die Verwendung von Silberkatalysatoren kann man Ethylen direkt zu Ethylenoxid oxidieren, wie in Gleichung (3) gezeigt wird.

$$CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag} \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ O \end{array}$$
 (3)

Es fallen die Nebenprodukte Kohlendioxid und Wasser an, die bei der Weiteroxidation von Ethylen entstehen können. Es bedeutet aber auch einen Fortschritt im allgemeinen Sinne. Denn durch den Einsatz dieses Verfahrens wird die wirtschaftlich günstige Produktion einer der wichtigsten Schlüsselverbindungen der chemischen Industrie ermöglicht. Etwa die Hälfte des produzierten Ethylenoxides wird zu Ethylenglykol hydrolysiert, das als Frostschutzmittel dient. Weiterhin setzt man es als Alkoholkomponente für Polyester, als Edukt für nichtionische oberflächenaktive Substanzen, für Ethanolamine und Glykolether ein.

Von gleicher Bedeutung ist die Produktion von Propylenoxid. Über 50 % der Weltproduktion an Propylenoxid werden für die Herstellung von Polypropylenglykolen verwendet, die als Rohstoffe für Waschmittel und Emulgatoren und für Propoxylierungsprodukte bei der Polyurethanherstellung dienen. Leider ergibt sich das Problem, dass Propylen nicht analog zum Ethylen mit Silberkatalysatoren und Luft oxidiert werden kann. Neben einer geringen Epoxidselektivität (ca. 50 %) erhält man auch die sauerstoffhaltigen C₁-, C₂- und C₃-Körper, so dass eine Trennung der Produkte notwendig wird ^[7].

Deshalb wird Propylenoxid noch zum großen Teil nach dem Chlorhydrinverfahren hergestellt, das bereits oben für Ethylen beschrieben wurde [8].

Für die katalysierte Oxidation von Propen zu Propylenoxid wurde ein anderer Weg entdeckt, bei dem Alkylhydroperoxide als Oxidationsmittel dienen ^[9].

Im so genannten Oxiran-Verfahren wird, wie man den Gleichungen (4) und (5) entnehmen kann, Isobutan von Sauerstoff zu tert.-Butylhydroperoxid oxidiert, das in einer katalysierten Reaktion mit Propylen reagiert. Als Katalysator dient eine molybdänorganische Verbindung.

$$(H_3C)_3C - H + O_2 \longrightarrow (H_3C)_3C - OOH$$
 (4)

$$(H_3C)_3C$$
—OOH + H—C—C—CH₃ $\xrightarrow{\text{Mo-Kat.}}$ $\xrightarrow{\text{H}}$ $\xrightarrow{\text{C}}$ $\xrightarrow{\text{CH}_3}$ + $(H_3C)_3C$ —OH (5)

Das Nebenprodukt tert.-Butanol wird als Antiklopfmittel verwendet.

Das oben beschriebene Beispiel der Oxiran-Synthese zeigt, was zahlreiche Untersuchungen ^[10] ergeben haben: Sowohl Molybdänsalze und Molybdän-Komplexe als auch Vanadium- und Titanverbindungen haben sich als Katalysatoren für Epoxidierungen mit Alkylhydroperoxiden als sehr aktiv erwiesen ^[11].

Dabei zeigen Titan- und Vanadiumverbindungen eine erstaunlich hohe Selektivität bei der Synthese von Oxiranen - im Gegensatz zu Metallen wie Mangan und Kobalt, die eine radikalische Reaktion induzieren und sich bei Epoxidierungen aufgrund eines großen Produktgemisches als untauglich erwiesen haben.

Sheng, M. N.; Zajacek, R. A., "Hydroperoxide Oxidations Catalyzed by Metals", in F. R. Mayo, Ed., *Oxidation of Organic Compounds*, *Vol. 2, Advances in Chemistry Series*, *76*, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 418-431, (1968), Sheldon, R. A., Aspects Homog. Catal., *4*, 3 (1981), Trost, M. K.; Bergmann, R. G., Organometallics, *10*, 1172 (1991)

Stobaugh, R. B.; Calarco, V. A.; Morris, R. A.; Stroud, L. W., Hydrocarbon Proc., 52, 99 (1973)

^[9] Landau, R.; Sullivan, G. A.; Brown, D., Chemtech, 602 (1979)

Sheldon, R.; Kochi, J. K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic compounds", Academic Press, New York (1981)

Aufgrund der genannten Eigenschaften und des großen kommerziellen Interesses an Epoxiden stehen Vanadium-Komplexe im Mittelpunkt von Untersuchungen zu katalysierten Epoxidierungen und werden daher im Folgenden näher untersucht.

1.2 Oxidation von Olefinen mit Vanadium-Komplexen

Die Verwendung von Komplexverbindungen für katalysierte Reaktionen erweist sich aus mehreren Gründen als vorteilhaft. Zum einen können Synthesen, wie bereits beschrieben wurde, oft bei milderen Reaktionsbedingungen mit hohen Ausbeuten und hoher Selektivität durchgeführt werden. Zum anderen reichen oft sehr kleine Mengen dieser Verbindungen, um die Katalyse zu starten.

Da diese Reaktionen in Katalysezyklen ablaufen, ist auch der Verbrauch der eingesetzten Verbindungen relativ gering. Bei den Komplexen handelt es sich Precursorverbindungen, das heißt, dass die verwendeten Komplexverbindungen nur als Vorstufe der tatsächlich katalytisch aktiven Spezies anzusehen sind. Innerhalb eines Katalysezyklus kann sich die Koordinationsgeometrie des Komplexes ändern, da in Übergangszuständen eine Anlagerung von Edukten und Produkten an das Metallzentrum stattfindet und die eigentlich aktive Katalysatorverbindung während dieses Zyklus entsteht. Einige Vanadium-Komplexe zeigen eine hohe Selektivität bei der Epoxidierung von Olefinen. Das ist darauf zurückzuführen, dass beim Einsatz dieser Metalle der Sauerstoff in einem heterolytischen Mechanismus mit der Doppelbindung des Olefins reagiert. Hier werden im Allgemeinen für die katalytisch aktiven Spezies Verbindungen postuliert, die durch Reaktion des Oxidationsmittels mit den Ausgangsverbindungen entstehen und deren Isolation sich oft als problematisch erweist. Die gebildeten Peroxo-Komplexe oder Alkylperoxo-Komplexe sind die katalytisch aktiven Verbindungen, wie in der nachfolgenden Grafik an einem allgemeinen Reaktionsmechanismus gezeigt wird.

Schema 1 Oxidation von Olefinen mit Hilfe von Alkylperoxo-Komplexen

Die Effektivität dieser Komplexe lässt sich erheblich durch die Auswahl der koordinierenden Liganden an der Precursorverbindung beeinflussen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher Komplexe mit unterschiedlichen anionischen und Neutral-Liganden hergestellt und deren katalytische Aktivität in Epoxidierungsreaktionen von Olefinen untersucht werden. Dabei ist von Interesse, ob die Oxidationsreaktionen nach dem in Schema 1 gezeigten allgemeinen Katalysezyklus ablaufen oder ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird.

1.3 Vanadium-Komplexe mit dem Tripod-Liganden Lor

Koordinationsverbindungen von Vanadium sind von den Oxidationsstufen -I bis zur höchsten Oxidationsstufe +V bekannt ^[12]. Metall-Komplexe von Vanadium, Molybdän oder Titan, die als Katalysatoren verwendet werden, liegen in der Regel als Oxometall-Komplexe vor.

Die Komplexe des Vanadylions VO²⁺ wurden sehr intensiv untersucht ^[13]. Das Ion, das eines der stabilsten zweiatomigen Kationen ist, bildet eine große Vielfalt stabiler Komplexe und das Vanadium liegt hier in seiner stabilsten Oxidationsstufe +IV vor. Zu den ersten Vanadyl-

^[12] Nicholls, D., Coord. Chem. Rev., 1, 379 (1966)

^{1.} Selbin, J., Chem. Rev., 65, 153 (1965); 2. Selbin, J., Coord. Chem. Rev., 1, 293 (1966)

Komplexen, die für katalysierte Epoxidierungen von Olefinen mit tert.-Butylhydroperoxid eingesetzt wurden, zählt das Vanadylbisacetylacetonat [V(O)(acac)₂] ^[14].

Vanadyl-Komplexe, bei denen das Vanadium in der Oxidationsstufe +V vorliegt, sind bisher wenig untersucht worden. Zu den Komplexen, die das VO³⁺ enthalten, gehören einige Verbindungen, die man ausgehend vom Oxovanadiumtrichlorid synthetisieren konnte.

Die Vanadylionen, bei denen das Vanadium in den Oxidationsstufen +IV und +V vorliegt, werden durch elektronegative Donoratome koordiniert, wie zum Beispiel F, Cl, und O ^[15].

Aus diesem Grund sollte sich der dreizähnig facial koordinierende Sauerstoff-Ligand $[(C_5H_5)Co(P(O)(OR)_2)_3]^-$, der im Folgenden mit L_{OR}^- abgekürzt wird, für die Darstellung von Vanadyl-Komplexen in der Oxidationsstufe +V anbieten. Den Liganden erhält man durch Umsetzung von Kobaltocen mit Phosphiten (Schema 2), wobei der Bisligand-Kobalt-(II)-Komplex CoL_2 entsteht, der wiederum in Gegenwart von Luftsauerstoff und Natriumcyanid zum Natriumsalz des Liganden NaL_{OR} reagiert $^{[16]}$.

Schema 2 Synthese von NaL_{OR}

Die Verwendung des Liganden L_{OR} bei der Synthese von Oxovanadium-Komplexen erscheint aus mehreren Gründen sinnvoll: Der Ligand weist eine hohe Komplexbildungstendenz auf und bildet mit fast allen Metallen stabile Komplexe, was auf eine hohe

^[14] Indictor, N.; Brill, W. F., J. Org. Chem., **30**, 2074 (1966)

Page, E. M.; Wass, S. A., "Vanadium: Inorganic & Coordination Chemistry", *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, First Edition*, John Wiley & Sons, 1997

^[16] Kläui, W.; Neukomm, H.; Werner, H.; Huttner, G., Chem. Ber., 110, 2283 (1977)

Komplexbildungsentropie zurückzuführen ist ^[17]. Die elektronischen Eigenschaften des Liganden lassen sich in der spektrochemischen Reihe zwischen Wasser und Fluorid einordnen und sind aus diesem Grunde Oxo-Liganden ähnlich. Daher sollte er Metalle in hohen Oxidationsstufen stabilisieren. Beispiele für stabile Oxovanadium-Komplexe dieser Art in der Oxidationsstufe +IV sind bekannt ^{[18], [19]} und belegen diese Vermutung.

Die Koordinationsverbindung $[V(O)(acac)(L_{OMe})]$ wurde als Katalysator bei der Oxidation von 3,5-di-tert.-Butylcatechol angewendet ^[19]. Versuche, $[V(O)(acac)(L_{OMe})]$ als Katalysator bei Epoxidierungen einzusetzen, verliefen weniger erfolgreich ^[20].

Der Ligand ist weiterhin stabil gegen Oxidationsmittel - so kann er unzersetzt in wässriger Schwefelsäure gelöst werden und wird auch nur schwer von Salpetersäure oxidiert.

Die hohe Stabilität des Liganden sollte sich als vorteilhaft bei der Herstellung und Charakterisierung der katalytisch aktiven Zwischenprodukte erweisen.

^[17] Anderegg, G.; Kläui, W., Z. Naturforsch. B, **36**, 949, (1981)

^[18] Kläui, W.; Müller, A.; Eberspach, W.; Boese, R.; Goldberg, I., J. Am. Chem. Soc., *109*, 164 (1987)

Roman, E.; Tapia, F.; Barrera, M.; Garland, M.-T.; Le Marouille, J.-Y.; Giannotti, C., J. Organomet. Chem., 297, C8 (1985)

Schäfer, S., *Diplomarbeit*, Heinrich-Heine-Universität, 1995

1.4 Ziel

Im Rahmen dieser Arbeit werden nun die Synthesen von Oxovanadium(V)-Komplexen besprochen, die von dem Tripod-Liganden L_{OR}^- koordiniert werden. Weiterhin soll deren katalytische Aktivität in Epoxidierungsreaktionen untersucht werden. In diesem Zusammenhang werden die nachfolgenden Punkte untersucht:

- Synthese stabiler Oxovanadium(V)-Komplexe mit anionischen und Neutral-Liganden
- Isolation eines Alkylperoxo-Komplexes als aktive Verbindung im Katalysezyklus
- Überprüfung der katalytischen Aktivität der tripodal koordinierten Verbindungen und Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des gezeigten Katalysezyklus

2. Synthese von Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexen

2.1 Einleitung

Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexe erweisen sich aus zwei Gründen als interessante Precursorverbindungen. Zum einen kann man bei der Epoxidierung von Olefinen mit tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Halogeno-Komplexen erwarten, dass sich in einer einfachen Substitutionsreaktion von tert.-Butylhydroperoxid mit diesen Komplexen unter HX-Abspaltung Alkylperoxo-Komplexe bilden, die dann als Katalysatoren eine Epoxidierung ermöglichen.

Zum anderen gehören Vanadiumionen in der Oxidationsstufe +V zu der Kategorie der "harten Säuren". Da "harte Säuren" bevorzugt mit "harten Basen" Bindungen eingehen, sollte die Stabilität der Halogeno-Komplexe vom Fluoro- über den Chloro- zum Bromo-Komplex abnehmen - genau in dieser Reihenfolge nimmt die Härte der Halogenid-Liganden ab. Daher kann man auch eine unterschiedliche Reaktivität der Halogeno-Komplexe in der Rolle als Katalysatoren erwarten.

Der gerade beschriebene Trend wird durch die Oxovanadiumtrihalogenide V(O)X₃ bestätigt, die in dieser Arbeit als Edukte für die Synthese von Halogeno-Komplexen eingesetzt werden. V(O)F₃, V(O)Cl₃ und V(O)Br₃ sind als extrem hydrolyseempfindliche Verbindungen bekannt. Das Trifluorid ist ein Feststoff und einfacher zu verwenden als das Trichlorid, welches flüssig ist und durch Luftfeuchtigkeit unter Bildung braunen Nebels rasch hydrolysiert wird. Das Tribromid ist besonders instabil und disproportioniert schon bei Raumtemperatur in VOBr₂ und Br₂. Das Triiodid ist in der Literatur gar nicht bekannt ^[21].

Koordinationsverbindungen werden in der Literatur hauptsächlich von $V(O)Cl_3$ beschrieben. Dieses bildet zum Beispiel mit ein- und zweizähnigen O-, N- und S-Liganden Addukte der Zusammensetzung $V(O)Cl_3 \cdot L_n$ (mit n=1 oder 2). So erhält man mit Acetonitril die Verbindung $[V(O)Cl_3(CH_3CN)_2]$ oder mit Dioxan $[V(O)Cl_3(O(CH_2CH_2)_2O)]^{[22]}$. Ebenfalls sind Substitutionsverbindungen bekannt, die zum Beispiel durch Reaktion des $V(O)Cl_3$ mit β-

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. Nr. 48(V), Erg.-Bd. 2/3, 240ff., Verlag Chemie

^[22] Funk, H.; Weiss, W., Z. Anorg. Allg. Chem., **295**, 327 (1958)

Diketonen $^{[23]}$ erhalten werden, wobei exemplarisch $[V(O)(acac)Cl_2]$ genannt werden soll. Charakteristisch für die meisten dieser Chloro-Komplexe ist ihre große Hydrolyseempfindlichkeit.

V(O)Br₃ spielt als Edukt in der Koordinationschemie wegen seiner extremen Empfindlichkeit keine große Rolle. So beschreibt Nicholls ^[24], dass bei der Umsetzung von V(O)Br₃ mit einer Reihe von gebräuchlichen O-, N-, P- und S-Liganden keine Vanadium(V)-bromo-Komplexe entstehen. In allen Fällen tritt eine sofortige Reduktion ein und Komplexe der Zusammensetzung [V(O)Br₂L_x], z. B. [V(O)Br₂(thf)₂] oder [V(O)Br₂(bipy)], werden isoliert. Auch das Oxovanadium(V)-trichlorid reagiert mit einigen Liganden, wie zum Beispiel Pyridin oder aliphatischen Aminen und Thioethern ^[25], zu Oxovanadium(IV)-Verbindungen.

Wenn man auf den Einsatz der gegen Hydrolyse und Reduktion empfindlichen Trihalogenide verzichten möchte, kann man bei der Synthese von Oxovanadium(V)-Komplexen auf die Oxidation niedriger Oxidationsstufen des Vanadiums ausweichen. So konnte Fischer ^[26] durch Umsetzung der Cyclopentadienylverbindung $[(C_5H_5)V(CO)_4]$ mit HX (X = Cl, Br) in Gegenwart von Sauerstoff die Verbindungen $[(C_5H_5)V(O)X_2]$ darstellen.

Ebenfalls durch Oxidation erhält man die Verbindung $[V(O)Cl_2(MeCp)]$, indem man $[VCl_2(MeCp)]$ mit Sauerstoff oxidiert ^[27]. Die analoge Verbindung mit dem Cp^* -Liganden $[V(O)Cl_2(Cp^*)]$ konnte Bottomley ^[28] durch Umsetzung von $[VCl_2(Cp^*)]$ mit NO erreichen.

Die große Stabilität des Tripod-Liganden gegenüber Oxidationsmitteln wurde bereits in der Einleitung erläutert. Durch die Umsetzung des Liganden mit $V(O)X_3$ kann man also in einer einfachen einstufigen Reaktion die gewünschten Komplexe erhalten, wobei die Gefahr einer Redoxreaktion zwischen dem stabilen Liganden und den Oxovanadiumhalogeniden gering ist.

^[23] Fackler, J. P.; Anderson, S.; Jones, J. P.; Kopperl, S. J., Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem., *4*, 49 (1974)

^[24] Nicholls, D.; Seddon, K. R., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2751 (1973)

Baker, K. L.; Edwards, D. A.; Fowles, G. W. A.; Williams, K. G., J. Inorg. Nucl. Chem., *29*, 1881 (1967)

^[26] Fischer, E. O.; Vigoureux, S.; Kuzel, P., Chem. Ber., **93**, 701 (1960)

Morse, D. B.; Hendrickson, D. N.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R., Organometallics, 7, 496 (1988)

Bottomley, F.; Darkwa, J.; Sutin, L.; White, P. S., Organometallics, 5, 2165, (1986)

2.2 Darstellung der Verbindungen $[V(O)F_2(L_{OR})]$ und $[V(O)Cl_2(L_{OR})]$

In einer Substitutionsreaktion der Oxovanadium(V)-halogenide $V(O)X_3$ (mit X = F, Cl) mit dem Natriumsalz der Liganden L_{OR}^- (mit R = Me, Et) erhält man, wie Schema 3 zeigt, die Halogeno-Komplexe **1a-d** der Zusammensetzung $[V(O)X_2(L_{OR})]$.

Schema 3 Darstellung der Komplexe $[V(O)X_2(L_{OR})]$

Die Fluoro-Komplexe **1a** und **1c** stellt man dar, indem zu einer Suspension des Oxovanadiumtrifluorids in Acetonitril eine Lösung des jeweiligen Liganden im gleichen Lösungsmittel gegeben wird. Es entstehen tiefrote Lösungen, die durch ausgefallenes Natriumfluorid getrübt werden. Nach Abfiltrieren des Niederschlages kann man aus einem Gemisch aus Acetonitril und Diethylether umkristallisieren.

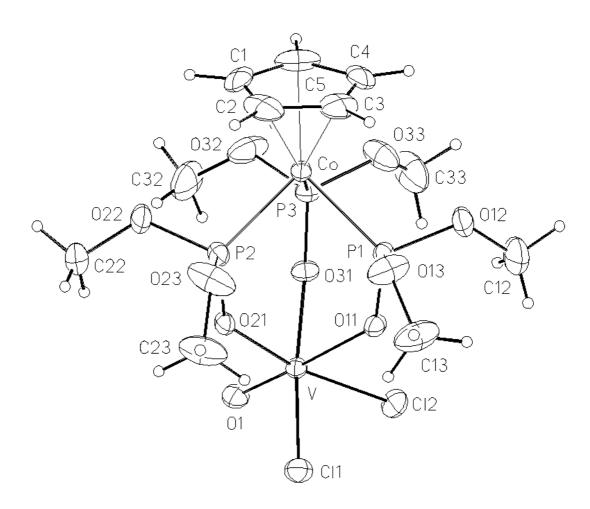
Die Chloro-Komplexe **1b** und **1d** erhält man durch Zutropfen einer Lösung der Liganden in Dichlormethan zu einer Lösung von Oxovanadiumtrichlorid in Dichlormethan. Die ursprünglich hellrote Lösung von V(O)Cl₃ in Dichlormethan nimmt bei der Zugabe des Liganden sofort eine intensive rot-braune Färbung an. Nach Filtration der Lösung kann aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether umkristallisiert werden.

Die Komplexe sind sehr gut in Dichlormethan, Chloroform und Acetonitril löslich, wogegen sie in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan unlöslich sind. Mit Alkoholen tritt bei allen Komplexen eine Alkoholyse ein, die in Kapitel 3 diskutiert wird. In Wasser gehen die Komplexe 1a und 1b in Lösung, werden aber hydrolysiert.

Bemerkenswert ist die Stabilität der Verbindungen **1a-d.** Im Gegensatz zu den meisten anderen Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexen, bei denen im Allgemeinen sehr schnell Zersetzungsreaktionen durch Luftfeuchtigkeit zu beobachten sind, kann man **1a-d** problemlos mehrere Wochen lagern, ohne eine merkliche Zersetzung zu beobachten.

2.3 Kristallstruktur von $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$

Von der oben beschriebenen Verbindung $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ (1b) wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (siehe Abbildung 1).



 $\textbf{Abbildung 1} \quad \text{Kristallstruktur von } [V(O)Cl_2(L_{OMe})]$

Wesentliche Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 1 und die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung im experimentellen Teil aufgeführt.

Durch diffusionskontrollierte Kristallisation aus einer Lösung von **1b** in Dichlormethan und Hexan erhält man geeignete Kristalle. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit a=9.633(3) Å, b=15.014(5) Å und c=15.369(5) Å, $\beta=100.12(2)^\circ$. Der Vanadium-Koordinationspolyeder wird aus vier Sauerstoffatomen und zwei Chloratomen gebildet. Die Koordination am V-Atom ist mit Winkeln von 83.6(1) bis 96.3(1) bzw. 168.3(1) bis $177.5(1)^\circ$ verzerrt oktaedrisch. Durch den sehr kurzen Abstand V-O1 von 1.604(3) Å ist die diametral gegenüber liegende Bindung V-O11 mit 2.172(2) Å signifikant länger als die entsprechenden anderen beiden Abstände V-O. Das Co-Atom ist trigonal pyramidal koordiniert, die Winkel P-Co-P liegen im Bereich von 88.91(4) bis $91.57(4)^\circ$. Die Abstände vom Co-Atom zu den C-Atomen des Cyclopentadienyl-Ringes weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Die Bindungslängen des Vanadylsauerstoffatoms mit 1.600(3) Å und die der Chloratome mit 2.262(2) Å und 2.263(2) Å sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungen von $[V(O)Cl_2(Cp^*)]^{[28]}$ und $[V(O)Cl_2(O^{-1}Bu)(pypzCH_2COOEt)^{[29]}$ (mit pypz=2-(2-pyridyl)pyrazin).

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen in [V(O)Cl₂(L_{OMe})]/Å

| Co-C1 | 2.061(4) |
|----------|------------|
| Co-C2 | 2.064(4) |
| Co-C3 | 2.067(4) |
| Co-C4 | 2.059(4) |
| Co-C5 | 2.059(4) |
| Co-P1 | 2.1634(9) |
| Co-P2 | 2.1465(9) |
| Co-P3 | 2.1478(10) |
| V-O1 | 1.604(3) |
| V-O11 | 2.172(2) |
| V-O21 | 1.954(2) |
| V-O31 | 1.941(2) |
| V-Cl1 | 2.2635(10) |
| V-C12 | 2.2625(10) |
| P1-O11 | 1.504(2) |
| P2-O21 | 1.530(2) |
| P3-31 | 1.530(2) |
| P2-Co-P3 | 91.57(4) |

^[29]

| P2 – Co – P1 | 88.91(4) |
|--------------|------------|
| P3-Co-P1 | 89.86(4) |
| O1-V-O31 | 95.01(12) |
| O1-V-O21 | 94.20(12) |
| O31-V-O21 | 86.04(10) |
| O1-V-O11 | 177.51(11) |
| O31-V-O11 | 83.58(10) |
| O21-V-O11 | 83.66(10) |
| O1-V-C12 | 95.87(10) |
| O31-V-C12 | 88.69(8) |
| O21-V-C12 | 169.00(8) |
| O11-V-C12 | 86.16(7) |
| O1-V-C11 | 96.30(10) |
| O31-V-C11 | 168.31(8) |
| O21-V-C11 | 90.19(8) |
| O11-V-C11 | 85.01(7) |
| C12-V-C11 | 93.07(4) |
| O11–P1–Co | 117.27(9) |
| O21–P2–Co | 118.14(9) |
| O31–P3–Co | 118.28(10) |
| P1-O11-V | 134.02(13) |
| P2-O21-V | 137.21(14) |
| P2-O31-V | 137.50(15) |

2.4 Lässt sich ein Bromo-Komplex der Zusammensetzung $[V(O)Br_2(L_{OMe})]$ isolieren?

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, dass bei den Umsetzungen von $V(O)F_3$ und $V(O)Cl_3$ mit den Tripod-Liganden L_{OR}^- durch einfache Reaktionen die stabilen Produkte **1a-1d** entstanden sind, stellt sich nun die Frage, ob man auch den Bromo-Komplex $[V(O)Br_2(L_{OMe})]$ synthetisieren kann und welche Eigenschaften diese Verbindung dann aufweist. Auf die extreme Hydrolyseempfindlichkeit des $V(O)Br_3$ und von Oxovanadium(V)-bromo-Komplexen sowie auf die Tendenz zu disproportionieren wurde bereits schon hingewiesen. Daher erweist sich das $V(O)Br_3$ im Gegensatz zum $V(O)F_3$ und $V(O)Cl_3$ als ungeeignetes Edukt für die Synthese des gewünschten Bromo-Komplexes.

Als Alternative zur direkten Umsetzung des Liganden mit $V(O)Br_3$ wird daher ein von Fischer beschriebener Syntheseweg übernommen ^[26]. Fischer konnte zum einen die Verbindung $[V(O)Br_2(Cp)]$ durch Umsetzung von $[V(CO)_4(Cp)]$ mit HBr und O_2 erreichen.

Zum anderen konnte er die gleiche Verbindung durch die Bromierung des Cyclopentadienyl-Komplexes [(C₅H₅)V(O)Cl₂] erhalten.

Abbildung 2 Synthese von $[(C_5H_5)V(O)Br_2]$

Hierbei wird Brom im deutlichen Überschuss eingesetzt. Durch die Lösung wird ständig Stickstoff geleitet, um das bei der Reaktion frei gesetzte Chlor aus der Lösung zu treiben und somit das Gleichgewicht auf die Seite des Produktes zu verschieben.

Analog zu der beschriebenen Bromierung wird jeweils einer der Komplexe 1a und 1b in Dichlormethan gelöst und mit einem 40-fachen Überschuss an Brom versetzt. Bei der Aufarbeitung erhält man ein schwarz-braunes, extrem hydrolyseempfindliches Produkt 1e, das sehr gut in Nitromethan löslich ist, sich in anderen Lösungsmitteln aber als schwer löslich erweist. In Lösung gebracht setzt schon noch kurzer Zeit eine Zersetzung ein. Im trockenen Zustand ist es unter Schutzgasatmosphäre nur begrenzt haltbar.

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei 5.6 ppm ein Singulett für den Cp-Ring, der einen Tieffeldshift im Vergleich zu den Komplexen **1a-d** aufweist. Diesen Tieffeldshift beobachtet man in der Regel bei kationischen Komplexen mit dem L_{OR}-Liganden. Bei 4.3 ppm erkennt man die Überlagerung von zwei virtuellen Tripletts und bei 3.7 ppm liegt ein Dublett vor. Diese Aufspaltung ist charakteristisch, wenn nur noch zwei Methylgruppen des Liganden isochron sind und eine Verbindung mit C_s-Symmetrie entstanden ist ^[30]. Ähnliche Signallagen und damit ebenfalls C_s-Symmetrie wird für die Chloro- und Fluoro-Komplexe **1a-d** gefunden. Diese Symmetrie ist somit natürlich auch für den gewünschten Bromo-Komplex zu erwarten. Das ³¹P{¹H}-Spektrum zeigt ein Dublett bei 136 ppm und ein Triplett bei 123 ppm. Die Aufspaltung in ein Dublett und ein Triplett, wie man sie auch bei den übrigen Verbindungen

^[30]

1a-d findet, ist bei tripodal koordinierten Verbindungen mit den Liganden L_{OR}^- ein weiterer Hinweis auf eine vorhandene C_s -Symmetrie.

Die Daten der CHN-Analyse lassen ebenfalls auf eine Verbindung der Zusammensetzung $V(O)Br_2L_{OMe}$ schließen.

| | experimentell | berechnet |
|-----|---------------|-----------|
| % H | 3,42 | 3,42 |
| % C | 19,39 | 19,49 |

Tabelle 2 CHN-Analyse von V(O)Br₂L_{OMe}

Allerdings konnte der Einsatz weiterer analytischer Methoden nicht bestätigen, dass eine Verbindung der angesprochenen Zusammensetzung entstanden ist.

Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt einen Molekülpeak bei M/z = 970 g/mol. Dies entspricht dem Fragment [V(O)(L_{OMe})₂]⁺. Die Masse des korrespondierenden Anions kann ebenfalls mit M/z = 387 g/mol bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der bedeutet Ergebnisse aus der Elementaranalyse dies. dass die Verbindung $[V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$ (1e) bei der Bromierung von 1a und 1b entsteht. In Kapitel 3 wird später gezeigt, dass der Komplex [V(O)(L_{OMe})₂]+ auch bei der Umsetzung der Halogeno-Komplexe mit Lewis-Säuren eine Rolle spielt. In diesem Zusammenhang werden dann detaillierte Erkenntnisse zur Struktur dieser Verbindung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie beschrieben.

Das Tetrabromooxovanadatanion [V(O)Br₄] wurde erstmalig durch die Umsetzung von Oxovanadiumtribromid mit Tetraphenylphosphoniumbromid synthetisiert, wie in Gleichung (6) wiedergegeben ist [31].

$$[PPh_4]Br + V(O)Br_3 \longrightarrow PPh_4[V(O)Br_4]$$
 (6)

^[31] Müller, U.; Shihada, A.- F.; Dehnicke, K., Z. Naturforsch., *37 B*, 699 (1982)

Anionen der Zusammensetzung $[V(O)X_4]^-$ sind relativ selten. Vollständig charakterisiert wurden das Tetrachloro- $^{[32]}$ und das Tetrabromooxovanadat. Das $[V(O)F_4]^-$ -Anion konnte bislang nicht isoliert und nur in situ erzeugt werden $^{[33], [34], [35]}$.

Die chemischen Verschiebungen im 51 V-NMR-Spektrum von $[V(O)Cl_4]^-$ und $[V(O)F_4]^ [^{35]}$ sind bekannt, während die des $[V(O)Br_4]^-$ -Anions noch nicht bestimmt wurde. Eine 51 V-NMR-Messung der postulierten Verbindung $[V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$ könnte über die chemische Verschiebung dieses Anions nähere Informationen bringen. Das nächste Unterkapitel zeigt, dass Vorhersagen zur chemischen Verschiebung des $[V(O)Br_4]^-$ -Anions durch Vergleich mit anderen Oxovanadium(V)-Komplexen möglich sind.

2.4.1 Exkurs in die ⁵¹V-NMR-Spektroskopie von 1a, 1d und 1e

Die NMR-Spektroskopie erweist sich als ausgezeichnetes Hilfsmittel bei der Identifikation von Vanadium(V)-Komplexen. Vanadium in der Oxidationsstufe +V ist diamagnetisch.

Das 51 V-Isotop hat eine natürliche Häufigkeit von 99,76 % und weist eine hohe relative Empfindlichkeit (0,38 bezogen auf 1 H = 1 bei konstantem Feld und gleicher Kernzahl) auf. Mit einem Kernspin von I = 7/2 besitzt das 51 V-Iostop ein relativ geringes Quadrupolmoment (-0,05*10⁻²⁸ m²), so dass hinreichend scharfe Signale mit einem vernünftigen Signal-Rausch-Verhältnis gemessen werden können. Der Bereich der chemischen Verschiebungen umfasst 3500 ppm $^{[36]}$.

Allerdings weist Vanadium in der Oxidationsstufe +V wie einige andere Übergangsmetall-Komplexe mit der Elektronenkonfiguration d⁰ eine Besonderheit auf. In der Regel beobachtet man eine Abnahme der Abschirmung des Metallzentrums mit steigender Elektronegativität der Liganden. Ein umgekehrtes Verhalten zeigen Metalle mit der Elektronenkonfiguration d⁰. Das bedeutet, dass die Abschirmung mit zunehmender Elektronegativität der Liganden

Beindorf, G.; Strähle, J.; Liebelt, W.; Dehnicke, K., Z. Naturforsch., 35 B, 522 (1980)

^[33] Priebsch, W.; Rehder, D., Inorg. Chem., 24, 3058 (1985)

^[34] Hibbert, R. C., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 317 (1985)

^[35] Gillespie, R. J.; Rao, U. R. K., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 422, (1983)

^[36] Weidemann, C.; Rehder, D., Inorg. Chim. Act., *120*, 15-20 (1986)

ansteigt. Dieser Effekt kann bei einigen Metallen nachgewiesen werden, zum Beispiel bei $\mathrm{Ti}^{\mathrm{IV}}$, $\mathrm{Mo}^{\mathrm{VI}\,[38]}$ und natürlich Vanadium $^{[39]}$.

Deutlich wird dies am Beispiel verschiedener Oxovanadiumhalogeno-Anionen [33] in Tabelle 3.

| Verbindung | Chemische Verschiebung (δ/ppm) |
|--------------------------------------|--------------------------------|
| $[V(O)F_4]^-$ | - 797 |
| [V(O)ClF ₃] | - 641 |
| [V(O)Cl ₃ F] ⁻ | - 209 |
| [V(O)Cl ₄] | + 43 |

Tabelle 3 Chemische Verschiebungen von $[V(O)X_4]$

Für das Tetrabromooxovanadatanion muss man folglich ein Signal erwarten, das sehr stark Tieffeld verschoben ist.

Die ⁵¹V-NMR-Spektren von **1a** und **1b** werden in Dichlormethan bei Raumtemperatur vermessen. Für Verbindung **1a** beobachtet man ein Signal bei -230 ppm und für **1b** ein Signal bei -723 ppm. Berücksichtigt man, dass der Tripod-Ligand vergleichbare elektronische Eigenschaften zum Fluoridion aufweist, lassen sich diese Verschiebungen mit anderen Verbindungen der Zusammensetzung V(O)X₃ vergleichen und in die Reihe einfügen ^[34].

Hao, N.; Sayer, B. G.; Dénès, G.; Bickley, D. G.; Detellier, C.; McGlinchey, M. J., J. Mag. Reson., 50, 50 (1982)

Gheller, S. F.; Gazzana, P. A.; Masters, A. F.; Brownlee, R. T. C.; O'Conner, M. J.; Wedd, A. G., Inorg.

Chim. Acta, 54, L131 (1981)

^[39] Rehder, D., Z. Naturforsch., **32 B**, 771 (1977)

Für eine zunehmende Abschirmung mit steigender Elektronegativität sollte man also für die hypothetische Verbindung $[V(O)Br_2L_{OMe}]$ ein Signal beobachten können, das gegenüber den Signallagen von **1a** und **1b** deutlich Tieffeld verschoben ist, wie dies zum Beispiel beim $V(O)Br_3$ beobachtet wird.

Tatsächlich findet man im ⁵¹V-NMR-Spektrum zwei Signale. Ein Signal bei -647 ppm und eins bei +200 ppm. Das erst genannte Signal mit einer Verschiebung von -647 ppm lässt sich dem Kation [V(O)(L_{OMe})₂]⁺ zuordnen. Verbindungen der Art [V(O)(L_{OMe})₂]Z (Z = ClO₄, BF₄, Sb₂Cl₁₁, triflat) werden in Kapitel 4 vorgestellt. Auch hier findet man die genannte chemische Verschiebung von -647 ppm für das Kation [V(O)(L_{OMe})₂]⁺. Wie erwartet findet man auch ein Tieffeld verschobenes Signal bei +200 ppm. Allerdings lässt die extreme Halbwertsbreite der Verbindung darauf schließen, dass hier eine paramagnetische Komponente vorliegt. Diese Beobachtung lässt sich mit dem Einsatz des Lösungsmittels Nitromethan in Einklang bringen.

Auf die Eigenschaften des V(O)Br₃ wurde hingewiesen und es wurde beschrieben, dass V(O)Br₃ in den meisten Komplexbildungsreaktionen eine Redoxreaktion eingeht. Nicholls ^[12] konnte zeigen, dass V(O)Br₃ von Nitromethan reduziert wird. Geht man davon aus, dass das Tetrabromooxovanadatanion folgende Gleichgewichtsreaktion eingeht,

$$[V(O)Br_4]^{-} \qquad \qquad [V(O)Br_3] + Br^{-} \qquad (7)$$

kann man folgern, dass hier ebenfalls eine Reduktion durch das Nitromethan stattgefunden hat.

Da die ionische Verbindung $[V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$ entstanden ist, wird dadurch auch der Tieffeldshift des Cp-Signals im 1H -NMR erklärt, der bei der neutralen Verbindung $[V(O)Br_2L_{OMe}]$ ungewöhnlich gewesen wäre. In Kapitel 4 (S. 37) wird das Koordinationsverhalten des Komplexes $[V(O)(L_{OMe})_2]^+$ detaillierter besprochen.

3. Solvolyse der Komplexe [V(O)X₂(L_{OR})]

3.1 Einleitung

Die Synthese von Oxovanadium(V)-alkoxo-Komplexen ist gut untersucht worden. Diese Verbindungen erhält man oft durch einfache Umsetzungen von V(O)Cl₃ oder auch V(O)F₃ mit den entsprechenden Alkoholen oder durch Substitutionsreaktionen an Halogeno-Komplexen. Dabei findet man Verbindungen aller drei Substitutionsstufen, d.h. mit einem, zwei oder auch drei Alkoxy-Liganden. Zur Palette der eingesetzten Alkohole gehören zum Beispiel Methanol, Isopropanol, tert.-Butylalkohol und Cyclohexanol [40], [41].

Auch eine Reihe von Verbindungen, die man durch Reaktion von V(O)Cl₃ mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen, wie Norborneol, 2-Adamantol und Borneol synthetisieren konnte ^[42], ist bekannt und zeichnet sich gegenüber vielen anderen Verbindungen durch eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse als auch Redoxreaktionen aus.

Einfache Oxovanadium(V)-alkoxychloro-Komplexe zeigen Lewis-Säureeigenschaften und deutliche Tendenzen zu assoziieren. Sie finden vielfach aufgrund dieser Eigenschaften als Katalysatoren Einsatz in der präparativen organischen Chemie. Verbindungen wie [V(O)Cl₂(OEt)] werden als Katalysatoren in der Oxidation von Carbonylverbindungen, der oxidativen Desilylierung oder bei Ringöffnungsreaktionen verwendet [43].

Aus der Gruppe der Oxovanadium(V)-alkoxyhalogeno-Komplexe sind nur einige Beispiele strukturell untersucht worden. Eine Sonderstellung nehmen hier Verbindungen ein, die man durch Reaktion mit Diolen erhält, wobei diese hier als zweizähnige Liganden vorliegen. Durch Reaktion von $V(O)Cl_3$ mit Glykol synthetisierte man den ersten tetraedrisch koordinierten zweikernigen Oxovanadium(V)-alkoxy-Komplex [44].

^[40] Rehder, D., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **30**, 148 (1991)

^{1.}Mittal, R. K.; Mehrotra, R. C., Z. Anorg. Allg. Chem., 327, 331 (1964); 2. Priebsch, W.; Rheder, D., Inorg. Chem., 29, 3019 (1990), 3. Prandtl, W.; Hess, L., Z. Anorg. Chem., 32, 103 (1913)

^{4.} Lachowicz, A.; Hobold, W.; Thiele, K.- H., Z. Anorg. Allg. Chem., 418, 65 (1975)

^[42] Crans, D. C.; Chen, H.; Felty, R. A., J. Am. Chem. Soc., *114*, 4543 (1992)

^[43] Hirao, T., Chem. Rev., **97**, 2707 (1997)

^[44] Crans, D. C.; Felty, R. A.; Anderson, O. P.; Miller, M. M., Inorg. Chem., *32*, 247 (1993)

Die Umsetzung von $V(O)Cl_3$ mit Propandiol führt zu Bildung von vierkernigen Vanadiumverbindungen $^{[45]}$.

In einem engen thematischen Zusammenhang zu den bereits besprochenen und noch zu diskutierenden Verbindungen steht eine Reihe von Verbindungen aus der Gruppe der Oxovanadium(V)-chloroalkoxy-Komplexe.

Im Mittelpunkt der Arbeit von Thiel et al. ^[29] stand, welcher Katalysemechanismus von Vanadiumkatalysatoren in der Gegenwart von Peroxiden durchlaufen wird.

Hierzu wurde V(O)Cl₃ mit einem zweizähnigen Pyrazolylpyridin-Liganden in Gegenwart von tert.-Butylhydroperoxid umgesetzt. Als Resultat dieser Reaktion entsteht nicht der gewünschte Alkylperoxo-Komplex, sondern ein oktaedrisch koordinierter Oxovanadium(V)-bischlorobutoxy-Komplex. Auf diese Reaktion wird im weiteren Verlauf näher eingegangen.

Verbindungen der Zusammensetzung [V(O)(OR)₂L] und [V(O)Cl(OR)L] ^[46] sollen als Beispiel für tripodal koordinierte Oxovanadium(V)-alkoxy-Komplexe genannt werden. L steht hier stellvertretend für den Hydridotrispyrazolylborat-Liganden. Die Verbindungen konnten durch Reaktion von Bisalkoxychlorooxovanadat-Verbindungen mit dem Kaliumsalz des Liganden erhalten werden. Dabei spielt für die Entstehung des Bisalkoxy- oder des Monochloralkoxy-Komplexes die Struktur des Trispyrazolyborat-Liganden und die Größe der Alkoxy-Gruppen eine Rolle.

Die meisten Alkoxy-Komplexe zeigen eine außerordentliche Hydrolyseempfindlichkeit. Viele dieser Verbindungen zersetzen sich beim Kontakt mit Luftfeuchtigkeit. Für einige der gerade genannten Chloroalkoxy-Komplexe wurden Hydrolysereaktionen mit definierten Produkten durchgeführt.

Zu den Hydrolyseprodukten gehören Hydroxy-Komplexe, bei denen eine Substitution des Halogenid-Liganden durch den Hydroxy-Liganden stattgefunden hat. Der Einsatz von Wasser im Überschuss führt aber auch zur Bildung mehrkerniger Koordinationsverbindungen, bei

^[45] Crans, D.; Marshman, R. W.; Gottlieb, M. S.; Anderson, O. P.; Miller, M. M., Inorg. Chem., *31*, 4939 (1992)

^[46] Carrano, C. J.; Mohan, M.; Holmes, S. M.; del la Rosa, R.; Butler, A.; Charnock, J. M.; Garner, C. D., Inorg. Chem., *33*, 646 (1994)

denen die Vanadiumatome über Sauerstoffbrücken verbunden sind, wie z. B. bei der Hydrolyse des oben genannten Hydridotrispyrazolylborat-Komplexes.

3.2 Synthese von Alkoxy-Komplexen

Viele der oben genannten Alkoxy-Komplexe entstehen durch Reaktion von $V(O)Cl_3$ mit Alkoholen. Analog zu diesen Umsetzungen werden Komplexe der Zusammensetzung $[V(O)X(OR)(L_{OR})]$ durch direkte Reaktion der Komplexe **1a-d** mit den entsprechenden Alkoholen dargestellt.

2a-h

$$R = Me, R' = Me, X = F (2a)$$
 $R = Me, R' = Et, X = Cl (2e)$ $R = Me, R' = Et, X = F (2b)$ $R = Me, R' = Ph, X = Cl (2f)$ $R = Me, R' = iPr, X = F (2c)$ $R = Et, R' = Et, X = Cl (2g)$ $R = Me, R' = Ph, X = F (2d)$ $R = Et, R' = iPr, X = Cl (2h)$

Die Verbindungen lassen sich sowohl mit dem Liganden L_{OMe}^- als auch mit L_{OEt}^- herstellen. Die Aufspaltungsmuster in den 1 H-NMR-Spektren sind für die Alkoxysignale gleich und unabhängig von der Substitution des Tripod-Liganden und der Art des Halogenid-Liganden und variieren nur geringfügig in der chemischen Verschiebung.

Es werden daher beispielhaft die in Schema 4 angegebenen Verbindungen charakterisiert.

Dazu werden die Komplexe 1a, 1b und 1d in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss des entsprechenden Alkohols versetzt. Man beobachtet schon nach kurzer Zeit eine minimale Farbänderung. Die vorher rot-braunen Lösungen der Komplexe 1b und 1d zeigen sofort nach Zugabe des Alkohols eine gelb-braune Färbung und bei dem Komplex 1a findet eine Farbänderung von Dunkelrot nach Orange-rot statt. Die reinen Produkte erhält man nach dem Abkondensieren des Lösungsmittelgemisches durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan. Eine außergewöhnliche Farbvertiefung beobachtet man bei der Zugabe von Phenol zu den Komplexen 1a und 1b. Bei der Zugabe des Phenols findet ein sofortiger Farbumschlag nach Dunkelblau statt. Ähnliche Farbvertiefungen sind in der Literatur bei der Umsetzung von V(O)Cl₃ mit Phenolen bekannt ^[21]. So konnte Funke bei der Reaktion des gelben Oxovanadiumtrichlorids mit Alkoholen meist gelbe oder rot-gelbe Produkte isolieren, wobei er bei der Zugabe von Phenolen schwarze bis rotschwarze Produkte erhielt. Eine vollständige Substitution beider Halogenatome in den genannten Komplexen wurde nicht erzielt. Wie bereits oben angegeben, wurde ein Überschuss der jeweiligen Alkohole eingesetzt. Die Integration der Signale in den ¹H-NMR-Spektren sowie die Auswertung der Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung und die Ergebnisse der CHN-Analyse belegen, dass jeweils nur ein Halogenatom substituiert wird und die Produkte die allgemeine Zusammensetzung [V(O)X(OR)(L_{OR})] aufweisen. Bei der Kristallisation von 2f-h gelang es, Kristalle zu erhalten. Die übrigen Verbindungen fielen nach der Kristallisation nur als Pulver an, in denen immer noch zum Teil geringe Mengen Verunreinigungen enthalten waren. Für die Charakterisierung dieser Substanzen ist dies allerdings unerheblich. Mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie können die Produkte eindeutig identifiziert werden.

In den 1 H-NMR-Spektren der Verbindungen **2a-h** findet man einen auffälligen Tieffeldshift der Protonensignale am α -Kohlenstoffatom gegenüber den Signalen des reinen Alkohols, wie am Beispiel der Verbindung [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] in Abbildung 3 gezeigt wird. Für die CH₂-Gruppe im reinen Ethanol findet man ein Triplett mit der chemischen Verschiebung bei 3.55 ppm. Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, sind die Signale für die CH₂-Gruppe in [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] um ca. 3 ppm Tieffeld verschoben.

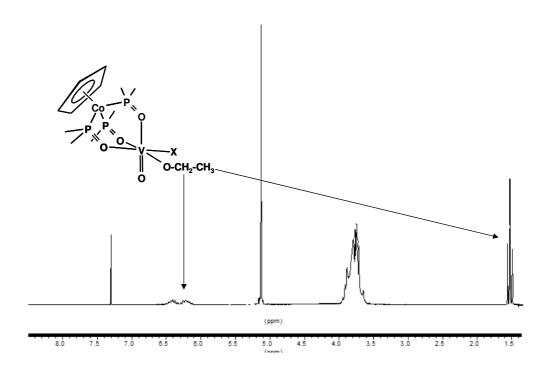


Abbildung 3 ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung [V(O)F(OEt)(L_{OMe})]

Dieser Tieffeldshift ist auch bei anderen Oxovanadium(V)-alkoxy-Verbindungen bekannt. Von Lachowics $^{[41]}$ wurden 1 H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Trialkylorthovanadaten durchgeführt, für die eine Reihe von Resonanzstrukturen diskutiert wurde, mit deren Hilfe sich der Tieffeldshift erklären lässt. Diese Resonanzstrukturen werden in Abbildung 4 beispielhaft für die Verbindungen $[V(O)X(OR)(L_{OR})]$ gezeigt.

Abbildung 4 Resonanzstrukturen für die Oxovanadium(V)-alkoxy-Verbindungen

In den Resonanzstrukturen ist eine partielle Ladungsverschiebung zum Vanadylsauerstoff dargestellt. Dadurch findet eine Positivierung des Alkoxidsauerstoffs und zugleich eine Entschirmung der Protonen am α -C-Atom statt. Diese Entschirmung führt zu einer Verschiebung der Signale im 1 H-NMR-Spektrum. Betrachtet man die Kristallstrukturdaten der zuvor erwähnten Hydridotrispyrazolylborat-Verbindung [{HB(pz)₃}V(O)Cl(OiPr)], findet man Bestätigung für diese Hypothese. Die Verschiebungen der Protonen am α -C-Atom entsprechen in etwa den Verschiebungen der Verbindungen **2a-h.** Die Strukturdaten dieser Verbindung zeigen deutlich, dass die Bindung V-OR mit 1.719(4) Å nur 0.1 Å länger ist als die Vanadyldoppelbindung, was auf den Charakter einer Mehrfachbindung schließen lässt.

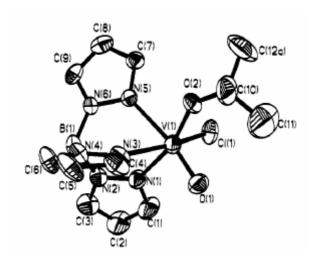


Abbildung 5 Struktur von [{HB(pz)₃}V(O)Cl(OiPr)]

3.3 Hydrolyse

Von den bisher beschriebenen Komplexen lassen sich die Verbindungen, die von dem Liganden L_{OMe} koordiniert werden, in Wasser lösen. Dies trifft also sowohl für die Komplexe **1a** und **1b** als auch für die Oxovanadium(V)-alkoxyfluoro-Komplexe **2a-c** zu.

In Anbetracht der Tatsache, dass die Komplexe **1a-d** rasche Alkoholysereaktionen eingehen und dass Hydrolysereaktionen bei den meisten Alkoxy-Komplexen beobachtet werden, sollte man in wässrigen Lösungen dementsprechend eine Hydrolyse der tripodal koordinierten Verbindungen erwarten.

Definierte Verbindungen entstehen allerdings nur aus der Hydrolyse der Verbindungen 1a und 2a-c. Die analogen Chloro-Komplexe lassen sich zwar gut in Wasser lösen, zeigen aber nach kurzer Zeit deutliche Zersetzungserscheinungen und Reduktion zu einem paramagnetischen Komplexgemisch, das trotz näherer Untersuchungen nicht näher identifiziert werden konnte.

Die Verbindungen **1a** und **2a-c** lösen sich hingegen mit orange-gelber Farbe in Wasser. Nach dem Abkondensieren bleiben jeweils rostrote Feststoffe zurück. Diese lassen sich wie die Edukt-Komplexe gut in Acetonitril lösen und zeigen eine etwas schlechtere Löslichkeit in Aceton, Dichlormethan und Chloroform. In unpolareren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Hexan sind diese Verbindungen unlöslich.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Hydrolyseprodukte zeigt, dass sowohl bei der Hydrolyse der Verbindung **1a** als auch bei **2a-c** das gleiche Produkt resultiert. Die ¹H-NMR-Spektroskopie belegt, dass bei den Alkoxy-Komplexen **2a-c** die Signale für die Alkoxy-Liganden nach der Hydrolyse fehlen, so dass eine Substitution dieser Gruppe stattfindet. Weiter beobachtet man ein Multiplett für die Methylgruppen des Liganden und im ³¹P{¹H}-NMR breite Signale, die eine genaue Zuordnung erschweren.

Das FAB-Massenspektrum zeigt als Basispeak und Molpeak ein Signal mit M/z = 518 g/mol. Dies entspricht dem Fragment $[V(O)(L_{OMe})]^+$ und wird in allen Massenspektren der bereits synthetisierten Verbindungen beobachtet. Nimmt man an, dass die Hydrolyse ähnlich verläuft wie die im vorherigen Kapitel beschriebenen Alkoholyse, kann man das Produkt $[[V(O)F(OH)(L_{OMe})]$ erwarten. Dabei würde dann im Fall der Alkoxy-Komplexe der Alkoxy-Ligand und bei den Fluoro-Komplexen ein Fluorid-Ligand durch einen Hydroxy-Liganden substituiert.

3.3.1 Umsetzung des Hydrolyseproduktes mit Trimethylchlorsilan

Aus den gerade geschilderten Gründen erweist sich die Charakterisierung des Hydrolyseproduktes als schwierig. Durch eine Umsetzung mit Trimethylchlorsilan sollte eine Veresterung der postulierten Verbindung [V(O)F(OH)(L_{OMe})] erreicht werden. Als Ziel der Synthese soll als Endprodukt die Verbindung [V(O)F(O-Si(CH₃)₃)(L_{OMe})] entstehen, die gegebenenfalls ähnliche Eigenschaften wie die Komplexe **2a-g** aufweist und die sich problemlos isolieren lässt. Für das Hydrolyseprodukt ist außer den Ligandensignalen kein weiteres Signal im ¹H-NMR-Spektrum erkennbar. Eine einfache Veresterung der Hydroxy-Gruppe könnte im ¹H-NMR-Spektrum als "Sonde" dienen und würde einen indirekten Beweis für die Existenz des Hydroxy-Komplexes liefern.

Das Produkt aus der Hydrolyse der Verbindung **2b** wird daher in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss an Trimethylchlorsilan versetzt, worauf eine sofortige Rotfärbung der Lösung zu beobachten ist. Das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylchlorsilan werden abkondensiert und der rot-braune Feststoff aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert.

Für das erwartete Produkt sollte im ¹-H-NMR-Spektrum das Signal der Trimethylsilan-Gruppe auftreten. Das ¹H-NMR-Spektrum der isolierten Substanz zeigt allerdings wieder nur die Ligandsignale.

Die Ergebnisse der restlichen Analysemethoden bestätigten, dass keine Veresterung stattgefunden hat, sondern dass der Komplex $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ entstanden ist.

Wie man bereits bei der Alkoholyse des Fluoro-Komplexes **1a** gesehen hat, kann man ein Fluoratom einfach substituieren. In einer Reaktion der Verbindungen **1a** und **1c** mit (CH₃)₃SiCl sollten also wie bei der gerade beschriebenen Umsetzung Fluorid-Liganden substituiert werden.

Diese Vermutung wird bestätigt, wenn man zu einer Lösung der Fluoro-Komplexe 1a und 1c ebenfalls einen Überschuss an Trimethylchlorsilan gibt. Auch hier beobachtet man eine sofortige Rotfärbung der Lösung. Die Aufarbeitung erfolgt analog der bereits oben beschriebenen Prozedur. Die Analyse der Produkte bestätigt, dass bei der Reaktion die analogen Chloro-Verbindungen 1b und 1d entstanden sind.

3.3.2 Protolyse von $[V(O)F(OH)(L_{OMe})]$

In den vorangegangenen Kapiteln wurde deutlich, dass man einzelne Halogeno-Liganden durch andere anionische Liganden substituieren kann. Bei der Reaktion der Halogeno-Komplexe mit Alkoholen und Wasser nutzte man deren saure Eigenschaften aus, um durch Protolyse ein Halogenatom unter Bildung von HX abzuspalten. Die freie Koordinationsstelle wurde dann durch die anionischen Alkoxy- oder Hydroxy-Liganden besetzt. Nun stellt sich die Frage, welches Produkt bei der Protolyse des Hydrolyseproduktes in Gegenwart eines nicht-koordinierenden Anions resultiert. Möglicherweise kann Wasser als Neutral-Ligand eine freie Koordinationsstelle besetzen, wobei ein kationischer Komplex entstehen würde, dessen Eigenschaften sich in mehrfacher Hinsicht von einem neutralen Molekül unterscheiden würden.

Da das Perchloratanion keine koordinierenden Eigenschaften besitzt, wird daher zu einer wässrigen Lösung des Hydrolyseproduktes Perchlorsäure hinzugegeben. Es fällt sofort ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der abgetrennt und getrocknet wird. Geht man von der hypothetischen Ausgangsverbindung $[V(O)F(OH)(L_{OMe})]$ aus, sollte im einfachsten Fall der Komplex mit der Zusammensetzung $[V(O)F(H_2O)(L_{OMe})]ClO_4$ entstanden sein.

Die Analyseergebnisse nach der Umkristallisation des isolierten Feststoffes aus Dichlormethan und Diethylether bestätigen diese Erwartung nicht. Im 1 H-NMR-Spektrum ist zwar ein Tieffeldshift des Cp-Signals um 0.5 ppm zu beobachten, ein deutliches Indiz dafür, dass ein kationischer Komplex entstanden ist. Das 1 H-NMR und das 31 P{ 1 H}-Spektrum zeigen aber auch deutlich, dass eine Verbindung mit C_s -Symmetrie vorliegt - dies lässt sich mit der oben gemachten Hypothese nicht in Einklang bringen. Die massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen einen kationischen Mol-Peak mit M/z = 770 g/mol und für den anionischen Mol-Peak eine Masse von M/z = 99 g/mol. Das entspricht dem Fragment $[V(O)(L_{OMe})_2]^+$ und dem Perchloratanion CIO_4 . Die zusätzlichen Ergebnisse der CHN-Analyse bestätigen, dass der Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]CIO_4$ (4a) entstanden ist. Verbindungen der Zusammensetzung $[V(O)(L_{OMe})_2]Z$ treten auch bei weiteren Reaktionen auf, bei denen Halogenid-Liganden durch Neutral-Liganden ersetzt werden sollen. Diese werden in Kapitel 4 beschrieben.

3.3.3 Bildung des Trimers [{V(O)(L_{OMe})}O]₃

Durch eine optimierte Aufarbeitung konnten schließlich Kristalle des Hydrolyseproduktes isoliert werden, so dass weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Verbindung durchgeführt werden konnten.

Eine CHN-Analyse des Hydrolyseproduktes zeigt, dass es sich nicht um die postulierte Verbindung [V(O)F(OH)(L_{OMe})] handeln kann. Die CHN-Analyse ergibt folgende Werte für die isolierte Verbindung: C 24.50 %, H 4.17 %.

Die theoretische Zusammensetzung für die Verbindung $[V(O)F(OH)(L_{OMe})]$ ist allerdings C 23.8 %, H 4.37 % und entspricht nicht den gefundenen Werten. Mit Hilfe einer Kristallstrukturanalyse kann gezeigt werden, dass im Gegensatz zu den beschriebenen Alkoholysereaktionen nicht eine einfache Substitution stattgefunden hat, sondern dass bei der Reaktion ein mehrkerniger Komplex entstanden ist.

Das Hydrolyseprodukt lässt sich gezielt darstellen und isolieren. [V(O)F₂(L_{OMe})] wird hierzu in Wasser gelöst und die Lösung wird über Nacht gerührt. Nach dem Abkondensieren des Wassers und dem Umkristallisieren aus einer Mischung aus 1,2- Dichlorethan und Diethylether wird ein rot-braunes Produkt der Zusammensetzung VO₂ L_{OMe} isoliert. Die Kristallstrukturbestimmung ergab, dass es sich hier um die Verbindung [{V(O)(L_{OMe})O}₃] (3) handelt.

Wie in Abbildung 6 gezeigt wird, liegt Verbindung 3 als zyklisches Trimer mit einem überbrückenden, trigonalen H₃O⁺ vor. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung können Tabelle 14 im experimentellen Teil entnommen werden. Die Genauigkeit der Struktur ist durch Fehlordnungen in den terminalen OMe-Liganden begrenzt, trotzdem ist das zyklische Trimer gesichert. Es wird durch drei verbrückende O-Atome und dem unerwarteten H₃O⁺ gebildet. Die V-Atome sind verzerrt oktaedrisch von O-Atomen koordiniert, die Abstände V-O sind ungleich, wobei jeweils einer kurzen eine längere Bindung diametral gegenüber liegt: V-O(terminal) 1.581(4) vs. 2.449(4), V-O(V-verbrückend) 1.771(4) vs. 2.603(4) und V-O(V-verbrückend) 1.908(4) vs. 2.022(4) Å (jeweils Mittelwerte). Die Winkel V-O-V betragen 133.0(2), 133.5(2) und 135.6(2)°. Die Abstände der Co-Atome zu den C-Atomen der Cp-Ringe liegen im Bereich von 2.079(5) bis 2.106(6) Å. Das Oxoniumion bildet drei H-Brücken in trigonaler Anordnung aus. Die Abstände Ow····O betragen 2.557(5), 2.615(5) und 2.621(5) Å und die Winkel am Ow 107.6(2), 110.7(2) und 112.6(2)°.

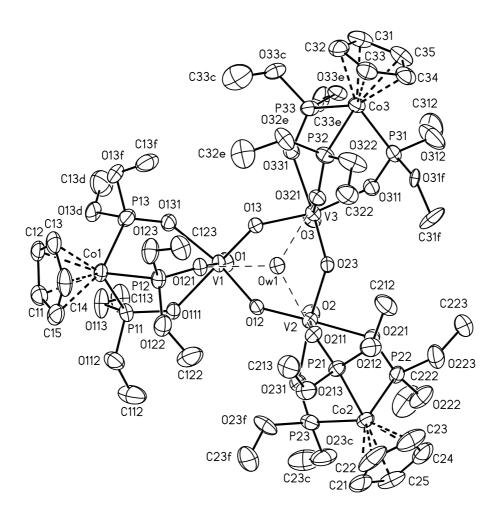


Abbildung 6 Kristallstruktur von $[\{V(O)(L_{OMe})O\}_3];$ das Kation von 3 mit Auslenkungsellipsoiden von 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit und ohne H-Atome. Die OMe-Gruppen sind zum Teil fehlgeordnet und als "split atom positions" verfeinert, von denen aber jeweils nur eine Lage dargestellt ist.

Die Bildung einer mehrkernigen Verbindung findet man auch bei der Hydrolyse der Alkoxy-Komplexe, die vom Trispyrazolylborat-Liganden koordiniert werden. Gibt man einen Überschuss an Wasser zu diesen Verbindungen, findet eine rasche Hydrolyse zum Komplex $[L_2V_2O_4]_2$ statt ^[46].

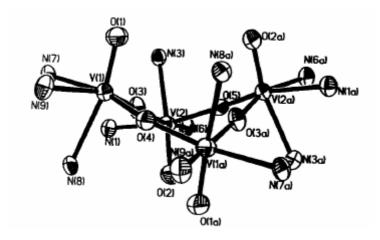


Abbildung 7 Kernstruktur der Verbindung $[L_2V_2O_4]_2$ mit $L = [HB(pz^{Me,Me)}]_3$

Bei dem Komplex $[L_2V_2O_4]_2$ handelt es sich um einen vierkernigen Cluster, der über Sauerstoffbrücken verbrückt ist.

Bei der Umsetzung des Hydrolyseproduktes mit überschüssigem Trimethylchlorsilan, wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, muss eine Aufspaltung der Sauerstoffbrücken durch die Chlorid-Liganden stattfinden, welche dann diese Koordinationsstellen besetzen. Gleichzeitig erhält man bei dieser Reaktion das sehr stabile (CH₃)₃Si-O-Si(CH₃)₃.

Bei der Zugabe von Perchlorsäure, wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, werden die Sauerstoffbrücken ebenfalls durch einen Überschuss an H⁺-Ionen protoniert. Dabei wird Wasser abgespalten. Die frei gewordenen Koordinationsstellen werden aber nicht von Wassermolekülen besetzt, sondern es findet eine Neuanordnung der Liganden statt und es entsteht der Bisligand-Komplex [V(O)(L_{OMe})₂]ClO₄ in der Oxidationsstufe +V. Die Begründung für die Bildung des Bisligand-Komplexes ist darin zu sehen, dass die Donorstärke des Wassers für eine Koordination an das Metallzentrum nicht ausreicht und der Chelateffekt des Tripod-Liganden überwiegt. Die Bisligand-Komplexbildung und die Donorstärke von Neutralmolekülen werden auch im nächsten Kapitel eine entscheidende Rolle spielen

4. Synthese von kationischen Oxovanadium(V)-Komplexen

4.1 Einleitung

Der Einsatz von Lewis-Säuren ist ein wesentlicher Bestandteil großtechnischer Synthesewege geworden. Exemplarisch lassen sich die Friedels-Crafts-Reaktionen [47] aus dem Bereich der organischen Chemie anführen, bei denen Katalysatoren, wie zum Beispiel AlCl₃ und BF₃, die elektrophile Substitution aromatischer Verbindungen ermöglichen.

Eine entscheidende Rolle nehmen Lewis-Säuren ebenfalls in Katalysatorensystemen der Polymerchemie ein, bei denen sie die Funktion eines "latent accelerators" übernehmen. Hier lassen sich Beispiele aus der großtechnischen Polyethylensynthese nennen. Als "Ziegler-Natta-Katalysatoren" kommen hier Titantetrachlorid und Trialkylaluminiumverbindungen, TiCl₄/AlR₃, zum Einsatz ^[48]. Auch V(O)Cl₃ in Kombination mit Dialkylaluminiumchloriden findet in diesem Bereich seine Verwendung.

Zahlreiche mechanistische Untersuchungen von Katalysezyklen haben ergeben ^[49], dass Lewis-Säuren wie zum Beispiel die Alkylaluminumverbindungen Halogenid-Liganden von Metallzentren der Komplexverbindungen abstrahieren und somit freie Koordinationsstellen am Metallzentrum schaffen. Auf diese Weise wird der Katalysemechanismus erst ermöglicht.

Daher soll im Folgenden der Einfluss von Lewis-Säuren auf verschiedene der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Verbindungen untersucht werden. Als Ziel wird dabei angestrebt, eine freie Koordinationsstelle durch Abstraktion des Halogenid-Liganden mit Hilfe der Lewis-Säure zu erreichen, die durch Neutral-Liganden besetzt werden soll. Die Substitution eines Neutral-Liganden durch ein Olefin mit Koordination an das Metallzentrum

Olah, G. A., Friedel-Crafts and related Reactions, John Wiley & Sons (1965)

^[48] Ziegler, K.; Breil, H.; Martin, H.; Holzkamp, E., U.S. Patent 3257332 (1966)

^[49] Kochi, J. K., "Organometallic Mechanisms and Catalysis", Academic Press, New York (1978)

soll somit erleichtert werden. Diese Verbindungen sollen bei späteren Katalyseversuchen zum Einsatz kommen und ihre Effektivität mit den Halogeno-Komplexen verglichen werden.

4.2 Reaktionen von Halogeno- und Alkoxy-Komplexen mit Lewis-Säuren

Die Reaktion einer äquimolaren Menge an Lewis-Säure mit den Halogenid-Komplexen 1a und 1b kann sich als nachteilig erweisen, da man zu einem Produktgemisch gelangen kann, welches durch die Abstraktion nur eines Halogenid-Liganden oder beider Halogenid-Liganden durch die Lewis-Säure resultieren kann.

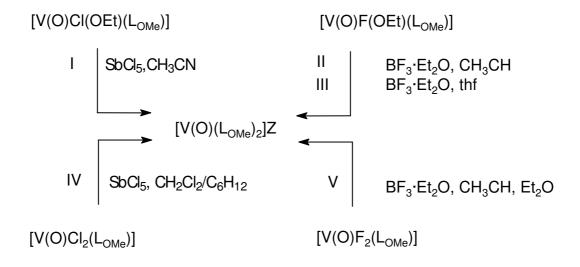
Daher werden für diese Reaktion zuerst die Alkoxy-Komplexe **2a** und **2b** als Edukte ausgewählt, um den Halogenid-Liganden bevorzugt vor dem Alkoxy-Liganden zu abstrahieren. Wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, hat sich die Alkoxy-Gruppe zusätzlich als sehr gute Sonde in der ¹H-NMR-Spektroskopie erwiesen, da sie Rückschlüsse auf den Reaktionsweg möglich macht. Die Reaktionen werden zuerst in koordinierenden Lösungsmitteln durchgeführt. Dies geschieht in der Absicht, nach dem Entfernen des Halogenid-Liganden durch die Lewis-Säure die freigewordene Koordinationsstelle von einem koordinierenden Lösungsmittelmolekül als Neutral-Ligand zu besetzen. Als Lewis-Säuren wurden Bortrifluorid-Etherat in der Reaktion mit [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] (**2b**) und Antimonpentachlorid in der Reaktion mit [V(O)Cl(OEt)(L_{OMe})] (**2e**) eingesetzt.

Bei der Reaktion von **2e** in Acetonitril mit einer äquimolaren Menge an SbCl₅, gelöst in Acetonitril, beobachtet man eine Farbvertiefung von der bereits beschriebenen gelb-braunen zu einer dunkelbraunen Lösung (Reaktion I, s. Schema 5, S. 35). Eine Reaktion der Verbindung **2e** mit Antimonpentachlorid in Tetrahydrofuran ist nicht möglich, da das Antimonpentachlorid in einer Reaktion mit dem Tetrahydrofuran zu einer Polymerisation des Lösungsmittels führt.

Gibt man zu einer Lösung von **2b** in Acetonitril die äquimolare Menge an BF₃·O(Et)₂ gelöst in Acetonitril, so beobachtet man einen sofortigen Farbumschlag von Rot-orange nach Braunschwarz. Die gleiche Beobachtung macht man, wenn man als Lösungsmittel Tetrahydrofuran verwendet (Reaktion II, III, s. Schema 5).

Nach Abkondensieren der Lösungsmittel können alle Reaktionsprodukte aus Acetonitril und Diethylether umkristallisiert werden. Die Auswertungen der 1 H-NMR- und 31 P{ 1 H}-NMR- Spektren zeigten, dass unabhängig vom Reaktionsweg der gleiche kationische Komplex mit dem jeweiligen Gegenion entstanden sein muss. Mit Hilfe der Massenspektroskopie wird dieses Ergebnis bestätigt, da man für beide Produkte im Massenspektrum ein Mol-Peak von 690 g/mol findet. Dies deckt sich auch mit den Resultaten der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Protolyse. Das bedeutet, dass in diesen Reaktionen der kationische Bisligand-Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]^+$ entsteht. Aus den Ergebnissen der CHN-Analyse und der FAB-Massenspektren für die Anionen kann man folgern, dass bei der Umsetzung mit Bortrifluorid-Etherat BF $_4$ als Gegenion vorliegt und $[V(O)(L_{OMe})_2]$ BF $_4$ (4b) synthetisiert wird.

Für die Reaktion mit Antimonpentachlorid konnte man durch CHN-Analyse und Anionen-FAB-Massenspektrometrie $[Sb_2Cl_{11}]^T$ als Anion ermitteln. Somit liegt hier der Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]Sb_2Cl_{11}$ (4c) vor. Da es sich bei dem Bisligand-Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]^+$ um ein sehr großes Kation handelt, ist die Bildung des $[Sb_2Cl_{11}]^T$ -Anions einsichtig, da eine Kristallisation durch die beiden großen Ionen begünstigt wird.



Schema 5 Reaktionen der Verbindungen **1a,1b**, **2b, 2e** mit Lewis-Säuren, mit $Z = Sb_2Cl_{11}$, BF_4

Auf die Reaktionsschritte IV und V in Schema 5 wurde bisher noch nicht eingegangen.

Diese Reaktionen zeigen, dass man die Produkte **4b** und **4c** auch direkt durch Umsetzung der Halogeno-Komplexe **1a** und **1b** mit Lewis-Säuren erhalten kann. Die Reaktion des Chloro-Komplexes mit Antimonpentachlorid führt man in einem Lösungsmittelgemisch aus

Dichlormethan und Hexan durch. Sofort nach Zugabe des Pentachlorids fällt ein schwarzer Feststoff aus, den man direkt aus Dichlormethan und Hexan umkristallisieren kann. Den Fluoro-Komplex lässt man in einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und Diethylether mit dem Etherat reagieren. Wie in der gerade beschriebenen Reaktion von **1b** mit SbCl₅ fällt sofort nach Zugabe der Lewis-Säure ein schwarzer Niederschlag aus, den man aus Acetonitril und Diethylether umkristallisieren kann.

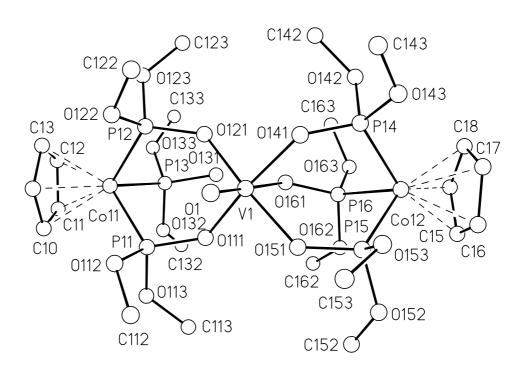


Abbildung 8 Kristallstruktur des Kations von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (**4b**) mit isotropen Auslenkungsparametern und ohne H-Atome

Die Verbindung $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ lässt sich diffusionskontrolliert aus einem Gemisch aus Acetonitril und Diethylether kristallisieren.

Allerdings liefern die Kristalle Ergebnisse, die nur eine unbefriedigende Strukturbestimmung zulassen. Fehlordnungen in zahlreichen OMe-Liganden und von mehreren Anionen BF₄ und/oder delokalisierte Lösemittelmoleküle schränken die Qualität der Struktur stark ein. Trotzdem kann die Struktur des Kations als gesichert angesehen werden. In Abbildung 8 ist eines der beiden symmetrieunabhängigen Kationen dargestellt.

Trotz der Fehlordnungen ist der Aufbau des Kations [V(O)(L_{OMe})₂]⁺ offensichtlich. Das Vanadiumatom wird oktaedrisch koordiniert. Der Koordinationspolyeder wird durch die beiden Tripod-Liganden gebildet, wobei der eine Ligand mit den Sauerstoffatomen O141, O151 und O161 dreizähnig koordiniert. Der zweite Ligand koordiniert nur zweizähnig mit

den Sauerstoffatomen O111 und O121, während die dritte P=O-Einheit des Liganden mit dem Sauerstoffatom O131 nicht koordiniert. Die sechste Position wird vom Vanadylsauerstoff O1 besetzt. Dieses bildet auch mit 1.56(1) Å den kürzesten, dem diametral gegenüber mit 2.24(1) Å der längste V-O-Abstand liegt. Die übrigen vier V-O-Abstände werden von den Tripod-Liganden gebildet und unterscheiden sich nicht signifikant von ihrem Mittelwert von 1.90(1) Å. Oktaedrische Koordination wird bei Vanadium in der Oxidationsstufe +V häufig angetroffen. Für die Koordinationszahl 7, welche beim Komplex 4b möglich wäre, gibt es allerdings auch einige Vorbilder.

Bei der Messung der ³¹P- und der ¹H-NMR-Spektren der Verbindung **4b** bei verschiedenen Temperaturen zeigt sich, dass zusätzlich zu den kristallographischen Daten noch einige interessante Aspekte der Koordinationschemie dieses Komplexes erklärt werden können.

In Komplexen mit C_s -Symmetrie, wie hier in **4b**, bilden Phosphor und Protonen ein $A[X_3]_2[BY_3Z_3]_2$ -Spinsystem (A, B: 31P, X3, Y3, Z3: 1H), dessen Protonenteil aus einem Dublett ($A[X_3]_2$) und zwei "virtuellen Tripletts" ($[BY_3Z_3]_2$) besteht. Der Wert der Kopplungskonstanten ${}^3J(H,P)$ ändert sich nur wenig mit der Struktur und liegt bei etwa 11 Hz [50]

Wird das Protonenspektrum unter Phosphorentkopplung aufgenommen, vereinfacht sich das Spektrum zu drei Singuletts mit den Resonanzen δ_X , δ_Y und δ_Z .

Für die Protonen des Cyclopentadienylrings erhält man zusätzlich ein Singulett bei $\delta \approx 5,8$ der Intensität 5. Eine Kopplung mit den Phosphoratomen wird in der Regel nicht aufgelöst.

Die Phosphorspektren zeigen aufgrund der Quadrupolmomente von Kobalt (I = 7/2) und Vanadium (I = 7/2) breite, nicht gut aufgelöste Resonanzlinien (HW = 80 Hz), die vorteilhaft unter Protonenentkopplung aufgenommen werden. Aus dem resultierenden Spinsystem (AX₂ – AB₂) lassen sich die spektralen Parameter (δ_A , δ_B , $^2J_{AB}$) unmittelbar entnehmen.

Auch im Raumtemperatur- 1 H-NMR-Spektrum des Komplexes [V(O)(L_{OMe})₂]BF₄ (**4b**) sieht man für die beiden L_{OMe} -Liganden ein Dublett und zwei "virtuelle Tripletts" und im 31 P{ 1 H}-NMR-Spektrum ein Triplett und ein Dublett - ganz so, als ob beide L_{OMe} -Liganden äquivalent wären (s. Tabelle 4).

^[50]

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen δ (1 H, 31 P) von [V(O)(L_{OMe})₂]BF₄ (**4b**) bei 299 K; Spinsystem: A[X₃]₂[BY₃Z₃]₂, *: δ (Y, Z) austauschbar.

| | OCH ₃ (X) | OCH ₃ (Y)* | OCH ₃ (Z)* | Ср | | P(A) | P(B) |
|---------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--------------------|-------|-------|
| δ^1 H: | 3.817 | 4.029 | 4.073 | 5.735 | δ ³¹ P: | 121.9 | 135.4 |

Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse, nach der die Liganden unterschiedlich an das Vanadium gebunden sein sollten.

Dieser Befund lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass bei Raumtemperatur ein rascher Austausch des nicht koordinierenden und des koordinierenden P=O-Donorzentrums der Liganden stattfindet, so dass beide L_{OMe} -Liganden im Zeitmittel äquivalent sind.

Abbildung 9 Dynamisches Verhalten der Tripod-Liganden

Kühlt man eine Lösung von **4b** in Aceton-d₆ auf 195 K ab, gelingt es, den Austausch einzufrieren. Man beobachtet **zwei** Resonanzen für die nun unterscheidbaren Cyclopentadienyl-Liganden sowie sechs Protonenresonanzen entsprechend sechs chemisch verschiedener OCH₃-Gruppen. Dies stimmt gut mit der Annahme **zweier** A[X₃]₂[BY₃Z₃]₂-Spinsysteme überein (s. Tabelle 5).

Tabelle 5 Chemische Verschiebungen $\delta^1 H$ von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (**4b**) bei 195 K; *: δ (X1,2), δ (Y1,2, Z1,2), Werte innerhalb der Klammern sind gegeneinander austauschbar.

| | OCH ₃ (X1,2)* | OCH ₃ (Y1,2)* | OCH ₃ (Z1,2)* | Cp(1,2)* |
|---------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|
| δ^1 H: | 3.791, 3.673 | 4.014, 4.002 | 3.950, 3.924 | 5.960, 5.707 |

Eine Abschätzung der Aktivierungsenthalpie anhand der Aufspaltung der Cyclopentadienylresonanzen (Koaleszenztemperatur: 211 K bei 500 MHz, $\Delta v = 127.8$ Hz) ergibt ein ΔG^{\ddagger} von 9,8 kcal mol⁻¹.

Im ${}^{31}P\{{}^{1}H\}$ -NMR sieht man allerdings vier AX_2 -Spektren und nicht, wie erwartet, zwei, davon zwei AX_2 -Spektren mit der relativen Intensität 1, sowie zwei mit der Intensität 0.6, die zwei unterschiedlichen Komplexen zugeschrieben werden müssen (Tabelle 6).

Es ist anzunehmen, dass **4b** bei 195 K zwei Strukturen ausbildet, die sich nur hinsichtlich der Orientierung des nicht koordinierenden PO-Donors unterscheiden (Abbildung 10).

Abbildung 10 Zwei mögliche Strukturen bei 195 K

Tabelle 6 Chemische Verschiebungen $\delta^{31}P$ von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b, 4b') bei 195 K. Die Zuordnung zu Paaren A(1), B(1) etc. erfolgte mit Hilfe eines P,P{1H}-COSY-Spektrums.

 $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b)

| $I_{\rm rel} = 1$ | A(1) | B(1) | A(2) | B(2) | |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--|
| δ ³¹ P: | 119,32 | 140,44 | 128,08 | 133,83 | |

 $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b²)

| $I_{\rm rel} = 0.6$ | A(3) | B(3) | A(4) | B(4) |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| δ^{31} P: | 118,91 | 140,56 | 129,23 | 133,50 |

Im phosphorentkoppelten Protonenspektrum wird keine weitere Verdoppelung der OCH₃-bzw. der Cyclopentadienylresonanzen beobachtet. Offensichtlich ist die Differenz der chemischen Verschiebungen hier zu gering um aufgelöst zu werden.

Bessere Strukturdaten erhofft man sich durch Kristallisation mit einem asymmetrischen Gegenion. Zu diesem Zweck wurde die Verbindung 1a in Wasser gelöst und mit Phenyltrifluormethansulfonat umgesetzt. Das Reaktionsprodukt ist ebenfalls schwer löslich. Das Produkt wird anlog dem oben beschriebenen Prozedere umkristallisiert. Die erhaltenen schwarzen Kristalle der Verbindungen $[V(O)(L_{OMe})_2]$ (triflat) (4d) zeigen noch größere Fehlordnungen.

Im Gegensatz zum Niob- und Tantal-Ion ist das Vanadium-Ion wesentlich kleiner und ist nur noch schlecht in der Lage, Komplexe mit mehrzähnigen Liganden und einer Koordinationszahl größer sechs auszubilden. Bei einem der wenigen nachgewiesenen Beispiele handelt es sich um das Tetraperoxoion $[V(O)(O_2)_4]^{3-}$ mit der Koordinationszahl acht und dodekaedrischer Koordinationssphäre.

Die Synthese des neutralen Bisligand-Komplexes in der Oxidationsstufe +IV ist bekannt und konnte von Kläui ^[18] durch einfache Umsetzung von V(O)SO₄ mit dem NaL_{OMe} erzielt werden. Allerdings konnte die Struktur dieser Verbindung zu diesem Zeitpunkt nicht

bestimmt werden. Durch Oxidation des paramagnetischen Bisligand-Komplexes $[V(O)(L_{OMe})_2]$ sollte man das gerade diskutierte Kation $[V(O)(L_{OMe})_2]^+$ ebenfalls erhalten.

4.2.1 Oxidation von $[V(O)(L_{OMe})_2]$

Die Oxidation des Komplexes $[V(O)(L_{OMe})_2]$ sollte möglichst einfach verlaufen, um aufwändige Trennverfahren von Produktgemischen zu vermeiden. Daher sollte ein Oxidationsmittel verwendet werden, das sich ohne großen Aufwand aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt und durch dessen Einsatz der Bisligand-Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]Z$ in der Oxidationsstufe +V erhalten werden kann. Das Anion Z ist dabei vom Einsatz des Oxidationsmittels abhängig.

• Ferriciniumtetrafluroborat, [FeCp2]BF4

Zuerst wird $[FeCp_2]BF_4$ mit dem Bisligand-Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]$ umgesetzt. Bei $[FeCp_2]BF_4$ handelt es sich um ein mildes Oxidationsmittel, das verschiedene Vorteile aufweist. Zum einen lässt sich das Salz unproblematisch in einer Reaktion von Ferrocen mit p-Benzochinon in Gegenwart von $Et_2O \cdot HBF_4$ darstellen $^{[51]}$ und zum anderen sind Ferricinium-Salze thermisch stabil und lassen sich über längere Zeit unzersetzt lagern.

Aus dem vorangegangenen Kapitel ist bekannt, dass die Verbindungen der Zusammensetzung $[V(O)(L_{OMe})_2]Z$ (mit $Z=BF_4$, Sb_2Cl_{11} , ClO_4 , triflat) gut in polaren Lösungsmitteln löslich sind, während sie in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Ferricinium-Salze sind ebenfalls löslich in polaren Lösungsmitteln, allerdings geht die reduzierte Form, das Ferrocen, in unpolaren Lösungsmitteln wie beispielsweise Hexan gut in Lösung. Daher wird $[V(O)(L_{OMe})_2]$ in einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan mit einer Lösung von $[FeCp_2]BF_4$ in Dichlormethan versetzt. Auf diese Weise sollte $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ aus dem Lösungsmittelgemisch ausgefällt werden, während das Ferrocen in der Lösung verbleiben sollte.

^[51] Hendrickson, D. N.; Sohn, Y. S.; Gray, H. B., Inorg. Chem, *10*, 1559 (1971)

Nach Zugabe des Oxidationsmittels muss man allerdings feststellen, dass das Ferricinium-Salz ein zu schwaches Oxidationsmittel ist, um den Bisligand-Komplex zu oxidieren. Die erwartete Farbänderung vom Grün der Ausgangsverbindung zum Rot-braun des Endproduktes bleibt aus und die Analyse der Verbindung zeigt, dass weiterhin die paramagnetische Verbindung $[V(O)(L_{OMe})_2]$ vorliegt.

• Ammonium cernitrat, (NH₄)₂Ce(NO₃)₆

Cer(IV)-Salze sind als starke Oxidationsmittel aus der Cerimetrie bekannt. Cer(IV)-Salze sind Urtiter-Substanzen und dementsprechend sehr rein erhältlich und trotz ihrer Oxidationsstärke in der Handhabung unproblematisch. Die Protolyse der Verbindung 2a in Kapitel 2 zeigt, dass $[V(O)(L_{OMe})_2](ClO_4)$ in Wasser unlöslich ist. Daher wurde zu einer wässrigen Lösung von $[V(O)(L_{OMe})_2]$ eine wässrige Lösung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ in Gegenwart von wenig Perchlorsäure gegeben.

$$[V(O)(L_{OMe})_2] \qquad \qquad \qquad \qquad [V(O)(L_{OMe})_2](ClO_4)$$

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$$

$$(8)$$

Man beobachtet eine sofortige Ausfällung von [V(O)(L_{OMe})₂]ClO₄, während das Cer(III)-Salz in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltrieren wird mit Wasser gewaschen und der Niederschlag aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Diethylether umkristallisiert.

• Nitrosyltetrafluoroborat, NOBF₄

Bei Nitrosoniumsalzen handelt es sich um sehr starke Oxidationsmittel. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Beispielen sind diese Salze allerdings sehr empfindlich und zersetzen sich durch Luftfeuchtigkeit unter NO₂-Bildung. Aufgrund ihrer großen Oxidationskraft reagieren auch einige Lösungsmittel mit diesen Salzen, so dass man sich bei der Auswahl des Lösungsmittels auf getrocknetes Acetonitril und Nitromethan beschränken muss. Die Oxidation verläuft unter Freisetzung von NO wie in Gleichung (9) gezeigt wird.

$$[V(O)(L_{OMe})_2] + NOBF_4 \qquad \qquad [V(O)(L_{OMe})_2]BF_4 + NO$$
(9)

Die Oxidation des Bisligand-Komplexes gelingt auf diese Art sehr einfach. Gibt man zu einer Lösung von $[V(O)(L_{OMe})_2]$ in einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan eine Lösung von $NOBF_4$ in wenig Acetonitril im Überschuss, so beobachtet man eine sofortige Ausfällung von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$, während das entstandene NO als Gas austritt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit einer Mischung aus Dichlormethan/Hexan gewaschen und anschließend diffusionskontrolliert aus einem Gemisch aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert.

4.3 Einführung von Neutral-Liganden

Wie die Resultate aus Kapitel 4.2 belegen, erweist sich die Synthese kationischer Komplexe, in denen ein Halogenid-Ligand durch einen Neutral-Liganden ersetzt wurde, als schwierig. Wie in diesem Abschnitt ausführlich beschrieben wird, schlagen die Versuche fehl, durch die Reaktion mit Lewis-Säuren die freigewordenen Koordinationsstellen durch die koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril und Tetrahydrofuran zu besetzen. Auch Wasser kann diese Koordinationsstelle nicht besetzen, wie aus der Reaktion der Verbindung 2a in wässriger Lösung mit Perchlorsäure ersichtlich wurde.

Die Einführung eines Neutral-Liganden mit Hilfe von Lewis-Säuren auf der Basis des Alkoxy-Komplexes $[V(O)F(OEt)(L_{OMe})]$ ist möglich, wenn Pyridin und Hexamethylphosphor-säuretriamid (hmpt) als Neutral-Liganden eingesetzt werden, wie Schema 6 beispielhaft für die Umsetzung mit Pyridin zeigt.

Schema 6 Einführung von Pyridin als Neutral-Ligand

Tropft man zu der Lösung des Komplexes **2a** in Dichlormethan eine Lösung von BF₃·py in Dichlormethan, so beobachtet man über mehrere Stunden hinweg eine deutliche Farbvertiefung der orangen Lösung nach Dunkelrot. Die gleiche Farbänderung tritt ein, wenn man BF₃·hmpt als Lewis-Säure einsetzt.

Als Produkt isoliert man die Verbindung $[V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF_4$ (5a) durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Diethylether als dunklen, feinkristallinen Feststoff, der unter Luftausschluss haltbar ist. Den Komplex

 $[V(O)(OEt)(hmpt)(L_{OMe})]BF_4$ (**5b**) kann man herstellen, indem man **2a** und die äquimolare Menge hmpt in Dichlormethan löst und anschließend langsam Bortifluoridetherat-Lösung zutropfen lässt. Die Lösung wird dunkelrot. Das Produkt kann in einer Lösung aus Dichlormethan und Diethylether gefällt werden, allerdings fällt es als harzartiger Feststoff an.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kann man belegen, dass die Substitution des Fluoro-Liganden durch den Neutral-Liganden Pyridin gelungen ist. Abbildung 11 zeigt das Spektrum der Verbindung [V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF₄ (**5a**), das aus der Umsetzung von **2b** mit BF₃·py resultiert. Bei der Umsetzung mit hmpt erhält man einen zähen und harzartigen Rückstand. Auch hier lässt sich die Koordination des hmpt mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie belegen.

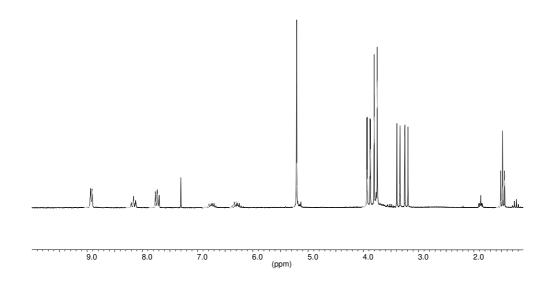


Abbildung 11 ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung [V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF₄

Das Spektrum zeigt unverändert die Signale für die Alkoxygruppe und für den Tripod-Liganden, aber neu hinzugekommen sind die Signale für den Pyridin-Liganden, die gegenüber dem nicht-koordinierenden Pyridin schwach Tieffeld verschoben sind.

Die Bildung der salzartigen Verbindung [V(O)(L_{OMe})₂]Z lässt sich mit Hilfe von Jørgensens ^[52] Konzept der Symbiose erklären. Dieses besagt, dass durch die Koordination harter Liganden an Metallzentren eine hohe positive Partialladung erzeugt wird mit der Folge, dass

^[52] Jørgensen, C. K., Inorg. Chem., 3, 1201 (1969)

das Metallzentrum noch stärker Lewis-sauer wird und eine noch höhere Affinität zu weiteren harten Liganden entwickelt. Da es sich bei den Liganden L_{OR} um harte Liganden handelt ^[53], wird nach Jørgensen die Koordination eines weiteren Tripod-Liganden an das Vanadium vor der Koordination der weicheren Liganden favorisiert. Deshalb konnte man bei der Umsetzung von [V(O)Cl₂(L_{OMe})] mit Brom auch die Umlagerung zum Bisligand-Komplex beobachten, da hier ein zweiter harter Tripod-Ligand bevorzugt vor dem weichen Bromid-Liganden koordiniert. Das gleiche gilt auch für Umsetzungen der Halogeno-Komplexe mit den Lewis-Säuren BF₃ und SbCl₅.

Warum die Insertion der Neutral-Liganden Pyridin und Hexamethylphosporsäuretriamid möglich ist, kann man mit Hilfe der Donorstärken der Liganden erklären. Das Modell von Gutmann [54], das die Donorstärke koordinierenden Liganden beschreibt, bietet sich als Hilfe an.

Dabei wird die Donorfähigkeit eines Moleküls anhand einer Donorzahl beschrieben. Gutmann definiert diese als negative Enthalpie einer Base B bei der Reaktion mit der Lewis-Säure Antimonpentachlorid.

$$B + SBCl_5 \rightarrow [B \rightarrow SbCl_5]$$
 DZ $(SbCl_5) = -\Delta H$

Tabelle 7 gibt die Donorzahlen für die Lösungsmittel wieder, die Bestandteile der oben beschriebenen Reaktionen sind.

 Tabelle 7
 Donorzahlen nach Gutmann

| Lösungsmittel | Donorzahl | | |
|---------------------------------------|-----------|--|--|
| Dichlormethan | - | | |
| Acetonitril | 14.1 | | |
| Wasser | 18 | | |
| Tetrahydrofuran | 20 | | |
| Pyridin | 33.1 | | |
| Hexamethylphosphorsäuretriamid (hmpt) | 38.8 | | |

^[53] Kläui, W., Angew. Chem., 102, 661 (1990); Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 29, 627 (1190)

Gutmann, V., "The Donor-Acceptor-Approach to Molecular Interactions", Plenum, New York 1978

Die Tabelle zeigt einen deutlichen Sprung in der Donorstärke zwischen Tetrahydrofuran und Pyridin. Man kann nun schließen, dass die Donorstärke von Pyridin und hmpt groß genug ist, um eine freigewordene Koordinationsstelle zu besetzen. Die Donorzahlen der anderen Liganden sind deutlich kleiner, und offensichtlich reicht ihre Stärke nicht aus, eine freie Koordinationsstelle an dem sehr harten Vanadiumatom zu besetzen. In diesem Fall wird eine Koordination eines zweiten harten Liganden bevorzugt.

5. Alkylperoxo-Komplexe

5.1 Einleitung

Während bisher die Katalysatorprecursor-Verbindungen im Mittelpunkt standen, beschäftigt sich dieses Kapitel mit den katalytisch aktiven Verbindungen. Bei Oxidationsreaktionen in Gegenwart von Vanadium-Komplexen geht man im Allgemeinen von der Bildung von Peroxo-Komplexen aus, die sich durch Reaktion des Precursors mit den Oxidationsmitteln bilden und die eigentliche katalytische Funktion übernehmen.

Neben den Alkylperoxo-Komplexen, die im weiteren Verlauf Gegenstand katalytischer Untersuchungen sein werden, spielen Peroxo-Komplexe eine wesentliche Rolle. Die Fähigkeit von Vanadium, Peroxo-Liganden zu koordinieren, wird schon im einfachen Nachweis von Vanadium Laborexperiment zum deutlich. Durch Zugabe bildet Wasserstoffperoxid zu einer vanadiumhaltigen Lösung sich das Oxoperoxovanadium(V)-Ion. Seit der Entdeckung des Enzyms Vanadiumbromoperoxidase, das in Meeralgen vorkommt und Halogenide in Gegenwart von Wasserstoffperoxid oxidiert, ist das Interesse an Peroxo-Komplexen gestiegen. Zahlreiche stabile Oxoperoxo- und Oxodiperoxovanadium(V)-Komplexe lassen sich isolieren und kristallographisch untersuchen Der Peroxo-Ligand weist in diesen Verbindungen eine bidentale, symmetrische side-on-Koordination auf.

Im Gegensatz zu der großen Menge an Oxoperoxo- und Oxodiperoxo-Komplexen ist die Anzahl an stabilen Alkylperoxo-Komplexen relativ gering und nur wenige Strukturen konnten bestimmt werden. Diese wenigen Beispiele gehören hauptsächlich zur Gruppe VIII der Übergangsmetalle.

Im Gegensatz zu den Peroxo-Komplexen koordiniert der Alkylperoxo-Ligand in diesen Verbindungen auf verschiedene Arten das Zentralatom. In der Verbindung [Co(BPI)(OPh)(OO-^tBu] (BPI = 1,3-bis(2'pyridylimino)isoindolin) besitzt der Alkylperoxo-Ligand eine end-on-Koordination ^[56] (**A**) und für die Verbindung [CCl₃CO₂Pd-OOtBu]₄ ^[57] findet man eine verbrückte Struktur (**B**), so wie sie in Abbildung 12 vereinfacht dargestellt ist.

^[55] Butler, A.; Clague, M. J.; Meister, G. J., Chem. Rev., **94**, 625 (1994)

^[56] Saussine, L.; Brazi, E.; Robin, A.; Mimoun, H.; Fischer, J.; Weiss, R., J. Am. Chem. Soc., *107*, 3534

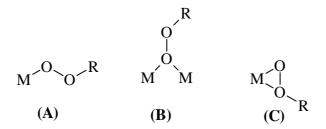


Abbildung 12 Koordination des Alkylperoxo-Liganden

Bislang konnte nur von einem Alkylperoxovanadium-Komplex die Kristallstruktur bestimmt werden ^[58]. Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen Dipicolinato(vanadium(V)-alkylperoxo)-Komplex, den man durch eine einfache Umsetzung von Vanadiumpentoxid mit dipic (dipic = 2,6-pyridindicarboxylat) in Wasser und anschließender Reaktion mit tbhp erhält.

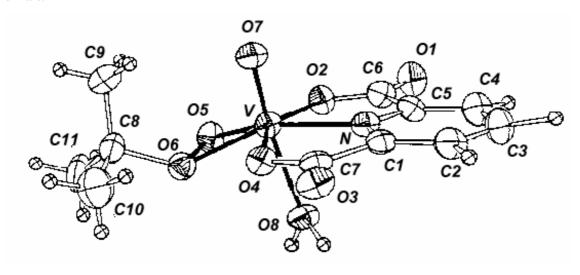


Abbildung 13 Kristallstruktur von [V(O)(dipic)(tbp)(H₂O)]

In $[V(O)(dipic)(tbp)(H_2O)]$ ist das Vanadiumatom pentagonal-bipyramidal koordiniert und die äquatorialen Koordinationsstellen werden vom dipic-Liganden und vom Alkylperoxo-Liganden besetzt. Der Alkylperoxo-Ligand ist side-on gebunden und ist somit der Koordination des Peroxo-Liganden in Peroxo-Komplexen ähnlich. Allerdings kann man eine

⁽¹⁹⁸⁵⁾

^[57] Mimoun, H.; Charpentier, R.; Mitschler, A.; Fischer, J.; Weiss, R., Am. Chem. Soc., *102*, 1047 (1980)

Mimoun, H.; Chaumette, P.; Mignard, M.; Saussine, L.; Fischer, J.; Weiss, R., Nouv. J. Chim., 7, 467 (1983)

Asymmetrie feststellen, da der Abstand von O6 (1.999 Å) zum Vanadium etwas größer ist als der von O5 (1.872 Å). Die relativ hohe Stabilität des Komplexes ist auf die Koordination durch den dreizähnigen Dipicolinato-Liganden zurückzuführen, der drei Koordinationsstellen in der pentagonal-bipyramidalen Koordinationsgeometrie einnimmt und die OO¹Bu-Gruppe in die äquatoriale Position zwingt. Allerdings erweist sich diese Verbindung als katalytisch wenig aktiv, wie später noch dargestellt wird.

5.2 Synthese von Alkylperoxo-Komplexen der Zusammensetzung [V(O)(OOR)X(L_{OMe})]

Als Edukte für die Darstellung von Alkylperoxo-Komplexen dienen die Verbindungen **1a** und **1b**, die in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss der entsprechenden Alkylperoxide versetzt werden, wie in Schema 7 gezeigt wird.

Bei der Zugabe der Alkylperoxide zu den Lösungen der Halogeno-Komplexe 1a und 1b erfolgt ein sofortiger Farbwechsel. Bei der Zugabe von tert.-Butylhydroperoxid nimmt die Lösung eine intensive violette Farbe an, während nach Zugabe von Cumolhydroperoxid violett-braune Lösungen entstehen. Die Rückstände, die man nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Oxidationsmittels erhält, werden mit Hexan gewaschen und anschließend in einem Gemisch aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Bis auf das Produkt **6a** liegen die Produkte als zähflüssige Öle vor. Komplex **6a** konnte durch eine CHN-Anlyse und ¹H-NMR-Spektroskopie belegt werden.

So wie bei den Alkoxy-Komplexen **2a-h** sind die Signale und Aufspaltungsmuster der Alkylperoxo-Komplexe unabhängig vom Liganden (L_{OMe}^- oder L_{OEt}^-) und vom Halogenid-Liganden und unterscheiden sich nur geringfügig in den chemischen Verschiebungen.

Umsetzungen mit den Verbindungen 1c und 1d mit Cumolhydroperoxid haben gezeigt, dass diese Verbindungen nur sehr kurzfristig in Lösung stabil sind. Dies ist möglicherweise auf sterische Probleme zwischen dem Liganden L_{OEt}^{-} und dem Cumolhydroperoxid zurückzuführen.

Die isolierten Alkylperoxo-Komplexe zeigen ähnliche Eigenschaften wie die in der Literatur bereits beschriebenen Verbindungen dieser Art. Die Feststoffe lassen sich mehrere Wochen unzersetzt bei -20 °C lagern und sind unempfindlich gegen Stöße. In Lösungen sind die Komplexe bei -20 °C nur einige Tage stabil, bei Raumtemperatur treten schon nach einigen Stunden deutliche Zersetzungserscheinungen auf. Gibt man einen deutlichen Überschuss der Oxidationsmittel zu den Lösungen, so sind diese deutlich länger haltbar.

Während die Zersetzung der Cumolhydroperoxid-Komplexe in Lösung sehr schnell erfolgt und paramagnetische Produkte liefert, verläuft die Zersetzung der ${}^{t}Bu$ -Peroxo-Komplexe langsamer. Abbildung 14 zeigt die Zersetzung im Spektrenausschnitt von 1 ppm bis 2 ppm der Verbindung $[V(O)F(tbp)(L_{OMe})]$ (6a) über mehrere Stunden.

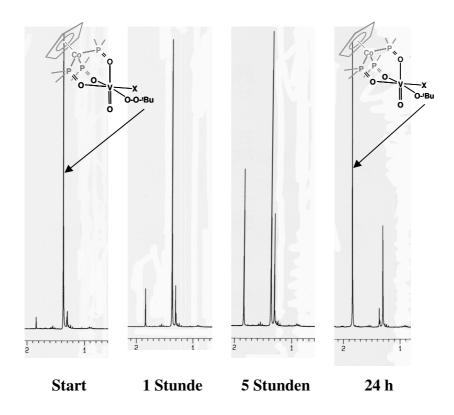


Abbildung 14 Zersetzung von [V(O)F(tbp)(L_{OMe})] innerhalb von 24 h, RT (CDCl₃)

Löst man [V(O)F(tbp)(L_{OMe})] (**6a**) in CDCl₃, erkennt man im ¹H-NMR ein Singulett bei 1.45 ppm für die ^tBu-Gruppe der Alkoxy-Gruppe. Mit zunehmender Zeitdauer erscheinen zwei weitere Signale bei 1.3 ppm und 1.85 ppm. Hierbei handelt es sich um die chemischen Verschiebungen der ^tBu-Gruppe aus tert.-Butanol und dem entsprechenden Butoxy-Komplex. Das Signal für den Alkylperoxo-Liganden wird mit der Zeit immer kleiner. Rein optisch kann man die Zersetzung anhand eines Farbumschlags beobachten. Die ursprünglich violette Lösung ist nach 24 Stunden rot-braun.

Die Tieffeldverschiebung des Butoxy-Liganden gegenüber dem Peroxo-Liganden ist darauf zurückzuführen, dass sich die Butoxy-Gruppe in der O-^tBu-Gruppe näher am Metallzentrum befindet als im OO-^tBu-Substituenten. Das Metallzentrum übt eine entschirmende Wirkung auf die ^tBu-Gruppe aus. Identische Signallagen erhält man durch Reaktion der Verbindungen 1a und 1c mit tert.-Butanol.

Mimoun konnte die in Abbildung 14 gezeigten Änderungen der chemischen Verschiebungen der ^tBu-Gruppe während der Epoxidierung von Styrol zu Styroloxid mit tert.-BuOOH und der Verbindung [V(O)(OO^tBu)(OPhsal)] (OPhsal = Oxo[N-(2-oxidophenyl)salicylidenaminato]) beobachten ^[59]. Allerdings findet in diesem Fall eine Übertragung eines Sauerstoffatoms der Peroxo-Gruppe auf die Doppelbindung des Olefins statt, wobei als Produkte das Styroloxid und der entsprechende Butoxy-Komplex entstehen.

Die in Abbildung 14 beschriebene Zersetzung der Verbindung **6a** verläuft im Unterschied zur gerade erläuterten Reaktion ohne direkten Reaktionspartner, d. h. es wurde kein Olefin hinzugegeben, das vom Peroxo-Komplex oxidiert wird. Man muss daher klären, auf welche Weise hier der Butoxy-Komplex entsteht.

Zu einer plausiblen Erklärung könnte man gelangen, wenn man einen radikalischen Mechanismus postuliert, wie er bereits bei Kobaltalkylperoxo-Komplexen zu Grunde gelegt wurde [60].

Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen nimmt man als initiierenden Schritt eine homolytische Spaltung der Co-OO^tBu-Bindung an, die sowohl zwischen der Co-O und der O-O-Bindung erfolgen kann. Übertragen auf die Zersetzung von **6a** könnte man folgende vereinfacht dargestellte Reaktionen annehmen:

$$V(O)$$
-O-O- ${}^{t}Bu$ \rightarrow $V(O)$ -O- $+$ O- ${}^{t}Bu$ (10)

$$V(O)$$
-O-O^tBu $\rightarrow V(O) \cdot + \cdot OO^{-t}Bu$ (11)

$$2 \cdot OO^{-t}Bu \rightarrow 2 \cdot O^{-t}Bu + O_2$$
 (12)

$$V(O)-O \cdot + \cdot OO - ^tBu \rightarrow V(O)-O ^tBu + O_2$$
 (13)

$$V(O) \cdot + \cdot O^{-t}Bu \rightarrow V(O) \cdot O^{t}Bu$$
 (14)

Die Reaktionsgleichungen zeigen, dass Sauerstoff als Gas austreten kann, wobei als Endprodukt der Butoxy-Komplex entstehen würde.

^[59] Mimoun, H.; Mignard, M.; Brechot, P.; Saussine, L., J. Am. Chem. Soc., *108*, 3711 (1986)

^[60] Espenson, J. H.; Melton, J. D., Inorg. Chem., **22**, 2779 (1983)

Ungeklärt ist bislang, auf welche Art und Weise die Alkylperoxo-Liganden an das Metallzentrum koordinieren. In Abbildung 12 (S. 49) werden die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des Alkylperoxo-Liganden an das Metallzentrum gezeigt und es stellt sich die Frage, ob eine dieser Koordinationsmöglichkeiten auf die Alkylperoxo-Liganden in den Komplexen **6a-c** zutrifft. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen hier im Wesentlichen die tert.-Butylperoxo-Komplexe, die in Lösung wesentlich stabiler sind als die entsprechenden Cumylperoxo-Komplexe. Gleiche Beobachtungen wurden bereits für die Verbindungen **6a-c** beschrieben

Allerdings erhält man von den Verbindungen **6a-c** keine geeigneten Kristalle. Es liegen nur sehr stark verwachsene Kristalle vor, die kristallographisch nicht vermessen werden können. Eine Vermutung über die Koordination des Alkylperoxo-Liganden ist dennoch mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie am Beispiel der Verbindung **6a** möglich.

Dazu betrachtet man die chemische Verschiebung der tert.-Butylgruppe des Alkylperoxo-Liganden im ¹H-NMR. In Tabelle 8 sind die chemischen Verschiebungen dieser Gruppe in den bereits genannten und strukturell bestimmten Verbindungen wiedergegeben.

Tabelle 8 Chemische Verschiebung der tert.-Butyl-Gruppe im Alkylperoxo-Liganden im

¹H-NMR Spektrum

| Verbindung | chemische Verschiebung | $\Delta\delta$ (ppm) gegenüber tbhp | |
|---|------------------------|-------------------------------------|--|
| | (ppm) | | |
| [V(O)(dipic)(tbp)(H2O)][58] | 1.85 | 0.6 | |
| [CCl ₃ CO ₂ Pd-OO- ^t Bu] ^[57] | 1.35 | 0.1 | |
| [(py)(dmg)Co-OOMe ₂ Ph] ^[61] | 0.55 | - 0.7 | |

Die relative hohe Tieffeldverschiebung von 0.6 ppm gegenüber freiem the in dem Komplex [V(O)(dipic)(tbp)(H₂O)] ist auf die side-on-Koordination des Alkylperoxo-Liganden zurückzuführen. Durch die side-on-Koordination befindet sich die O-^tBu-Gruppe im OO-^tBu-Liganden sehr nah am Metallzentrum. Der entschirmende Effekt des Metalls wirkt sich noch

^[61] Gianotti, C.; Fontaine, C.; Chiaroni, A.; Riche, C., J. Organomet. Chem., 113, 57 (1976)

auf die ^tBu-Gruppe aus. Bei den beiden anderen angeführten Verbindungen ist eine end-on-Koordination des tert.-Butylperoxy-Liganden nachgewiesen. Damit ist die ^tBu-Gruppe weiter vom Metallzentrum entfernt als bei einer side-on-Koordination und die chemische Verschiebung dieses Signals ist deutlich weniger Tieffeld verschoben. Beim Peroxo-Liganden in der Verbindung [(py)(dmg)Co-OOMe₂Ph] (mit dmg = dimethylglyoxim) ^[61] ist sogar eine Hochfeldverschiebung zu beobachten, die damit zu begründen ist, dass der Alkylperoxo-Ligand in der Nähe eines aromatischen Rings liegt. Die Signallage der ^tBu-Gruppe wird also noch zusätzlich durch den Ringstromeffekt dieses Aromaten beeinflusst.

Die chemische Verschiebung von 1.3 ppm der ^tBu-Gruppe in der Verbindung **6a** ist mit den Signallagen der ^tBu-Gruppen in dem Kobaltalkylperoxo- und im Palladiumalkylperoxo- Komplex zu vergleichen, so dass wie erwartet eine end-on-Koordination wahrscheinlich ist. Die gleiche Überlegung wurde von Mimoun für die oben vorgestellte Verbindung [V(O)(OPhsal)(OOR)] ^[59] angestellt. Diese Verbindung lässt sich in einer Reaktion von Isopropylvanadat mit der dreizähnigen Schiffbase N-(2-hydroxyphenyl)salicylidenamin in Gegenwart eines Überschusses an the einfach darstellen.

Die chemische Verschiebung der t Bu-Gruppe des Alkylperoxo-Liganden in diesem Komplex beträgt 1.45 ppm. Mimoun konnte die Struktur dieser Verbindung nicht bestimmen, allerdings nahm er auch für diese Verbindung eine pentagonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie an. Der Abstand der O- t Bu-Gruppe ist allerdings größer als in der Verbindung [V(O)(dipic)(tbp)(H₂O)].

Für die Verbindungen **6a-c** kann man also annehmen, dass eine end-on-Koordination der Alkylperoxo-Liganden vorliegt. Eine side-on-Koordination würde eine pentagonalbipyramidale Koordinationsgeometrie bedeuten, wie sie bei allen Vanadiumperoxo-Komplexen gefunden wird. Allerdings sollte man aufgrund des sterischen Anspruchs der ^tBu-Gruppe und des Tripod-Liganden erwarten, dass diese Koordination ungünstig ist und dass somit eine end-on-Koordination favorisiert wird.

5.3 Versuche zur Herstellung von N-N-Diethylhydroxylamino-Komplexen

Da die Kristallisationsversuche für die Verbindungen **6a-c** keine geeigneten Kristalle hervorgebracht haben und diese Komplexe aufgrund ihrer Empfindlichkeit eine Kristallstrukturbestimmung per se erschweren, bot sich die Suche nach alternativen Verbindungen an, die eine vergleichbare Koordinationsgeometrie zu den Alkylperoxo-Komplexen aufweisen, die dabei aber deutlich stabiler sein sollten. Alkylhydroxylamino-Komplexe können sich in diesem Fall als geeignete Verbindungen erweisen, wie nachfolgend beschrieben werden soll.

Hydroxylamine und ihre N-substituierten Derivate sind isoloelektronisch zum H_2O_2 und ergeben mit d^0 -Metall-Komplexen stabile kovalent gebundene O,N-Oxaziridino-Komplexe [62],[63].

Kristallstrukturbestimmungsanalysen haben gezeigt, dass diese Verbindungen analog zu den Peroxo-Komplexen eine pentagonal-bipyramidale Struktur besitzen. N,N-Dialkylamino-Verbindungen sind dementsprechend isoelektronisch mit den Alkylperoxoverbindungen.

Abbildung 15 Stabile Oxovanadium(V)-N,N-Dialkylhydroxo-Komplexe [64], [65]

Um ähnlich stabile Alkylhydroxylamino-Komplexe zu synthetisieren, die zudem noch den Tripod-Liganden tragen, werden die Verbindungen **1a** und **1b** mit einer äquimolaren Menge an Diethylhydroxylamin umgesetzt.

Die Umsetzung ist allerdings nicht erfolgreich. Bei Zugabe des Diethylhydroxylamins setzt augenblicklich eine Reduktion der Edukte ein. Man beobachtet einen sofortigen Farbwechsel

^[62] Liebeskind, L. S.; Sharpless, K. B.; Wilson, R. D.; Ibers, J. A., J. Am. Chem. Soc., *100*, 7061 (1978)

^[63] Muccigroso, D. A.; Jacobson, S. E.; Apgan, P. A.; Mares, F., J. Am. Chem. Soc., 100, 7063, (1978)

^[64] Nuber, B.; Weiss, J., Acta Crystallogr., Sect. B, *37*, 947 (1981)

^[65] Saussine, L.; Mimoun, H.; Mitschler, A.; Fischer, J., Nouv. J. Chim., 4, 235 (1980)

nach Hellgrün. Bei der Aufarbeitung und Umkristallisation erhält man ein Produktgemisch paramagnetischer Komplexe.

Et₂N-OH ist als Reduktionsmittel bekannt ^[66]. Es liegt auch hier nahe, dass sich bei der Reaktion mit den Verbindungen **1a** und **1b** Me-CH=N⁺-O⁻ bei der Reduktion bildet.

5.4 Zwischenbetrachtung

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass die Synthese einiger stabiler Verbindungen durch die Umsetzung von V(O)Cl₃ mit den Tripod-Liganden gelingt und die Isolation von Alkylperoxo-Komplexen möglich ist.

Die einfache Umsetzung von V(O)Cl₃ mit Liganden erweist sich oft als problematisch. Die besondere Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen und ihre Bereitschaft Redoxreaktionen einzugehen, wurde ausführlich beschrieben. Zwei weitere Beispiele sollen noch einmal auf die Problematik verweisen, die sich bei der Komplexsynthese aus V(O)Cl₃ ergibt.

In Kapitel 2 wurde bereits auf die Hydridotrispyrazolylboratverbindung der Zusammensetzung [{HB(pz)₃}V(O)Cl(OR)] ^[46] eingegangen. Eine direkte Umsetzung des Liganden mit V(O)Cl₃ und eine anschließende Alkoholyse zur Darstellung des Alkoxy-Komplexes sind nicht möglich, da die Zugabe von V(O)Cl₃ zu einer Zersetzung des Liganden führt. Die Alkoxy-Komplexe können, allerdings mit geringer Ausbeute, durch Oxidation einer Vorstufe in der Oxidationsstufe +IV oder durch Umsetzung des Liganden mit einem Reaktionsprodukt aus V(O)Cl₃ mit den entsprechenden Alkoholen erhalten werden. Der Bischloro-Komplex kann also auf diese Weise nicht hergestellt werden.

Als erfolglos erweist sich ebenfalls der Versuch, einen Alkylperoxo-Komplex durch Reaktion von V(O)Cl₃ mit einem Pyrazolylpyridin-Liganden in Gegenwart von tert.-Butylhydroperoxid zu synthetisieren ^[29]. Anstelle des gewünschten Alkylperoxo-Komplexes, der ebenfalls seinen Einsatz als Katalysator in Oxidationsreaktionen finden sollte, kann nur ein Butoxy-Komplex isoliert werden - gleichzeitig findet aber eine Chlorierung des Liganden statt, wie in Schema 8 gezeigt wird.

^[66] Fujita, S.; Sano, K., Tetrahedron Letters, *21*, 1695 (1975)

Schema 8 Umsetzung von (pypz)CH₂COOEt mit V(O)Cl₃ in CH₂Cl₂ mit ^tBuOOH

Diese Problematik wird an dieser Stelle aufgegriffen, da zu Beginn als Ziel festgelegt wurde, stabile Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexe zu synthetisieren. Dabei wurde bewusst der Tripod-Ligand ausgewählt, da dieser gegenüber Oxidationsreaktionen weitgehend inert ist und eine Stabilisierung hoher Oxidationsstufen ermöglicht. Der Einsatz des Tripod-Liganden macht eine einfache und effektive Synthese der sehr stabilen Halogeno-Komplexe 1a-1d und die Isolation von Alkylperoxoverbindungen möglich. Die anfänglich gemachte Annahme, dass die Verwendung des Tripod-Liganden sich bei der Herstellung und Isolation der genannten Verbindung als günstig erweisen sollte, hat sich somit bestätigt.

Ungeklärt ist allerdings bis jetzt, welchen Einfluss dieser Ligand auf die Epoxidierungsreaktionen ausüben wird. Es steht eine Reihe von neutralen und ionischen Komplexen zur Verfügung, die nun auf ihre Aktivität in Katalysereaktionen überprüft werden müssen.

6. Epoxidierung von Olefinen

6.1 Einleitung

Um eine möglichst effiziente Katalyse und den Einsatz eines geeigneten Katalysators zu planen, sind Informationen über den Katalysezyklus und über die Verwendung der geeigneten Metalle hilfreich.

Zahlreiche Untersuchungen über Oxidationsreaktionen haben gezeigt, dass diese sowohl nach einem homolytischen als auch nach einem heterolytischen Mechanismus verlaufen können. Bei der Verwendung von Mangan-, Eisen-, Kobalt- und Kupfer-Komplexen wird beim Einsatz von Peroxiden als Oxidationsmittel die Peroxidbindung unter Bildung von Radikalen homolytisch gespalten. Diese Verbindungen werden vor allem in Autooxidationsprozessen genutzt. Aufgrund ihrer Wirkungsweisen haben diese Komplexverbindungen eher initiierende als tatsächlich katalytische Wirkung.

Für Epoxidierungen haben sich Komplexverbindungen der Metalle Vanadium, Molybdän und Titan als probat erwiesen, da durch deren Einsatz in guten Ausbeuten und mit hoher Selektivität das gewünschte Epoxid erhalten wird. Für viele Verbindungen dieser Metalle nimmt man eine heterolytische Spaltung der O-O-Bindung bei der Katalyse an, bei der ein Sauerstoffatom der Peroxogruppe mit hoher Selektivität auf die Doppelbindung des Olefins übertragen wird und man mit hoher Ausbeute das Epoxid als Produkt erhält. Epoxidierungsreaktionen, die hingegen von Metallen katalysiert werden, welche einen radikalischen Reaktionsverlauf bedingen, ergeben neben dem Epoxid meist verschiedene Nebenprodukte.

Beispielhaft für eine Verbindung, die sich als Oxidationskatalysator bewährt hat und mit hoher Ausbeute und Selektivität Epoxide liefert, ist der Alkylperoxovanadium-Komplex [V(O)(OPhsal)(OOR)] (R = ^tBu, C(Me)₂Ph), der von Mimoun ^[59] synthetisiert wurde. Der Mechanismus der Sauerstoffübertragung vom Peroxid auf die Doppelbindung eines Olefins ist noch nicht bis ins Detail geklärt. Mimoun entwickelte aber anhand spektroskopischer und kinetischer Untersuchungen den folgenden Mechanismus, der für viele andere Untersuchungen zu Grunde gelegt wird.

Schema 9 zeigt die einzelnen Schritte im Katalysezyklus.

Schema 9 Katalysemechanismus mit heterolytischer O-O-Bindungsspaltung am Beispiel von [V(O)(OPhsal)(OOR)]

Im ersten Schritt findet eine Koordination des Olefins an das Vanadiumatom statt. Im Anschluss erfolgt die Insertation des Olefins unter Ausbildung eines fünfgliedrigen pseudocyclischen Dioxometallcyclopentans, aus dem durch Umlagerung das Epoxid und der entsprechende Alkoxy-Komplex resultieren. Durch Reaktion des Oxidationsmittels mit dem Alkoxy-Komplex gelangt man zurück zu dem am Anfang des Katalysezyklus stehenden Alkylperoxo-Komplex.

Die erfolgreiche Synthese eines Alkylperoxo-Komplexes ist allerdings noch kein Garant dafür, dass tatsächlich eine Epoxidierung nach dem in Schema 9 wiedergegeben Mechanismus ablaufen muss. Abbildung 13 (Kristallstruktur von [V(O)dipic(tbp)(H₂O)], S. 49) zeigt den ersten strukturell bestimmten Alkylperoxo-Komplex, der allerdings nur Epoxide in schlechten Ausbeuten erzeugt.

Mimoun konnte zeigen, dass bei dieser Verbindung eine homolytische Bindungsspaltung der Peroxo-Gruppe während der Katalysereaktion auftritt und die Oxidationsreaktion somit radikalisch ablaufen muss.

Dieses Beispiel soll veranschaulichen, dass bei der Verwendung von Vanadiumkatalysatoren in der Regel eine heterolytische Bindungsspaltung in Epoxidierungsreaktionen mit einer selektiven Übertragung eines Sauerstoffatoms auf die Olefine stattfindet. Dass allerdings auch Ausnahmen auftreten, wurde auf Seite 53 am Beispiel der thermischen Zersetzung von $[V(O)F(tbp)(L_{OMe})]$ diskutiert. Ursachen hierfür liegen in der Koordinationsgeometrie des Liganden. Diese Problematik wird unter anderem Gegenstand der nachfolgenden Diskussion sein

6.2 Epoxidierung von Olefinen mit tert.-Butylhydroperoxid in Anwesenheit verschiedener Vanadiumkatalysatoren.

Auf ihre katalytischen Aktivitäten wurden die Komplexe **1a**, **1b** und **3** bei der Epoxidierung von verschiedenen Olefinen mit tert.-Butylhydroperoxid untersucht. Weiterhin wurden die Verbindungen [V(O)(acac)Cl₂] und [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] als Katalysatoren eingesetzt. In [V(O)(acac)Cl₂] koordiniert der Acetylacetonat-Ligand zweizähnig und in der Verbindung [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] wird das Vanadium nur von einzähnigen Liganden koordiniert. Diese Verbindungen wurden gewählt, um einen Vergleich der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen mit denen der tripodal-koordinierten Verbindungen zu ermöglichen.

Die Katalyse wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt:

- 5 mmol Olefin
- 5 mmol tbhp
- 0,1 mmol Katalysator
- 10 ml Dichlormethan
- Reaktionszeit: 5 h für die Umsetzung mit Cycloocten und den Verbindungen 1a, 1b, 3
 [V(O)(acac)Cl₂] und [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂], 24 h für die Umsetzung mit Styrol, cis-Stilben, trans-Stilben, Norbornen, Cyclohexen mit der Verbindung 1c
- Raumtemperatur
- N₂-Schutzgasatmosphäre

Zuerst wird die katalytische Aktivität der Verbindungen **1a, 1b** und **3** sowie die von [V(O)(acac)Cl₂] und [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] in der Umsetzung mit Cycloocten und ^tBuOOH unter den genannten Bedingungen bestimmt. Die Umsetzung während der Reaktionszeit wird stündlich gaschromatographisch verfolgt. Mit den beiden Verbindungen [V(O)(acac)Cl₂] und [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] erfolgt während dieser Zeitspanne eine effektive Umsetzung zum

Cyclooctenoxid. Die Umsetzung mit den tripodal koordinierten Verbindungen ist im Verhältnis dazu sehr gering. Die Ergebnisse sind in Abbildung 16 und Tabelle 9 wiedergegeben.

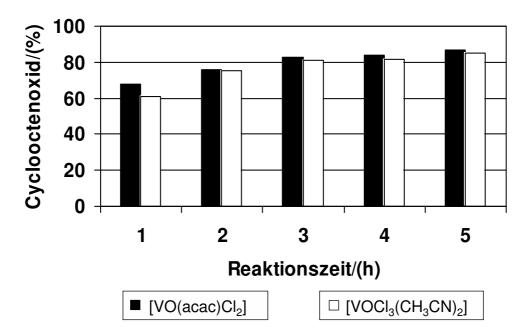


Abbildung 16 Umsetzung von Cycloocten zum Epoxid mit $[V(O)(acac)Cl_2]$ und $[V(O)Cl_3(CH_3CN)_2]$, 5h, RT

 Tabelle 9
 Umsetzung von Cycloocten mit thhp und Katalysatoren, RT, 5h

| | Ausbeute Epoxid (%) | | | | | |
|--|---------------------|-------|------|------|------|--|
| Katalysator | 1 h | 2 h | 3 h | 4 h | 5 h | |
| [V(O)(acac)Cl ₂] | 67.8 | 76.10 | 83.0 | 83.9 | 86.6 | |
| [V(O)(CH ₃ CN) ₂] | 61.0 | 75.1 | 81.0 | 81.5 | 85.1 | |
| $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ | 0.6 | 0.8 | 1.1 | 1.4 | 1.8 | |
| $[V(O)Cl_2(L_{OMe})] \\$ | 2.9 | 4.8 | 5.4 | 6.0 | 6.6 | |
| $[V(O)F(py)(L_{OMe})]BF_4$ | 0.6 | 0.9 | 1.1 | 1.3 | 1.4 | |

Da die katalytischen Aktivitäten der tripodal koordinierten Verbindungen in etwa der gleichen Größenordnung liegen und dabei die Verbindung **1b** die höchste Ausbeute erzielt, werden weitere Umsetzungen von **1b** und verschiedenen Olefinen durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen bleiben bis auf die Reaktionszeit, die auf 24 Stunden erweitert wird, gleich. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

| Olefin | Ausbeute Epoxid (%) |
|---------------|--------------------------|
| Cycloocten | 12,6 |
| Styrol | 3,6 |
| cis-Stilben | 2,8 |
| trans-Stilben | 1,8 |
| Norbornen | - |
| Cyclohexen | 4,1 (1,3 % Cyclohexenol, |
| | 4,5 % Cyclohexenon) |

Tabelle 10 Umsetzung von Olefinen mit thhp und **1b** in CH₂Cl₂, 24h, RT

6.2.1 Oxidation von Allylalkohol

Allylalkohole nehmen bei der Epoxidierung mit Vanadiumkatalysatoren eine Sonderstellung ein. Die Epoxidierung von Allylalkoholen mit Vanadiumkatalysatoren ist Bestandteil vieler Untersuchungen. Vanadium erweist sich in diesen Reaktionen als ein außerordentlich effizienter Katalysator, der regioselektive Epoxidierungen ermöglicht, die sonst mit keinem Epoxidierungsreagenz zu erreichen sind. Als Beispiel hierfür lässt sich die regioselektive Epoxidierung von Geraniol mit the und [V(O)(acac)₂] als Katalysator nennen, bei der das bis dahin unbekannte Monoepoxid entsteht [67], wie in Schema 10 gezeigt wird.

Schema 10 Epoxidierung von Geraniol in Gegenwart von [V(O)(acac)₂]

Als Grund für diese Effizienz wird eine intramolekulare Sauerstoffübertragung vom koordinierten Alkylperoxo-Liganden auf die Doppelbindung des Allylalkohols angenommen, der ebenfalls über die Hydroxo-Gruppe an das Vanadium koordiniert ist.

^[67] Sharpless, K.; Michaelson, R. C., J. Am. Chem. Soc., **95**,6136 (1973)

Abbildung 17 Übergangszustand bei der Epoxidierung von Allylalkoholen

Es wird die Epoxidierung von Allylalkohol zum Glycidol mit the und der Verbindung **1b** durchgeführt. Diese Reaktion findet von Arco ^[68] mit Titanverbindungen, die die (+)- und (-)- Isomere des Diethyl-Tartrats enthalten, industrielle Nutzung.

$$H_2C$$
OH
$$\frac{[V(O)Cl_2(L_{OMe})]}{TBHP}$$
OH

Schema 11 Oxidation von Allylalkohol zu Glycidol

Diese Reaktion wurde entsprechend der oben genannten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Allerdings konnte nach 24 Stunden Reaktionszeit kein Glycidol als Produkt nachgewiesen werden.

6.3 Diskussion

Die Resultate der auf den vorangegangen Seiten untersuchten katalysierten Reaktionen zeigen deutlich, dass die tripodal koordinierten Komplexe 1a, 1d und 4d nur sehr langsam Olefine zu Epoxiden oxidieren. Im Vergleich zu diesen Verbindungen zeigen die Verbindungen [V(O)(acac)₂] und [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] eine hohe katalytische Aktivität und zudem eine hohe Selektivität. Die Ergebnisse der Epoxidierungen von Cycloocten mit diesen beiden Verbindungen sind quasi identisch. Diese Verbindungen sind bezüglich ihrer Reaktivität vergleichbar mit verschiedenen Oxovanadium(IV)- und Oxovanadium(V)-Komplexen. Für die Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV wird in allen Fällen angenommen, dass diese als Precursor zu betrachten sind und erst durch das Oxidationsmittel zum katalytisch aktiven Komplex oxidiert werden. Als eine der am häufigsten eingesetzten Verbindungen muss man in diesem Zusammenhang das [V(O)(acac)₂] nennen, das in einer Vielzahl von Reaktionen eine effektive Katalyse ermöglicht. Aufgrund der Menge der untersuchten Reaktionen sei an dieser Stelle noch einmal exemplarisch die Epoxidierung von Geraniol genannt. Als zusätzliches Beispiel bietet sich noch der Einsatz der Oxovanadium(V)-trialkoxo-Verbindung [V(O)(OiPr)₃] an, bei deren Einsatz man eine nahezu quantitative Epoxidierung von Cyclohexen erzielen kann [59].

Aus Abbildung 16 (S. 62) wird ersichtlich, dass die Oxidation des Cyclooctens mit den Verbindungen [V(O)(acac)Cl₂] und [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] einen asymptotischen Verlauf nehmen.

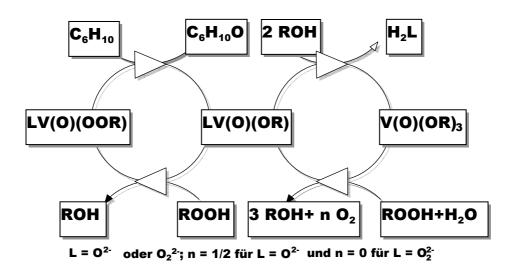
Dieser asymptotische Verlauf wurde bei einer Reihe von Epoxidierungsreaktionen beobachtet. Die Erklärung liegt darin, dass während der Reaktion die Konzentration an freiem tert.-Butanol zunimmt und die Konzentration des noch vorhandenen Peroxids ständig abnimmt. Die Bildung einer katalytisch aktiven Spezies wird auf diese Weise erschwert.

In Anbetracht der enormen Unterschiede der Reaktionsergebnisse bei den eingesetzten Katalysatoren bzw. Katalysatorprecursor-Verbindungen stellt sich die Frage, wie der Unterschied der katalytischen Aktivitäten der Verbindungen [V(O)Cl₃(CH₃CN)₂] und [V(O)(acac)Cl₂] gegenüber den tripodal koordinierten Verbindungen zu erklären ist und welche Einflüsse der einzähnige CH₃CN-Ligand, der zweizähnige acac-Ligand und der Tripod-Ligand auf das Ergebnis haben können.

Als hilfreich erweisen sich in diesem Zusammenhang die Ergebnisse der Experimente von Talsi et al. $^{[69]}$. Diese untersuchten die Reaktion von $[V(O)(acac)_2]$ mit Alkylperoxiden, deren Zersetzung ohne Gegenwart eines Olefins und die Epoxidierung von Cyclohexen. Talsi et al. gingen von der Annahme aus, dass sich durch Reaktion der Precursor-Verbindung $[V(O)(acac)_2]$ mit dem Oxidationsmittel die katalytisch aktive Verbindung $[V(O)(acac)_2(OOR)]$ bildet.

Mit Hilfe einer speziellen Versuchsanordnung konnten Talsi et al. den Verlauf der Katalyse praktisch simultan mit Hilfe von ¹H-NMR-, ⁵¹V-NMR-Spektroskopie und EPR verfolgen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen, dass die Alkylperoxo-Komplexe [V(O)(acac)₂(OOR)] bei der Umsetzung des [V(O)(acac)₂] mit dem Oxidationsmittel nur in der Startphase der Reaktion vorliegen. Schon nach kurzer Zeit lassen sich sowohl im ¹H-NMR-Spektrum als auch im ⁵¹V-NMR-Spektrum drei weitere Verbindungen detektieren, die tatsächlich in den katalytischen Prozess mit eingebunden sind. Allerdings zeigt die ¹H-NMR-Spektroskopie, dass dies Verbindungen sind, die keinen Acetylacetonat-Liganden mehr enthalten. Talsi et al. schlagen deshalb für die Epoxidierung von Cyclohexen den in Schema 12 skizzierten Katalysezyklus vor.



Schema 12 Mechanismus für die Epoxidierung von Cyclohexen nach Talsi et al.

^[69] 1. Talsi, E. P.; Chinakov, V. P.; Babenko, V. P.; Zamaraev, K. I., J. Mol. Catal., *81*, 235 (1993)

^{2.} Talsi, E. P.; Chinakov, V. P.; Babenko, V. P.; Zamaraev, K. I., React. Kinet. Catal. Lett., *44* (1), 257 (1991)

Die drei gefundenen Komplexe werden als [LV(O)(OOR)], [LV(O)(OR)] und $[V(O)(OR)_3]$ bezeichnet. Da man aus den 1 H-NMR-Spektren schließen konnte, dass diese Verbindungen keinen acac-Liganden mehr enthalten, vermuteten Talsi et al., dass O_2^- oder O_2^{2-} als Liganden koordinieren. Talsi et al. formulierten den Komplex [LV(O)(OOR)] als katalytisch aktive Spezies. [LV(O)(OOR)] epoxidiert Cyclohexen unter Bildung von [LV(O)(OR)], das wiederum zu $[V(O)(OR)_3]$ weiter reagiert. Überschüssiges Oxidationsmittel führt dann zurück zu [LV(O)(OOR)].

Die Intensität des Signals für [LV(O)(OOR)] wird während des Reaktionsverlaufs kleiner, während die Intensitäten der Signale für die beiden anderen Verbindungen mit der Zeit zunehmen.

Die Bildung der drei genannten Komplexe findet auch bei der reinen Umsetzung des [V(O)(acac)₂] mit dem Alkylperoxid statt. Allerdings nimmt die Intensität der Verbindung [LV(O)(OOR] deutlich langsamer ab, so dass man mit Sicherheit sagen kann, dass diese Verbindung als katalytisch aktive Spezies angesehen werden muss.

Die Zugabe von Cyclohexen verändert allerdings nicht die Signallage von [LV(O)(OOR)] im ⁵¹V-NMR-Spektrum. Die Koordination des Olefins an das Metallzentrum unter Bildung eines stabilen Komplexes, wie er im Katalysemechanismus von Mimoun in Schema 9 (S. 60) beschrieben wird, kann so nicht nachgewiesen werden. Allerdings stellt das Olefin auch einen schwachen Liganden dar und der gewünschte Komplex muss als kurzlebiges Intermediat angesehen werden.

Diese Ergebnisse, die man bei der eben beschriebenen Katalyse mit $[V(O)(acac)_2]$ erhält, lassen sich in die Interpretation der Reaktionsergebnisse der Epoxidierungen von Cycloocten mit den Verbindungen $[V(O)(acac)Cl_2]$ und $[V(O)Cl_3(CH_3CN)_2]$ mit einbeziehen.

Die Umsetzungen der Verbindungen 1a und 1b haben gezeigt, dass sich Halogenid-Liganden einfach durch das Alkylperoxid substituieren lassen. Weiterhin kann man aus den oben genannten Ergebnissen folgern, dass der acac-Ligand substituiert oder sogar oxidiert wird.

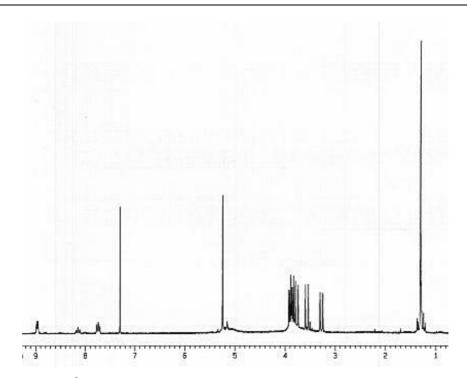
Die Bildung eines katalytisch aktiven Komplexes, der den in Schema 12 gezeigten Zyklus durchläuft, ist für diese Verbindungen denkbar.

Da die Reaktion mit hoher Selektivität zum Epoxid abläuft, kann man einen Reaktionsablauf, wie ihn Mimoun beschreibt (Schema 9) annehmen. Durch die Verdrängung der Liganden ist immerhin die Schaffung wenigstens einer Koordinationsstelle möglich.

Zum Vergleich wird die Katalyse der Epoxidierung von Cycloocten mit tbhp und **1b** im ¹H-NMR-Spektrum verfolgt. Während der kompletten Reaktionszeit wurde nur das bekannte Spektrum der Verbindung [V(O)Cl(tbp)(L_{OMe})] beobachtet. Das bedeutet, dass dieser Komplex in Lösung und in überschüssigem Oxidationsmittel sehr stabil ist. Offensichtlich wird der Tripod-Ligand nicht verdrängt. Da er besonders stabil gegenüber Oxidationsmitteln ist, kann man ebenfalls ausschließen, dass er durch das Oxidationsmittel oxidiert wird. Dies bestätigt auch die Isolation des Alkylperoxo-Komplexes, die man ja in einem Überschuss an Oxidationsmittel erhält. Dies bedeutet auch, dass das Vanadiumzentrum während der Katalyse stets oktaedrisch koordiniert wird.

Voraussetzung für den von Mimoun vorgeschlagenen Reaktionsweg ist, dass im ersten Schritt eine Koordination des Olefins an das Metallzentrum erfolgt. Dafür muss der Komplex eine freie Koordinationsstelle aufweisen, die äquatorial und benachbart zum Peroxo-Liganden liegt, damit im nächsten Schritt die Insertion des Olefins unter Ausbildung des bereits beschriebenen Fünfringes stattfinden kann.

Aus vorangegangenen Kapiteln ist bekannt, dass das Vanadiumzentralatom in den Verbindungen 1a, 1b und 5a oktaedrisch koordiniert ist. In Kapitel 5 wurden die Alkylperoxo-Komplexe thematisiert, bei denen auch eine oktaedrische Koordination vorausgesetzt wird, wenn eine end-on-Koordination des Alkylperoxo-Liganden vorliegt. Damit kann die Bedingung für den ersten Schritt des Katalysemechanismus nicht erfüllt werden, da keine Koordinationsstelle äquatorial benachbart zur Koordinationsstelle frei ist. Diese wird sowohl durch je einen Chlorid- und Fluorid-Liganden als auch vom Liganden L_{OMe} blockiert. Für die Reaktion von 5a mit tbhp konnte zwar der entsprechende Alkylperoxo-Komplex nicht als kristalliner Feststoff isoliert werden, das ¹H-NMR-Spektrum in Abbildung 18 zeigt aber deutlich, dass der Alkoxy-Ligand der Verbindung [V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})] von einem Alkylperoxo-Liganden substituiert wird. Auf diese Weise bildet sich die Verbindung [V(O)(py)(tbp)(L_{OMe})]BF₄. In diesem Fall verhindern der Tripodund der Pyridin-Ligand eine Koordination des Olefins.



 $\textbf{Abbildung 18} \ ^{1}\text{H-NMR-Spektrum von } [V(O)(py)(tbp)(L_{OMe})]BF_{4}$

Vergleiche mit anderen Metall-Komplexen und deren Koordinationsgeometrie bestätigen den Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und freier Koordinationsstelle in benachbarter Position zum Peroxo-Liganden. In diesem Zusammenhang soll noch einmal der Unterschied zwischen den beiden Alkylperoxo-Komplexen [V(O)(OPhsal)(OOR)] und $[V(O)dipic(tbp)(H_2O]$ aufgegriffen werden.

Während [V(O)(OPhsal)(OOR)] nach dem in Schema 9 (S. 60) dargestellten Mechanismus reagiert und mit hoher Selektivität Olefine zu Epoxiden oxidiert, werden Olefine von [V(O)dipic(tbp)(H₂O)] nur schlecht und nicht stereospezifisch umgesetzt. Des Weiteren beobachtet man, dass diese Verbindung zu Hydroxylierungen aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe führt. Dies sind Belege dafür, dass eine homolytische O-O-Bindungsspaltung stattfindet und die Reaktionen nach einem radikalischen Mechanismus verlaufen. Da keine freie Koordinationsstelle vorhanden ist, die das Olefin besetzen kann, wird eine Epoxidierung über die heterolytische Bindungsspaltung vermieden.

Das gleiche gilt auch für die in Abbildung 19 gezeigten Molybdän- und Titan-Komplexe. In diesen Fällen wird die freie Koordinationsstelle von einem anionischen Liganden oder von zweizähnigen oder wie beim letzten Beispiel dieser Abbildung durch einen Porphyrin-Liganden besetzt [70], [71], [72].

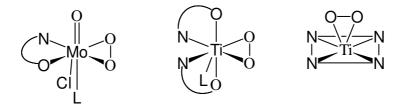


Abbildung 19 Beispiele für katalytisch inaktive Peroxo-Komplexe

Für die Verbindungen **5a** und **5b** ist eine Substitution der Halogeno-Liganden durch das freie Olefin nicht zu vermuten. In Kapitel 1 wurde die hohe Stabilität der Halogeno-Komplexe **1a** und **1b** beschrieben und die nachfolgenden Kapitel belegten, dass jeweils nur ein Halogenid-Ligand substituiert wird. Es soll noch einmal betont werden, dass in diesen Fällen anionische Liganden das hoch geladene Vanadiumzentralatom koordinieren. Da Vanadium in der Oxidationsstufe +V eine d⁰-Elektronenkonfiguration aufweist, ist auch eine π -Rückbindung zum Olefin nicht möglich, so dass nur eine sehr schwache Lewis-Säure-Lewis-Base-Wechselwirkung zwischen Olefin und Vanadiumatom zu erwarten ist. Zudem spielt der sterische Anspruch des Liganden L_{OMe} eine weitere Rolle.

Nimmt man wie oben beschrieben für die Verbindung $\mathbf{5a}$ an, dass sich durch die Umsetzung mit dem Oxidationsmittel der katalytisch aktive Komplex $[V(O)(py)(tbp)(L_{OMe})]$ bildet, dann müsste das Olefin in seiner Rolle als Neutral-Ligand den Neutral-Liganden Pyridin verdrängen.

Aber auch das ist problematisch, wie weitere Fälle aus der Literatur belegen. Starke σ -Donoren wie zum Beispiel hmpt erweisen sich als Inhibitoren.

Chaumette P.; Mimoun, H.; Saussine L.; Fischer J.; Mitschler, A., J. Organomet. Chem., 250, 21 (1983)

Mimoun, H.; Postel, M.; Casabianca, F.; Fischer, J.; Mitschler, A., Inorg. Chem., 21,1303 (1982)

^{1.} Marchon, J.- C.; Latour, J. M.; Boreham, C. J., J. Mol. Catal., 7, 227 (1980);

^{2.} Guilard, R.; Latour, J. M.; Lecomte, C.; Marchon, J.- C.; Protas, J.; Ripoll, D., Inorg. Chem, *17*, 1228 (1978)

Bedenkt man die Resultate aus den Kapiteln 2 und 3 ist es fraglich, ob überhaupt eine Olefinkoordination an den tripodal koordinierten Verbindungen möglich sein kann. Die Resultate aus diesen Abschnitten zeigen, dass sich Komplexe mit einem Neutral-Liganden überhaupt erst darstellen lassen, wenn der Neutral-Ligand ein starker σ -Donor ist, ansonsten bildet sich der Bisligand-Komplex $[V(O)(L_{OMe})_2]^+$. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass dies auch für Olefine gilt, da diese nur über eine schwache Lewis-Säure-Lewis-Base-Bindung koordiniert werden können.

Belegt wird diese Annahme durch ein weiteres Experiment. Gibt man zu der Katalyselösung aus Olefin, Oxidationsmittel und Verbindung 1a eine zum Katalysator äquimolare Menge Antimonpentachlorid hinzu, findet keine Epoxidierung statt. Wie in Kapitel 2 beschrieben, findet eine sofortige Bildung des Bisligand-Komplexes statt, der zum Teil ausfällt. Selbst bei einem 50-fachen Überschuss an Olefin findet bevorzugt die Bisligandbildung statt. Zudem muss man eine sterische Hinderung berücksichtigen, die durch den Liganden und die Olefine bedingt wird.

Eine Epoxidierung nach dem von Mimoun vorgeschlagenen Mechanismus ist somit auszuschließen. Die Ergebnisse der Katalysen belegen aber auch die Bildung von Nebenprodukten. Die Produkte Cyclohexenol und Cyclohexenon bei der Epoxidierung von Cyclohexen und Benzaldehyd bei der Epoxidierung von Styrol weisen darauf hin, dass eine radikalische Reaktion abläuft. Dies wurde schon für die gezeigte Zersetzung der Verbindung 6a vermutet. Die geringen Ausbeuten lassen darauf schließen, dass diese Radikalreaktion relativ langsam verläuft.

Eine Epoxidierung von Allylalkoholen, wie sie sonst beim Einsatz von Vanadium(V)-Komplexen beobachtet wird, scheint ausgeschlossen. Die axiale Position zur Vanadylgruppe ist durch ein Bein des Tripod-Liganden koordiniert. Somit kann der Allylalkohol nicht wie in Abbildung 17 gezeigt koordiniert werden und die Doppelbindung kann die für eine selektive Epoxidierung notwendige Orientierung nicht einnehmen. Natürlich kann der Allylalkohol wie andere Alkohole auch einen Halogenid-Liganden substituieren. Damit würde er aber eine äquatoriale Position einnehmen, die eine intramolekulare Sauerstoffübertragung wie im beschriebenen Mechanismus schwierig macht. Des Weiteren kann der gebildete Alkoxy-Komplex wieder durch freies tert.-BuOOH substituiert werden.

Fasst man diese Ergebnisse zusammen, so muss man zu dem Schluss kommen, dass der Einsatz des Tripod-Liganden zwar eine Stabilisierung der Oxovanadium(V)-Komplexe bewirkt, für die Katalyse jedoch bedeutet der Einsatz des Liganden, dass die Katalysatoren während der Reaktionszeit auf eine Koordinationsgeometrie festgelegt sind, die eine effektive Oxidation der eingesetzten Olefine zum Epoxid nicht zulässt.

7. Zusammenfassung

7.1 Zusammenfassung

Die Synthese verschiedener Oxovanadium(V)-Komplexe und deren katalytischen Eigenschaften in Epoxidierungsreaktionen werden untersucht.

Durch einfache Umsetzung der Natriumsalze der Liganden $L_R^- = [\eta^5 - (C_5H_5)Co\{PR_2(O)\}_3]^-$ (R = OMe, OEt) mit den Oxovanadiumtrihalogeniden $V(O)X_3$ (mit X = F, Cl) können die stabilen Verbindungen der Zusammensetzung $[V(O)X_2(L_{OR})]$ dargestellt werden. Diese Verbindungen zeichnen sich durch eine erstaunliche Stabilität gegen Luftfeuchtigkeit und Reduktionsprozesse aus und unterscheiden sich somit von den meisten Verbindungen dieser Art. Die Kristallstruktur von $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ wurde bestimmt. Der Komplex kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit a = 9.633(3) Å, b = 15.014(5) Å und c = 15.369(5) Å, $\beta = 100.12(2)^\circ$.

Ein Bromo-Komplex der gleichen Zusammensetzung kann durch die Bromierung der vorher genannten Verbindungen nicht synthetisiert werden. Der Bromo-Ligand erweist sich als zu schwacher Ligand. In einer Konkurrenzreaktion bildet sich aufgrund des Chelateffektes die extrem hydrolyseempfindliche Bisligandverbindung $[V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$.

Reaktionen dieser Halogeno-Komplexe mit Alkoholen zeigen, dass diese sehr stabile Oxovanadium(V)-alkoxyhalogeno-Komplexe der Zusammensetzung [V(O)X(OR)(L_{OMe})] (mit X = F, Cl u. R = Me, Et, iPr, Ph und) bilden. Die Hydrolyse des Fluoro-Komplexes [V(O)F₂(L_{OMe})] und die der Komplexe der Zusammensetzung [V(O)F(OR)(L_{OMe})] ergeben den dreikernigen Komplex [{V(O)(L_{OMe})O}₃], bei dem die Vanadiumatome über Sauerstoffbrücken verbunden sind.

Bei der Umsetzung der Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexe und der Oxovanadium(V)-halogenoalkoxy-Komplexe mit Lewis-Säuren in Gegenwart koordinierender Moleküle zeigt sich, dass eine Abstraktion eines Halogeno-Liganden und die Insertation eines Neutral-Liganden nur mit sehr starken Donoren wie Pyridin und Hexamethylphoshorsäuretriamid möglich ist. Hierbei können die Verbindungen $[V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF_4$ und $[V(O)(OEt)(hmpt)(L_{OMe})]BF_4$ isoliert werden.

Andere Liganden mit geringerer Donorstärke, wie z. B. Acetonitril und thf, koordinieren nicht. In diesen Fällen überwiegt der Chelateffekt und es kommt zur Bildung von Bisligand-Komplexen der Zusammensetzung $[V(O)L_{OMe}]_2Z$ (mit $Z = BF_4$, Sb_2Cl_{-11}).

Bei der Messung der ³¹P- und der ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindung bei verschiedenen Temperaturen zeigt sich, dass dieser Vanadiumkomplex nicht starr ist.. Dieser Befund lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass bei Raumtemperatur ein rascher Austausch des nicht koordinierenden und des koordinierenden P=O-Donorzentrums der Liganden stattfindet, so dass beide L_{OMe}-Liganden im Zeitmittel äquivalent werden. Kühlt man eine Lösung in Aceton-d₆ auf 195 K ab, gelingt es, den Austausch einzufrieren

Durch einfache Umsetzung der Verbindungen $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ und $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ mit Alkylhydroperoxiden ROOH (mit R = tert.-Butyl und C_9H_{11}) lassen sich Alkylperoxo-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[V(O)X(OOR)(L_{OMe})]$ darstellen. Diese Verbindungen sind gekühlt lagerfähig, zersetzen sich aber bei Raumtemperatur sowohl im festen Zustand als auch in Lösung.

Die Verbindungen $[V(O)F_2(L_{OMe})]$, $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ und $[V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF_4$ werden beispielhaft als Katalysatoren in Epoxidierungsreaktionen eingesetzt und mit ein- und zweizähnig koordinierten Oxovanadium(V)-Komplexen verglichen. Dabei wird ein Katalysezyklus angenommen, bei Alkylperoxokomplexe als katalytisch aktive Verbindungen gebildet werden. Die Epoxidierungen verschiedener Olefine zeigen, dass die tripodal koordinierten Verbindungen nur in geringen Ausbeuten die gewünschten Epoxide bilden.

Ursachen für die schlechte Aktivität der Verbindungen werden zum einen in der Koordinationsgeometrie der Alkylperoxo-Komplexe gesehen, die einen Katalysemechanismus nur schwer zulassen. Zum anderen verhindert die stabilisierende Wirkung des Tripod-Liganden eine effiziente Katalyse.

Eine selektive Übertragung eines Peroxosauerstoffatoms auf die eingesetzten Olefine wird hierbei ausgeschlossen. Die geringe Ausbeute an Epoxiden wird auf die Bildung des Radikals ROO• zurückgeführt.

7.2 Summary

The synthesis of different oxovanadium(V)-complexes and their behaviour as catalytic compounds in epoxidation reactions are studied.

The sodium salts of the tripodal oxygen ligands $L_R^- = [\eta^5 - (C_5H_5)Co\{PR_2(O)\}_3]^-$ (R = OMe, OEt) react with the oxovanadium halides $V(O)F_3$ and $V(O)Cl_3$ to yield compounds of the type $[V(O)(X_2)(L_R)]$. These complexes distinguish themselves from other oxovanadium(V) halide complexes by their stability in humid air and their resistance to chemical reduction. Halide exchange reactions with $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ and $[V(O)(F_2)(L_{OMe})]$ looking to prepare the analogous bromo-complex $[V(O)Br_2(L_{OMe})]$ led to the isomer $[VO(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$. The crystal structure of $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ has been determined by single crystal x-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic space group P21/n with a = 9.6332(8), b = 15.0312(11) and c = 15.3742(12)Å, $\beta = 100.181(8)^\circ$. The coordination around vanadium is distorted octahedral.

The compounds $[V(O)X_2(L_{OMe})]$ react with alcohols and phenol with substitution of one halide ligand to form alkoxo-complexes $[V(O)X(OR)(L_{OMe})]$, R = Me, Et, i-Prop, Ph. In the presence of water, however, these compounds are hydrolysed. Defined products can be obtained for the hydrolysis of $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ and $[V(O)F(OR)(L_{OMe})]$ whereas the hydrolysis of the chloro-complexes leads to a mixture of paramagnetic compounds.

During the hydrolysis of the fluoro-complexes the fluoride ligands are substituted and a complex with the composition VO_2L_{OMe} can be isolated. The crystal structure shows that the oxo-bridged trimer [$\{V(O)(L_{OMe})O\}_3$] was synthesized.

In the presence of Lewis acids and neutral ligands it can be shown that the halide ligands in $[V(O)X_2(L_{OMe})]$ and $[V(O)X(OR)(L_{OMe})]$ can be abstracted accompanied by a substitution reaction.

With BF₃ the fluoride ligand in the alkoxo-complex [V(O)F(OEt)L_{OMe}] can be exchanged for pyridine and hmpt to yield [V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF₄ and [V(O)(OEt)(hmpt)(L_{OMe})]BF₄. Analogous attempts to exchange the halide ligand for tetrahydrofuran and acetonitrile (with BF₃ for [V(O)F₂(L_{OMe})] and [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] and SbCl₅ for [V(O)Cl₂(L_{OMe})] and [V(O)Cl(OEt)(L_{OMe})]) induces a rearrangement reaction that leads to the vanadium complex [V(O)(L_{OMe})₂]Z (with $Z = BF_4^-$ and $Sb_2Cl_{11}^-$). The crystal structure of [V(O)(L_{OMe})₂]BF₄ has been determined. Its ¹H- and ³¹P-NMR spectra show that it is a highly fluxional vanadium complex at ambient temperature in solution. The two tripodal ligands L_{OMe}⁻ coordinate the

vanadium centre as bidentate or tridentate ligands. The exchange of bidentate/tridentate coordination is slowed down on the NMR time scale below about 195 K.

Alkylperoxo-complexes of the general composition $[V(O)X(OOR)(L_{OMe})]$ are formed in substitution reactions of $[V(O)X_2(L_{OMe})]$ with ROOH (with R = tert.-butyl and C_9H_{11}). These compounds can be stored when cooled but decompose in both the solid state and solution at room temperature.

The compounds [V(O)F₂(L_{OMe})], [V(O)Cl₂(L_{OMe})] and [V(O)F(OEt)(py)(L_{OMe})] were used exemplarily as catalysts in the epoxidation of olefins. One can assume that the epoxidation runs through a catalytic cycle in which the alkylperoxo-complexes play the part of the active catalytic compounds. The above mentioned compounds show a poor catalytic activity in these oxidation reactions. The reason for the low catalytic activity can be traced back on the coordination geometry of the formed alkylperoxo-complex. The octahedral coordination geometry does not allow the oxidation reaction to run through a proper catalytic cycle on the one hand. On the other hand the stabilizing effect of the tripod-ligand inhibits an efficient catalytic cycle as well. A selective oxidation of the olefins by the catalytic compounds as it would be demanded for a catalytic cycle can be excluded. The small amounts of formed epoxide can be ascribed to the formation of the ROO• radical which can react with the olefins.

8. Experimenteller Teil

8.1 Allgemeines

Die Arbeiten wurden in Schlenktechnik unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Schutzgas (Stickstoff) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt und entgast.

Für Mikrofiltrationen wurden Membranfilter der Firma Schleicher & Schuell mit einer Porenweite von 1µm verwendet.

Die physikalisch-chemischen Untersuchungen wurden mit Hilfe folgender Geräte durchgeführt:

NMR-Spektroskopie

¹H-NMR- und ³¹P{¹H}-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 Spektrometer bei 299 K aufgenommen. Die ergänzenden NMR-Untersuchungen zur Verbindung **4b** [VO(L_{OMe})₂]BF₄ (³¹P, ³¹P{¹H}-COSY) wurden auf einem Bruker DRX 500 durchgeführt. Für die ³¹P-Spektren wurde 85 % H₃PO₄ als externer Standard eingesetzt, bei den ¹H-NMR-Spektren wurde TMS als interner Standard verwendet.

Die chemischen Verschiebungen sind nach der δ -Konvention in ppm angegeben. Das von den unvollständig deuterierten Lösungsmitteln stammende Signal diente als Referenz. Für die Vanadium-Spektren wurde $V(O)Cl_3$ als Standard verwendet.

Die Signalmultiplizitäten sind durch die folgenden Abkürzungen gekennzeichnet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, vt = virtuelles Triplett, m = Multiplett.

Massenspektroskopie/Gaschromatographie

Die EI-Massenspektren wurden mit einem Gerät der Fa. Varian, Modell MAT 311 A, und die FAB-Spektren mit einem Gerät der Fa. Finnigan, Modell MAT 8200, gemessen. Die GC-MS-Chromatogramme wurden mit einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard, Modell 5890 A mit dem Massendetektor Modell 5970 MSD, durchgeführt.

Die Katalyseversuche wurden mit einem Gaschromatographen, Modell 5890 mit FID-Detektor, der Fa. Hewlett Packard vermessen.

Bei der Epoxidierung von Cycloocten wurde als Referenzsubstanz Cyclooctan eingesetzt.

Bei allen anderen Katalyseversuchen wurde Decan als Referenzsubstanz verwendet.

CHN-Analyse

Die CHN-Analyse wurde vom Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine -Universität mit einem Gerät der Fa. Perkin Elmer, Modell Analysator 263 bestimmt. Die gerätebedingte Messgenauigkeit beträgt 0.3 %.

Folgende Substanzen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:

NaL_{OMe} [73]

NaL_{OEt} [73]

py*BF₃ [74]

V(O)Cl₃(CH₃CN)₂ [22]

V(O)Cl₂(acac) [22]

 $\left[V(O)(L_{OMe})_2\right]^{\,[18]}$

V(O)F₃, V(O)Cl₃, V(O)SO₄·5H₂O, Et₂O·BF₃-Lösung, sowie NOBF₄ wurden von der Firma Fluka bezogen. Phenyltrifluormethansulfonat und Hexamethylphoshorsäuretriamid wurde von der Firma Aldrich bezogen.

^[73] Kläui, W.; Lenders, B.; Hessner, B.; Evertz, K., Organometallics, 7, 1357 (1988)

^[74] Iijima, K.; Noda, T.; Maki, M.; Sasase, T.; Shibata, S., J. Mol. Struct., **144**, 169 (1986)

8.2 Darstellung der Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexe

8.2.1 Darstellung von $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ (1a)

 $0.5~g~(1.0~mmol)~NaL_{OMe}~und~0.15~g~(1.2~mmol)~V(O)F_3~werden~in~10~ml~Acetonitril~suspendiert.$ Man lässt so lange rühren, bis eine tiefrote Lösung entstanden ist, die nur noch von fein verteiltem NaF getrübt wird.

Man gibt 5 ml Diethylether zu der Lösung und filtriert über einen Membranfilter. Anschließend wird die Lösung weitgehend im Vakuum eingeengt. Dann wird erneut Diethylether zugegeben und die Lösung zum Kristallisieren bei -20°C gekühlt.

Ausbeute: 0.51 g = 87 %.

Analysen für C₁₁H₂₃CoP₃O₁₀VF₂ (556.09): C 23.7 (ber. 23.7), H 4.1 (4.2) %.

 1 H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 3.67 (d, 6H, CH₃), 3.89 (vt, 6H, CH₃), 3.92 (vt, 6H, CH₃), 5.18 (s, 5H, Cp).

³¹P{ 1 H}-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 111 (t, J_{PP} = 147 Hz), 133 (d, J_{PP} = 147 Hz).

MS (EI): $m/z = 537 ([V(O)F(L_{OMe})]^+, 18 \%), 518 ([V(O)(L_{OMe})]^+, 100 \%).$

8.2.2 Darstellung von $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ (1b)

Zu 10 ml Dichlormethan werden 100 μ l (1.0 mmol) frisch destilliertes V(O)Cl₃ gegeben. Zu der hellroten Lösung werden 0.5 g (1.0 mmol) NaL_{OMe} gelöst in 20 ml Dichlormethan, zugetropft. Die Lösung nimmt eine tiefrote Färbung an und man lässt 2 Stunden rühren. Anschließend gibt man ca. 10 ml Hexan zu der Lösung und filtriert über Membranfilter. Nach der Filtration wird das Lösungsmittelgemisch abkondensiert und der dunkelrote Feststoff aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.51 g = 82 %.

Analyse für C₁₁H₂₃CoP₃O₁₀VCl₂ (589.00): C 22.4 (ber. 22.4), H 3.9 (3.9) %.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta/ppm = 3.84$ (m, 12H, CH₃), 5.22 (s, 5 H, Cp).

³¹P{ 1 H}-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 109 (t, J_{PP} = 144 Hz), 135 (d, J_{PP} = 144 Hz.).

MS (FAB+, NBA): $m/z = 518 (V(O)(L_{OMe})]^+$, 100 %), 154 (61 %), 136 (50 %), 77 (48 %).

8.2.3 Darstellung von $[V(O)F_2(L_{OEt})]$ (1c)

 $0.5~g~(0.9~mmol)~NaL_{OEt}~und~0.13~g~(1.0~mmol)~V(O)F_3~werden~in~10~ml~Dichlormethan~suspendiert. Man lässt so lange rühren, bis eine tiefrote Lösung entstanden ist, die nur noch von feinverteiltem NaF getrübt wird. Man gibt 5 ml Diethylether zu der Lösung und filtriert über einen Membranfilter. Man kondensiert das Lösungsmittelgemisch ab und kristallisiert aus einem Lösungsmittelgemisch von Dichlormethan und Hexan um.$

Ausbeute: 0.55 g = 96 %.

Analyse für C₁₇H₃₅CoP₃O₁₀VF₂ (640.25): C 31.7 (ber.31.9), H 5.5 (5.5) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.35 (m, 18 H, CH₃), 4.2 (m, 12 H, CH₂), 5.13 (s, 5H, Cp).

³¹P{ 1 H}-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 105 (t, J_{PP} = 149 Hz), 126 (d, J_{PP} = 149 Hz).

MS (EI), $m/z = 640 \text{ (M}^+, 28 \text{ \%)}, 621 ([V(O)F(L_{OEt})]^+, 13 \text{ \%)}, 601 ([V(O)(L_{OEt})]^+, 100 \text{ \%)}.$

8.2.4 Darstellung von [V(O)Cl₂(L_{OEt})] (1d)

Zu 10 ml Dichlormethan werden 80 µl (0.9 mmol) frisch destilliertes V(O)Cl₃ gegeben. Zu der hellroten Lösung werden 0.50 g (0.9 mmol) NaL_{OEt}, gelöst in 10 ml Dichlormethan, zugetropft. Die Lösung nimmt eine tiefrote Färbung an und man lässt 2 Stunden rühren. Anschließend gibt man ca. 10 ml Hexan zu der Lösung und filtriert über Membranfilter. Nach der Filtration wird das Lösungsmittelgemisch abkondensiert und der dunkelrote Feststoff aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.57 g = 94 %.

Analyse für $C_{17}H_{35}CoP_3O_{10}VCl_2$ (673.16): C 30.2 (ber. 30.3), H 5.2 (5.2) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.34 (t, 18 H, CH₃), 4.25 (m, 12 H, CH₂), 5.18 (s, 5 H, Cp).

³¹P{ 1 H}-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 106 (t, J_{PP} = 144 Hz), 129 (d, J_{PP} = 144 Hz).

MS (EI): $m/z = 637 ([V(O)Cl(L_{OEt})]^+, 67 \%), 602 ([V(O)(L_{OEt})]^+, 56 \%), 137 [VOCl_2]^+, 77 \%), 37 (HCl^+, 100 \%).$

8.2.5 Synthese von $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ (1b) und $[V(O)Cl_2(L_{OEt})]$ (1d) durch Reaktion von $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ (1a) und $[V(O)F_2(L_{OEt})]$ (1c) mit Trimethylchlorsilan

1b und **1d** lassen sich ebenfalls durch Umsetzung von **1a** und **1c** mit Trimethylchlorsilan darstellen. Dazu löst man jeweils 0.59 g (1.0 mmol) der Verbindung **1a** und 0.67 g (1.0 mmol) **1d** in 10 ml Dichlormethan und gibt unter Rühren 0.5 ml Trimethylchlorsilan zu der Lösung. Nach der Zugabe des (CH₃)₃SiCl färbt sich die Lösung tiefrot. Man lässt zwei Stunden rühren, kondensiert dann das Lösungsmittelgemisch ab. Den Rückstand kristallisiert man aus einem Gemisch aus Dichlormethan, Trimethylchlorsilan und Diethylether um.

Ausbeute: ca. 90 %.

8.2.6 Allgemeine Umsetzung von [V(O)X₂(L_{OMe})] mit Br₂

Darstellung von $[V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$ (1e)

Als Edukte für die Bromierung dienen die Verbindungen **1a** und **1b.** Man löst 0.56 g (1.0 mmol) [V(O)F₂(L_{OMe})] oder 0.59 g (1.0 mmol) [V(O)Cl₂(L_{OMe})] in 30 ml CH₂Cl₂ und gibt 2.5 ml Brom zu der Lösung. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch drei Stunden bei Raumtemperatur rühren, wobei ständig N₂ durch die Lösung geleitet wird. Nach Beendigung der Reaktionszeit werden das Lösungsmittel und das überschüssige Brom in eine Kühlfalle abkondensiert. Im Kolben bleibt ein schwarzes, harzartiges Produkt zurück. Man löst den Rückstand in wenig Dichlormethan und gibt solange Pentan zu der Lösung, bis ein schwarz-brauner Feststoff ausfällt. Man filtriert das Produkt ab, wäscht den Niederschlag mit Hexan und trocknet das Produkt im Vakuum.

Ausbeute: 0.57 g = 42 %.

Analyse für $C_{22}H_{46}Co_2P_6O_{20}V_2Br_4$ (1355.80): C 19.4 (ber. 19.5), H 3.4 (3.4) %.

 1 H-NMR (CD₃NO₂): δ/ppm = 3.80 (d, 6 H, CH₃), 4.05 (virt. t, 6 H, CH₃), 4.10 (virt. t, 6H, CH₃), 5.63 (s, 5H, Cp).

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (CD₃NO₂): δ /ppm = 122 (t, J_{PP} = 133 Hz), 136 (d, J_{PP} = 133 Hz).

MS (FAB+, NBA): $m/z = 970 (M^+, 100 \%) 518 ([V(O)(L_{OMe})]^+, 62 \%).$

MS (FAB-): $m/z = 387([V(O)Br_4]^2, 2\%), 306([V(O)Br_3]^2, 8\%) 145([V(O)Br_1]^2, 2\%).$

8.3 Solvolysereaktionen der Oxovanadium(V)-halogeno-Komplexe

8.3.1 Darstellung von $[V(O)F(OR)(L_{OMe})]$ (2a-d) (a: R = Me, b: R = Et, c: R = i-Prop, d: R = Ph).

 $1.0 \text{ mmol } [V(O)F_2(L_{OMe})]$ werden in 10 ml Acetonitril gelöst und mit jeweils 2.5 mmol des entsprechenden Alkohols versetzt. Es findet ein Farbwechsel von dunkelrot nach gelb-orange statt. Bei der Umsetzung mit Phenol wird die Lösung blau. Man lässt über Nacht rühren und kondensiert dann das Lösungsmittelgemisch ab.

2a [V(O)F(OMe)(L_{OMe})]

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm 3.88 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.13 (s, 5 H, Cp), 5.85 (s, 3 H, CH_{3 Methoxy}).

$2b [V(O)F(OEt)(L_{OMe})]$

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm 1.53 (t, 3 H, CH_{3 Ethoxy}), 3.73 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.12 (s, 5 H, Cp), 6.36 (m, 1H, CH_{2 Ethoxy}), 6.40 (m, 1 H, CH_{2 Ethoxy}).

$2c [V(O)F(OiPr)(L_{OMe})]$

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm 1.48 (d, 3 H, C(CH₃)_{2 Isopropoxy}), 1.54 (d, 3 H, C(CH₃)_{2 Isopropoxy}), 3.72 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.10 (s, 5 H, Cp), 7.02 (m, CH_{Isopropoxy}).

$2d [V(O)F(OPh)(L_{OMe})]$

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm 3.88 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.15 (s, 5 H, Cp), 7.1 (m, 5 H, – CH_{Phenoxy}).

8.3.2 Darstellung von $[V(O)CI(OR)(L_{OMe})]$ (2e-f) (mit R = Et, Ph)

0.59 g (1.0 mmol) [V(O)Cl₂(L_{OMe})] werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 2.5 mmol des entsprechenden Alkohols, gelöst in Dichlormethan, versetzt. Es findet ein Farbwechsel von rot-braun nach gelb-braun, bei der Umsetzung mit Phenol nach blau statt. Man lässt über Nacht rühren und kondensiert dann das Lösungsmittelgemisch ab. Anschließend werden die Produkte diffusionskontrolliert kristallisiert. Dazu wird der

Rückstand in einer Lösung von 50 % Dichlormethan und 50 % Hexan gelöst. Die Lösung wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend vorsichtig mit Hexan überschichtet.

$2e [V(O)Cl(OEt)(L_{OMe})]$

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.54 (t, 3 H, CH_{3 Ethoxy}), 3.77 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.13 (s, 5 H, Cp), 6.28 (m, 1H, CH_{2 Ethoxy}), 6.77 (m, 1 H, CH_{2 Ethoxy}).

$2f[V(O)Cl(OPh)(L_{OMe})]$

Ausbeute: 0.44 g = 68 %.

Analyse für C₁₇H₂₈CoP₃O₁₁VCl (646,65): C 31.6 (ber. 31.6), H 4.2 (4.4) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 3.81 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.17 (s, 5H, Cp), 7.44 (m, 5H, CH_{2 Penoxy}).

MS(EI): m/z = 646 (M $^+$, 22 %), 611 ([V(O)(OPh)(L_{OMe})] $^+$, 18 %), 518 ([V(O)(L_{OMe})] $^+$, 100 %).

8.3.3 Darstellung von $[V(O)CI(OR)(L_{OEt})]$ (2g-h) (a: R = OEt, i-Prop, X = CI)

1.0 mmol [V(O)Cl₂(L_{OEt})] werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit jeweils 2.5 mmol des entsprechenden Alkohols versetzt. Es findet ein Farbwechsel von rot-braun nach braun-gelb statt. Man lässt über Nacht rühren und kondensiert dann das Lösungsmittelgemisch ab. Anschließend werden die Produkte diffusionskontrolliert kristallisiert. Dazu wird der Rückstand in einer Lösung von 50 % Dichlormethan und 50 % Hexan gelöst. Die Lösung wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend vorsichtig mit Hexan überschichtet.

$2g[V(O)Cl(OEt)(L_{OEt})]$

Ausbeute: 0.43g = 63 %.

Analyse für $C_{19}H_{40}CoP_3O_{11}VCl$ (682,77): C 33.4 (ber. 33.4), H 5.8 (5.9) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.30 (t, 18 H, CH_{3-Ligand}), 1.50 (t, 3H, CH_{3 Ethoxy}), 4.21

(m, 12 H, CH_{2 Ligand}), 5.1 (s, 5H, Cp), 6.23 (m, 1H, CH_{2 Ethoxy}), 6.74 (m, 1H, CH_{2 Ethoxy}).

 $^{31}P\{^{1}H\}$ -NMR (CDCl₃): 109 (t, J_{PP} = 140 Hz), 120 (t, J_{PP} = 140 Hz), 126 (t, J_{PP} = 140 Hz).

MS(EI): m/z = 682 (M⁺, 19 %), 647 ([V(O)(OEt)(L_{OMe})]⁺, 18 %), 602 ([V(O)(L_{OEt})]⁺, 100 %).

$2h [V(O)Cl(OR)(L_{OEt})]$

Ausbeute: 0.51 g = 75 %

Hz).

Analyse für C₂₀H₄₁CoP₃O11VCl (695.79): C 34.2 (ber. 34,4), H 6.0 (6.0) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.33 (t, 18H, CH_{3 Ligand}), 1.49 (d, 3H, CH_{3 Isopropoxy}), 1.55 (d, 3H, CH_{3 Isopropoxy}) 4.20 (m, 12 H, CH_{2 Ligand}), 5.08 (s, 5H, Cp), 7.22 (m, 1H, CH _{Isopropoxy}). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): 109 (t, J_{PP} = 140 Hz), 119 (t, J_{PP} = 140 Hz), 126 (t, J_{PP} = 140

MS (EI): $m/z = 696 (M^+, 4 \%), 661 ([V(O)(OiPr)(L_{OEt})]^+, 17 \%), 602 ([V(O)(L_{OEt})]^+, 49 \%).$

8.3.4 Darstellung von $[\{V(O)(L_{OMe})O\}_3]$ (3)

 $0.55~g~(1.0~mmol)~[V(O)F_2(L_{OMe})]$ werden in 10~ml Wasser gelöst. Die Lösung wird über Nacht gerührt, anschließend wird das Wasser abkondensiert. Der rot-braune Rückstand wird aus einem Gemisch aus 1,2-Dichlorethan und Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.29 g = 55 %.

Analyse für $C_{33}H_{69}Co_3O_{33}P_9V_3$ (1602.28); C 24.5 (ber. 24.7); H 4.2 (4.3) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm 3.84 (m, 18 H, CH₃), 5.14 (s, 5H, Cp).

Siehe auch Kristallstrukturdaten Anhang 7.2.

8.4 Synthese von kationischen Oxovanadium(V)-Komplexen

8.4.1 Darstellung von $[V(O)(L_{OMe})_2]CIO_4$ (4a)

Variante A

 $0.55~g~(1.0~mmol)~[V(O)F_2(L_{OMe})]$ werden 10~ml Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 0.5~ml Perchlorsäure. Es bildet sich unverzüglich ein schwarzer Niederschlag.

Dieser wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Waschen wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.45 g = 86 %.

Analyse für C₂₂H₄₆ Co₂ClO₂₃P₆V (1056.05); C 24.7 (ber. 25.0); H 4.2 (4.4) %.

¹H-NMR (Aceton-d6): δ /ppm = 3.79 (d, 6 H, CH₃), 4.03 (vt, 6 H, CH₃), 4.07 (vt, 6 H, CH₃, 5.74 (s, 5 H, Cp).

³¹P{ ¹H}(Aceton-d6) δ /ppm: 121.9 (t, J_{PP} = 133 Hz), 135.4 (d, J_{PP} = 133 Hz).

MS (FAB+, NBA): $m/z = 969 ([V(O)(L_{OMe})_2]^+, 100 \%), 518 ([V(O)(L_{OMe})]^+, 61 \%).$

MS (FAB-, NBA): m/z = 99 (ClO₄, 100 %).

Variante B

 $0.50~g~(0.51~mmol)~[V(O)(L_{OMe})_2]$ werden in 10~ml Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 0.55~g~(1.0~mmol) Ammoniumcer(IV)-nitrat und 0.5~ml Perchlorsäure gelöst in Wasser. Die Lösung wird sehr dunkel und ein schwarz-brauner Feststoff fällt aus. Der Feststoff wird mit Wasser gespült und anschließend im Vakuum getrocknet. Anschließend wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.21 g = 40 %.

8.4.2 Darstellung von [V(O)(L_{OMe})₂]BF₄ (4b)

Variante A

0.50 g (0.86 mmol) [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] oder 0.46 g [V(O)F₂(L_{OMe})] (0.83 mmol) werden in 10 ml thf gelöst. Zu der Lösung tropft man eine Lösung von 0.5 ml (4.0 mmol) Et₂O·BF₃ in 3ml thf hinzu. Die Lösung färbt sich dunkelbraun. Durch Zugabe von einigen Millilitern Hexan erreicht man eine Ausfällung eines schwarz-braunen Feststoffes. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Feststoff mit einem Gemisch aus thf/Hexan gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum getrocknet und anschließend aus einem Gemisch aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.31 g = 67 %.

Analyse für $C_{22}H_{46}B$ $Co_2F_4O_{19}P_6V$ (1056.05); C 24.7 (ber. 25.0); H 4.2 (4.4) %.

¹H-NMR (Aceton-d6): δ /ppm = 3.817 (d, 6 H, CH₃), 4.029 (vt, 6 H, CH₃), 4.073 (vt, 6 H, – CH₃, 5.735 (s, 5 H, Cp).

 $^{31}P\{^{1}H\}$ (Aceton-d6) δ /ppm: 121.9 (t, J_{PP} = 133 Hz), 135.4 (d, J_{PP} = 133 Hz).

¹H-NMR (Aceton-d6, 195 K): δ/ppm = 3.673 (d, 6 H, CH₃), 3.791 (d, 6 H, CH₃), 3.924 (vt, 6 H, CH₃), 3.950 (vt, 6 H, CH₃), 4.002 (vt, 6 H, CH₃), 4.014 (vt, 6 H, CH₃), 5.707 (s, 5 H, Cp), 5.960 (s, 5 H, Cp). ³¹P{¹H}(Aceton-d6, 195 K) δ/ppm: 118.9 (t, J_{PP} = 138 Hz), 119.3 (t, J_{PP} = 140 Hz), 128.1 (t, J_{PP} = 128 Hz), 129.2 (t, J_{PP} = 118 Hz), 133.5 (d, J_{PP} = 118 Hz), 133.8 (d, J_{PP} = 128 Hz), 140.4 (d, J_{PP} = 140 Hz), 140.6 (d, J_{PP} = 138 Hz). MS (FAB+, NBA): m/z = 969 ([V(O)(L_{OMe})₂]⁺, 100 %), 518 ([V(O)(L_{OMe})]⁺, 44 %). MS (FAB-, NBA): m/z = 87 (BF₄⁻, 100 %).

Variante B

Darstellung von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b) durch Oxidation von $[V(O)(L_{OMe})_2]$ mit NOBF₄

Zu 0.47 g NaL_{OMe} (1.0 mmol) und 0.12 g V(O)SO₄·5 H₂O (0.5 mmol) werden 10 ml Acetonitril gegeben. Man lässt über Nacht rühren. Anschließend wird das ausgefallene Natriumsulfat abfiltriert und zu der hellgrünen Lösung werden unter Rühren 58 mg Nitrosyltetrafluoroborat (0.5 mmol) gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich braun. Man gibt solange Diethylether zu, bis ein schwarz-brauner Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird abgetrennt und aus einer Mischung aus Acetonitril und Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.43 g = 82 %.

8.4.3 Darstellung von $[V(O)(L_{OMe})_2]Sb_2CI_{11}$ (4c)

Variante A

 $0.85 \text{ mmol } [V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ oder $[V(O)Cl(OEt)(L_{OMe})]$ werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung werden $0.1 \text{ ml } (0.85 \text{ mmol}) \text{ SbCl}_5$ in 5 ml Acetonitril hinzugetropft. Die Lösung wird augenblicklich dunkelbraun. Man lässt eine halbe Stunde rühren und kondensiert anschließend das Acetonitril vollständig ab. Der

Rückstand wird mehrmals mit einem Gemisch aus Dichlormethan/Pentan gewaschen. Anschließend wird aus Dichlormethan Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.26 g = 39 %.

Variante B

 $0.85 \text{ mmol } [V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ oder $[V(O)Cl(OEt)(L_{OMe})]$ werden in einem Gemisch aus 7 ml Dichlormethan und 3 ml Hexan gelöst. Zu der Lösung gibt man $0.1 \text{ ml } SbCl_5$. Es fällt sofort ein schwarz-brauner Feststoff aus. Das Lösungsmittelgemisch wird abdekantiert und der Feststoff mehrmals mit einem Gemisch aus Hexan/Dichlormethan gewaschen. Danach wird der Feststoff im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wird aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.65 g = 73 %.

Analyse für C₂₂H₄₆Co₂O₁₉P₆VSb₂Cl₁₁ (1602,74); C 16.2 (ber. 16,4); H 2.8 (2.9) %.

 1 H-NMR (Aceton-d6): δ/ppm = 3.79 (d, 6H, CH_{3 Ligand}), 4.34 (m (vt), 12 H, CH_{3 Ligand}), 5.63 (s, 5H, Cp).

MS (EI): $m/z = 970 ([V(O)(L_{OMe})_2]^+, 100 \%), 518 [V(O)(L_{OMe})]^+, 75 \%).$

MS (FAB, Anion): $m/z = 663 (Sb_2Cl_{12})^{-}$, 261 (SbCl₄)⁻.

8.4.4 Darstellung von [V(O)(L_{OMe})₂]triflat (4d)

 $0.55~g~(1.0~mmol)~[V(O)F_2(L_{OMe})]$ werden 10~ml Wasser gelöst. Zu der Lösung gibt man 1.0~ml Phenyltrifluormethansulfonat. Es bildet sich unverzüglich ein schwarzer Niederschlag. Dieser wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach dem Waschen wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Der getrocknete Feststoff wird in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.5 g = 85 %.

¹H-NMR (Aceton-d6): δ /ppm = 3.79 (d, 6H, CH_{3 Ligand}), 4.34 (m (vt), 12 H, CH_{3 Ligand}), 5.63 (s, 5H, Cp).

 ${}^{1}P\{{}^{1}H\}$ (Aceton-d6) δ /ppm: 122 (t, $J_{PP} = 139$ Hz), 136 (d, $J_{PP} = 139$ Hz).

 $MS(EI): \ m/z = 970 \ ([V(O)(L_{OMe})_2]^+, \ 100 \ \%), \ 518 \ ([V(O)(L_{OMe})]^+, \ 44 \ \%)$

MS (FAB, Anion): m/z = 149 (CF₃SO₃, 100 %).

8.4.5 Darstellung von $[V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF_4$ (5a)

0.50 g (0.86 mmol) [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Zu der Lösung tropft man eine Lösung von 0.13 g (0.86 mmol) py·BF₃ in 5 ml Acetonitril hinzu. Man lässt über Nacht rühren. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von Orange nach Rot. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand aus Dichlormethan und Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 0.39 g = 62 %.

Analyse für C₁₈H₃₃BCoF₄NO₁₁P₃V (729.06); C 29.6 (ber. 29.7); H 4.6 (4.6) %.

¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1.51 (t, 3 H, CH_{3 Ethoxy}), 3.21 (d, 6 H, CH_{3 Ligand}), 3.36 (d, 6 H, CH_{3 Ligand}), 3.77 (d, 6 H, CH_{3 Ligand}), 3.89 (d, 6 H, CH_{3 Ligand}), 3.90 (d, 6 H, CH_{3 Ligand}), 5.20 (s, 5 H, Cp), 6.3 (m, 1 H, CH_{2 Ethoxy}), 6.73 (m, 1 H, CH_{2 Ethoxy}), 7.7 (m, H, CH_{Pyridin}), 8.15 (m, H, CH_{Pyridin}), 8.91 (d, 1H, CH_{Pyridin}).

 31 P{ 1 H}-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 115 (t, P, J_{PP} = 144 Hz), 126(t, P, J_{PP} = 144 Hz), 134 (t, P, J_{PP} = 144 Hz).

MS (EI): $m/z = 642 ([V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]^+, 5 \%), 563 ([V(O)(OEt)(L_{OMe})]^+, 100 \%),$ 519 ($[V(O)(L_{OMe})]^+, 50 \%$).

MS (Anionen, FAB): $m/z = 87 BF_4$.

8.4.6 Darstellung von [V(O)(OEt)(hmpt)(L_{OMe})]BF₄ (5b)

0.5 g (0.86 mmol) [V(O)F(OEt)(L_{OMe})] werden in 10 ml Acetonitril gelöst. Zu der Lösung tropft man eine Lösung von 0.18 g (1.0 mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid und 0.12 ml (1.0 mmol) Et₂O·BF₃ in 5 ml Acetonitril hinzu. Man lässt über Nacht rühren. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von Orange nach Rot. Danach wird das Lösungsmittel abkondensiert und der Rückstand in Dichlormethan/Diethylether gereinigt. Das Produkt fällt als zäher und harzartiger Feststoff an.

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.45 (t, 3 H, CH_{3 Ethoxy}), 2.85 (d,18 H, CH_{3 hmpt}), 3.8 (m (6 Dubletts), 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.29 (s, 5 H, Cp), 6.30 (m, 1 H, CH_{2 Ethoxy}), 6.65 (m, 1 H, CH_{2 Ethoxy}).

8.5 Alkylperoxo-Komplexe

8.5.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkylperoxo-Komplexe [V(O)F(OOR)(L_{OMe})] (5a-c)

1.0 mmol der Verbindungen **1a** und **1b** werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit einem Milliliter des Peroxides versetzt. (für tbp-Komplexe: 5.5 M Lösung von tert.-Butylhydroperoxid in Decan, für cmp-Komplexe: Cumolhydroperoxid in Cumol, Fluka).

Bei der Zugabe des the bei der Zugabe des Cumolhydroperoxides beobachtet man einen Farbwechsel nach braun-violett. Man lässt eine Stunde bei Raumtemperatur rühren und kondensiert dann das Lösungsmittel und das überschüssige Peroxid im Vakuum ab. In allen Fällen bleiben dunkle Öle zurück, die man nochmals mit Hexan wäscht. Die Öle werden in einer Mischung aus Dichlormethan und Hexan gereinigt. Hierbei konnte nur $[V(O)F(tbp)(L_{OMe})]$ als kristalliner Feststoff, die anderen Produkte als Öle erhalten werden.

$5a [V(O)F(tbp)(L_{OMe})]$

Ausbeute: 0.30 g = 48 %.

Analyse für C₁₅H₃₁CoP₃O₁₂V (626.20); C 28.4 (ber. 28.7); H 5.1 (5.2) %.

 1 H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1.35 (s, 9 H, CH_{3 Butoxy}), 3.79 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.13 (s, 5 H, Cp).

$5b [V(O)Cl(tbp)(L_{OMe})]$

 1 H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1.37 (s, 9 H, CH_{3 Butoxy}), 3.82 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.16 (s, 5 H, Cp).

$5c [V(O)F(cmp)(L_{OMe})]$

¹H-NMR (CDCl₃): δ /ppm = 1.63 (s, 3 H, CH_{3 Methyl}), 1.71 (m, 6 H, CH_{3 Methyl}), 3.67 (m, 18 H, CH_{3 Ligand}), 5.07 (s, 5 H, Cp), 7.43 (m, 5 H, CH_{Phenyl}).

8.6 Katalyseversuche

8.6.1 Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Olefinen mit tert.-Butylhydroperoxid

5 mmol Olefin und 5 mmol the werden in 10 ml Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung gibt man 0.1 mmol Katalysator. Man lässt bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionszeiten sind in der nachfolgenden Tabelle 11 angegeben. Die Ausbeute des gebildeten Epoxids wird bei den Umsetzungen mit Cycloocten stündlich, bei den anderen Versuchen nach 24 Stunden bestimmt. Bei der Epoxidierung von Cycloocten wurde als Referenzsubstanz Cyclooctan (5 mmol), bei den anderen Versuchen Decan (5 mmol) eingesetzt.

Tabelle 11 Ergebnisse der Katalyseversuche

| Olefin/ Menge | Katalysator/Menge | Reaktionszeit | Ausbeute |
|---------------|---|---------------|------------|
| (mg) | (mg) | (h) | Epoxid (%) |
| Cycloocten | [V(O)(acac)Cl ₂] | 5 | 86,6 |
| Cycloocten | [V(O)(CH ₃ CN) ₂] | 5 | 85,1 |
| Cycloocten | $[V(O)F_2(L_{OMe})]$ | 5 | 1,8 |
| Cycloocten | $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ | 5 | 6,6 |
| Cycloocten | $[V(O)(OEt)(py)(L_{OMe})]BF_4$ | 5 | 1,4 |
| Cycloocten | $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ | 24 | 12,6 |
| Styrol | $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ | 24 | 3,6 |
| Cis-Stilben | $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ | 24 | 2,8 |
| Trans-Stilben | $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ | 24 | 1,8 |
| Norbornen | [V(O)Cl ₂ (L _{OMe})] | 24 | - |
| Cyclohexen | $[V(O)Cl_2(L_{OMe})]$ | 24 | 4,1 |
| Allylalkohol | [V(O)Cl ₂ (L _{OMe})] | 24 | - |

9. Anhang

9.1 Kristallstrukturanalyse von [V(O)Cl₂(L_{OMe})]

Geeignete Einkristalle wurden aus einem Gemisch aus Dichlormethan und Hexan gewonnen. Die Reflexintensitäten wurden mit einem CCD-Diffraktometer (STADI4 CCD der Firma Stoe & Cie) bestimmt. Die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 12 enthalten. Die Struktur wurde mit Direktmethoden gelöst und basierend auf F² nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Programmsystem SHELXS und SHELXL–97 ^[75]). Alle H–Atome wurden in berechneten Positionen hinzugefügt. Einige Atome der Methoxy-Gruppen zeigen ungewöhnlich große Auslenkungsparameter U_{ii} bis 0.18 Ų, jedoch brachte eine Verfeinerung mit "split atom positions" keine signifikante Verbesserung des Strukturmodells, so dass diese möglichen Lagefehlordnungen durch jeweils ein Atom beschrieben werden.

Tabelle 12 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 1b

| Summenformel | $C_{11}H_{23}O_{10}Cl_2P_3CoV$ |
|--|---------------------------------|
| Molmasse g·mol ⁻¹ | 588.97 |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.); Z | P2 ₁ /n (14); 4 |
| a/Å | 9.6332(8) |
| b/Å | 15.0312(11) |
| c/Å | 15.3742(12) |
| ß/° | 100.181(8) |
| Zellvolumen V/ Å ³ | 2191.1(3) |
| $\zeta_{r\ddot{o}}/\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$ | 1.785 |
| Kristallform, Kristallfarbe | Prisma, metallisch dunkel braun |
| Kristallgröße/mm | 0.45 x 0.40 x 0.30 |
| Diffraktometer | STADI4 CCD |

| Monochromator | Graphit |
|--|--|
| λ (MoKα)/Å | 0.71073 |
| 2θ-Bereich/° | 3.8 - 55.0 |
| scan-Modus | ω-scan |
| Indizesbereich | -12 ≤ h ≤ 12 |
| | $-19 \le k \le 19$ |
| | $-18 \le 1 \le 20$ |
| Gemessene Reflexe | 54369 |
| Unabhängige Reflexe | 5020 |
| Beobachtete Reflexe | 4313 |
| Vollständigkeit [%] | 99.7 |
| μ /mm ⁻¹ | 1.691 |
| F(000) | 1192 |
| R(int) | 0.054 |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares mit F ² |
| Parameter | 253 |
| R1; wR2 [I>2σ _I] | 0.0487; 0.1255 |
| R1; wR2 (alle Reflexe) | 0.0566; 0.1312 |
| Goodness of fit | 1.069 |
| Gewichtung (SHELXL) | 0.0632; 3.7905 |
| min.; max. Restelektronendichte/eÅ ⁻³ | -0.58; 0.87 |

Tabelle 13 Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/° mit Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern.

| | Bindungslängen/Å |
|--------|------------------|
| Co-C1 | 2.061(4) |
| Co-C2 | 2.064(4) |
| Co-C3 | 2.067(4) |
| Co-C4 | 2.059(4) |
| Co-C5 | 2.059(4) |
| Co-P1 | 2.1634(9) |
| Co-P2 | 2.1465(9) |
| Co-P3 | 2.1478(10) |
| V-O1 | 1.604(3) |
| V-O11 | 2.172(2) |
| V-O21 | 1.954(2) |
| V-O31 | 1.941(2) |
| V-Cl1 | 2.2635(10) |
| V-Cl2 | 2.2625(10) |
| P1-O11 | 1.504(2) |
| P2-O21 | 1.530(2) |
| P3-O31 | 1.530(2) |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |
| | |

| 1 |
|------------------|
| Bindungswinkel/° |
| 91.57(4) |
| 88.91(4) |
| 89.86(4) |
| 95.01(12) |
| 94.20(12) |
| 86.04(10) |
| 177.51(11) |
| 83.58(10) |
| 83.66(10) |
| 95.87(10) |
| 88.69(8) |
| 169.00(8) |
| 86.16(7) |
| 96.30(10) |
| 168.31(8) |
| 90.19(8) |
| 85.01(7) |
| 93.07(4) |
| 117.27(9) |
| 118.14(9) |
| 118.28(10) |
| 134.02(13) |
| 137.21(14) |
| 137.50(15) |
| |

9.2 Kristallstrukturanalysen von $[\{V(O)(L_{OMe})O\}_3]$ und $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$

Kristallstrukturanalyse von $[\{V(O)(L_{OMe})O\}_3]$ (3)

Die Reflexintensitäten wurden mit einem Flächenzähler (STOE IPDS1) gemessen. Die Struktur wurde routinemäßig gelöst (Programmsystem SHELXS $^{[75]}$). Bei der Verfeinerung basierend auf F^2 (Programmsystem SHELXL) mit anisotropen Auslenkungsparametern zeigten sich durch hohe U_{ij} -Werte Tendenzen zu Fehlordnungen in den OMe-Liganden. Die Verfeinerung dieser Gruppen mit "split atom positions" und eingeschränkten Atomabständen, sowie mit den Cp-Ringen als reguläre Pentagone und allen H-Atomen in berechneten Positionen lieferte die in Tabelle 14 angegebenen Ergebnisse.

Kristallstrukturanalyse von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b)

Die Reflexintensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer mit MoK α -Strahlung gemessen. Durch die Längen der Achsen ergaben sich in der Umgebung von sehr starken Reflexen in Einzelfällen asymmetrische Untergrundmessungen. Bei der Strukturlösung [76] und anfänglichen Verfeinerung zeigte sich, dass in den beiden symmetrieunabhängigen Kationen mehrere Atome des inneren Kerns durch eine Translation um c/2 zur Deckung gebracht werden können. Hierdurch waren auch im Datensatz die Reflexe mit 1 = 2n grundsätzlich stärker als solche mit 1 = 2n + 1. Die Verfeinerungen blieben wegen der erwähnten Fehlordnungen sehr unbefriedigend.

^[75] SHELXS und SHELXL-97, G. M. Sheldrick, Program for the Refinement of Crystal

Tabelle 14 Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 3 und 4b

| | 3 | 4b |
|---|--|---|
| Summenformel | $C_{33}H_{72}Co_3F_6O_{34}P_{10}V_3$ | C ₂₂ H ₄₆ B ₄ Co ₂ F ₁₆ O ₁₉ P ₆ V |
| Molmasse g·mol ⁻¹ | 1766.22 | 1056.02 |
| Kristallsystem | monoklin | monoklin |
| Raumgruppe (Nr.); Z | P2 ₁ /c (14); 4 | P2 ₁ /n (14); 8 |
| a/Å | 14.737(1) | 18.822(4) |
| b/Å | 28.417(2) | 22.831(5) |
| c/Å | 17.378(1) | 23.064(5) |
| ß/° | 107.71(1) | 98.45(2) |
| Zellvolumen V/ Å ³ | 6932.3(9) | 9803.6 |
| $\varsigma_{ m r\ddot{o}}/{ m mg}\cdot{ m mm}^{-3}$ | 1.692 | 1.431 |
| Kristallform, Kristallfarbe | Plättchen, hellbraun | Plättchen, hellbraun |
| Kristallgröße/mm | 0.4 x 0.4 x 0.25 | 0.6 x 0.4 x 0.3 |
| Diffraktometer | Stoe IPDS 1 | Bruker P3 |
| Monochromator | Graphit | Graphit |
| λ (MoKα)/Å | 0.71073 | 0.71073 |
| 2θ–Bereich/° | 4.1 - 50.0 | 4.18 - 50.12 |
| scan-Modus | ω-scan | ω: 2θ |
| Indizesbereich | -17 ≤ h ≤ 17 | $0 \le h \le 22$ |
| | $-33 \le k \le 33$ | $0 \le k \le 27$ |
| | -18 ≤1 ≤ 18 | -27 ≤ 1 ≤ 27 |
| Gemessene Reflexe | 98727 | 18287 |
| Unabhängige Reflexe | 11510 | 17257 |
| Beobachtete Reflexe | 7083 | 8056 |
| Vollständigkeit [%] | 94.2 | 99.3 |
| µ/mm ^{−1} | 1.42 | 1.13 |
| F(000) | 3584 | 4304 |
| R(int) | 0.067 | 0.038 |
| Verfeinerung | Full-matrix least-squares mit F ² | Full-matrix least-squares |

| Parameter | 923 | 987 |
|---|--------------|-------------|
| R1; wR2 [I>2σ _I] | 0.058; 0.142 | 0.11; 0.30 |
| R1; wR2 (alle Reflexe) | 0.087; 0.151 | 0.18; 0.35 |
| Goodness of fit | 0.918 | 1.052 |
| Gewichtung (SHELXL) | 0.0991; 0.00 | 0.2; 0.0 |
| min.; max. Restelektronen- dichte/eÅ ⁻³ | -0.62; 0.81 | -0.65; 2.54 |

10. Verzeichnis der Komplexe

1 $[V(O)X_2(L_{OR})]$ a: R = Me, X = F

b: R = Me, X = Cl

c: R = Et, X = F

d: R = Et, X = C1

 $1e [V(O)(L_{OMe})_2][V(O)Br_4]$

 $2 \hspace{1cm} [V(O)X(OR')(L_{OR})] \hspace{1cm} a: R' = Me, \hspace{1cm} R = Me, \hspace{1cm} X = F$

b: R' = Et, R = Me, X = F

c: R' = iPr, R = Me, X = F

d: R' = Ph, R = Me, X = F

e: R' = Et, R = Me, X = Cl

f: R' = Ph, R = Me, X = Cl

g: R' = Et, X = Cl

h: R' = iPr, R = Et, X = Cl

 $[\{V(O)(L_{OMe})\}_3O]$

4 $[V(O)(L_{OMe})_2]Z a: Z = ClO_4$

b: $Z = BF_4$

c: $Z = Sb_2Cl_{11}$

d: Z = triflat

5 $[V(O)(NL)(OEt)(L_{OMe})]BF_4$ a: NL = py

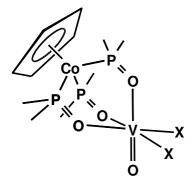
b: NL = hmpt

b: X = Cl R = tert.-Butyl

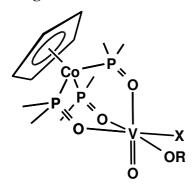
c: X = F $R = C_9H_{11}$

11. Strukturformeln

1a-d



2a-g

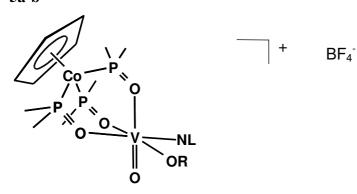


3

4a-d

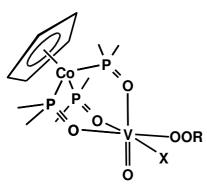
 $mit \ Z = ClO_4^-, \ BF_4^-, \ Sb_2Cl_{11}^-, \ triflat^-$

5a-b



mit NL = py, hmpt

6a-c



mit R = tert.-Butyl, C_9H_{11}

| 12. ADDIIG | dungs-, Tabellen-, und Schemata-verzeichnis | |
|--------------|--|----|
| Abbildung 1 | Kristallstruktur von [V(O)Cl ₂ (L _{OMe})] | 13 |
| Abbildung 2 | Synthese von $[(C_5H_5)V(O)Br_2]$ | 16 |
| Abbildung 3 | ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [V(O)F(OEt)(L _{OMe})] | 25 |
| Abbildung 4 | Resonanzstrukturen für die Oxovanadium(V)-alkoxy-Verbindungen | 25 |
| Abbildung 5 | Struktur von [{HB(pz) ₃ }V(O)Cl(OiPr)] | 26 |
| Abbildung 6 | Kristallstruktur von [$\{V(O)(L_{OMe})O\}_3$] | 31 |
| Abbildung 7 | Kernstruktur der Verbindung $[L_2V_2O_4]_2$ mit $L = [HB(pz^{Me,Me)}]_3^{-1}$ | 32 |
| Abbildung 8 | Kristallstruktur des Kations von [V(O)(L _{OMe}) ₂]BF ₄ (4b) | 36 |
| Abbildung 9 | Dynamisches Verhalten der Tripod-Liganden | 38 |
| Abbildung 10 | Zwei mögliche Strukturen bei 195 K | 39 |
| Abbildung 11 | ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung [V(O)(OEt)(py)(L _{OMe})]BF ₄ | 45 |
| Abbildung 12 | Koordination des Alkylperoxo-Liganden | 49 |
| Abbildung 13 | Kristallstruktur von [V(O)(dipic)(tbp)(H ₂ O)] | 49 |
| Abbildung 14 | Zersetzung von [V(O)F(tbp)(L _{OMe})] innerhalb von 24 h, RT (CDCl ₃) | 52 |
| Abbildung 15 | Stabile Oxovanadium(V)-N,N-Dialkylhydroxo-Komplexe | 56 |
| Abbildung 16 | Umsetzung von Cycloocten zum Epoxid mit $[V(O)(acac)Cl_2]$ und | |
| | [V(O)Cl ₃ (CH ₃ CN) ₂], 5h, RT | 62 |
| Abbildung 17 | Übergangszustand bei der Epoxidierung von Allylalkoholen | 64 |
| Abbildung 18 | 1 H-NMR-Spektrum von [V(O)(py)(tbp)(L _{OMe})]BF ₄ | 69 |
| Abbildung 19 | Beispiele für katalytisch inaktive Peroxo-Komplexe | 70 |
| Schema 1 | Oxidation von Olefinen mit Hilfe von Alkylperoxo-Komplexen | 6 |
| Schema 2 | Synthese von NaL _{OR} | 7 |
| Schema 3 | Darstellung der Komplexe [V(O)X ₂ (L _{OR})] | 12 |
| Schema 4 | Synthese von Oxovanadium(V)-halogenoalkoxy-Komplexen der | |
| | $Zusammensetzung \ [V(O)X(OR)(L_{OR})]$ | 23 |
| Schema 5 | Reaktionen der Verbindungen 1a,1b, 2b, 2e mit Lewis-Säuren, | |
| | $mit Z = Sb_2Cl_{11}^-, BF_4^$ | 35 |
| Schema 6 | Einführung von Pyridin als Neutral-Ligand | 44 |
| Schema 7 | Darstellung von Alkylperoxo-Komplexen der Zusammensetzung | |
| | $[V(O)X(OOR)(I_{OMo})]$ | 50 |

| Schema 8 | Umsetzung von (pypz)CH ₂ COOEt mit V(O)Cl ₃ in CH ₂ Cl ₂ mit ^t BuOOH 58 |
|------------|--|
| Schema 9 | Katalysemechanismus mit heterolytischer O-O-Bindungsspaltung am |
| | Beispiel von [V(O)(OPhsal)(OOR)]60 |
| Schema 10 | Epoxidierung von Geraniol in Gegenwart von [V(O)(acac) ₂]63 |
| Schema 11 | Oxidation von Allylalkohol zu Glycidol64 |
| Schema 12 | Mechanismus für die Epoxidierung von Cyclohexen nach Talsi et al 66 |
| | |
| Tabelle 1 | $Ausgewählte\ Bindungslängen\ in\ [V(O)Cl_2(L_{OMe})]/\mathring{A}14$ |
| Tabelle 2 | CHN-Analyse von V(O)Br ₂ L _{OMe} |
| Tabelle 3 | Chemische Verschiebungen von [V(O)X ₄] ⁻ |
| Tabelle 4 | Chemische Verschiebungen $\delta(^1H,^{31}P)$ von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4(4b)$ bei 299 K. $$. |
| | 38 |
| Tabelle 5 | Chemische Verschiebungen $\delta^1 H$ von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b) bei 195 K 39 |
| Tabelle 6 | Chemische Verschiebungen $\delta^{31}P$ von $[V(O)(L_{OMe})_2]BF_4$ (4b, 4b') bei 195 K 40 |
| Tabelle 7 | Donorzahlen nach Gutmann |
| Tabelle 8 | Chemische Verschiebung der tertButyl-Gruppe im Alkylperoxo-Liganden im |
| | ¹ H-NMR Spektrum. 54 |
| Tabelle 9 | Umsetzung von Cycloocten mit thhp und Katalysatoren, RT, 5h |
| Tabelle 10 | Umsetzung von Olefinen mit tbhp und 1b in CH ₂ Cl ₂ , 24h, RT |
| Tabelle 11 | Ergebnisse der Katalyseversuche |
| Tabelle 12 | Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 1b91 |
| Tabelle 13 | Ausgewählte Bindungslängen/Å und Bindungswinkel/° mit Standardab- |
| | weichungen in Einheiten der letzten Stelle in Klammern93 |
| Tabelle 14 | Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von 3 und 4b |
| | 95 |