

Trabajo de Investigación

METATEISIS OLEFINICA. PARTE 1

ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DEL ATOMO METALICO

J.A. Chamizo*1, M.F. Rubio-Arroyo² y R. Salcedo³

1. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México, D.F.
2. Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
3. Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

Fechas de Recepción:
Junio - 90
Enero - 91

RESUMEN

En este trabajo empleando resultados de cálculos Extended-Hückel se estudia la importancia del metal central en la reacción de metátesis olefínica. Los compuestos considerados son del tipo *cis* $M(O)_4(CH_2CH_2)(CR_2)$ con $M = Cr, Mo$ y W ; y $R = H, OH, Cl$. Los resultados obtenidos sugieren que Mo es el metal más apropiado para esta reacción, lo cual se evaluó al establecer comparaciones con resultados experimentales de compuestos semejantes.

ABSTRACT

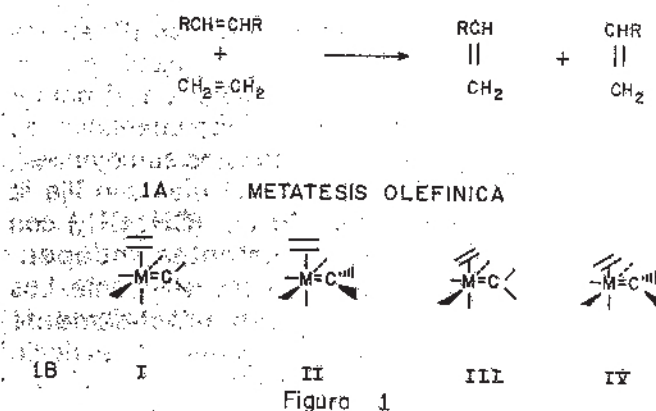
Through EHMO calculations, we have studied the role of central metal atom in the olefin methatesis reaction. The compounds considered in this work are of the type *cis* $M(CO)_4(CH_2CH_2)(CR_2)$ with $M = Cr, Mo$ and W ; and $R = H, OH, Cl$. Our results suggest Mo is the best selection of these three metals for this reaction, in agreement with experimental results on similar compounds as reported earlier.

INTRODUCCION

La reacción de metátesis olefínica (Figura 1A) ha sido intensamente estudiada en la década pasada debido a su gran importancia en la preparación de nuevos compuestos prácticamente inaccesibles por otros caminos¹. El mecanismo más aceptado para esta reacción involucra la presencia de un compuesto carbeno metálico al cual se encuentra unida una olefina², siendo importante hacer notar que de todos los metales del bloque d, únicamente Mo, W y Re son activos.

Para el sistema *cis* carbeno-olefina-metal hay cuatro posibles conformaciones (Figura 1B) y sólo una, la conformación II produce metátesis, como fue predicho por Hoffman en 1981 a través de un cálculo Extended Hückel³ y comprobado posteriormente de manera experimental por diversos investigadores⁴.

* Este trabajo fue presentado en el "3rd. Congress of North America" en Toronto, Canadá; en junio de 1988.



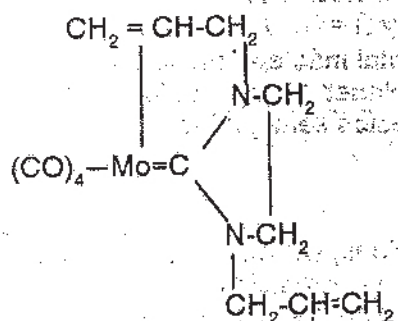
Cálculos *ab initio* realizados por Goddard y Rappé⁵ en sistemas parecidos pero en alto estado de oxidación indican, con respecto al metal, reactividad diferente entre Cr y Mo .

Recientemente fue publicado otro estudio teórico, mucho más completo que los de Hoffman y Goddard; en éste se investigan los diversos efectos

que influyen en la conformación preferencial para este sistema⁶, pero sin considerar explícitamente el papel del átomo metálico, siendo este el tema de la presente investigación.

RESULTADOS Y DISCUSION

En este trabajo se utilizaron como modelo los compuestos de fórmula $M(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CR})_2$ con $M = \text{Cr}, \text{Mo}$ y W ; $\text{R} = \text{H}, \text{OH}, \text{Cl}$ en la conformación II y los resultados obtenidos se compararon con el cálculo del único compuesto de Mo cuya síntesis y caracterización se ha publicado hasta la fecha, el compuesto (I)⁷.



Para evaluar la importancia de las distancias interatómicas en los resultados se calcularon dos conjuntos de compuestos modelo; en el primer caso se tomaron distancias experimentales de estudios de rayos X de compuestos semejantes⁸, mientras que en el segundo se mantuvo fija la geometría del fragmento $M(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ con distancias y ángulos constantes independientemente de la naturaleza del sustituyente. Los resultados obtenidos fueron prácticamente invariables con respecto a las distancias, es decir, cualitativamente son equivalentes.

La figura 2 muestra un diagrama parcial de orbitales moleculares para este tipo de compuestos (particularmente $M(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{CH}_2)(\text{CR})_2$; $\text{R} = \text{H}$), donde se observa la competencia que establecen la olefina y el carbeno a través de un enlace π de retrodonación por el orbital d_{xz} del metal. El resultado es que ambos ligantes se enlazan mutuamente. Los orbitales d_{xy} y d_{yz} prácticamente no participan en el enlace ni con la olefina ni con el carbeno

mientras que el d_{z^2} es responsable del enlace σ con el carbeno.

En la Tabla 1 se muestra la población de traslapamiento para los enlaces metal-carbeno metal-olefina y carbeno-olefina. Allí puede apreciarse que la presencia de los diversos sustituyentes sobre el átomo de carbono no afecta la tendencia general, es decir, cuando el metal es Mo, los ligantes que se encuentran a su alrededor CO , CH_2CH_2 y carbeno (todos ellos aceptores π) están más enlazados entre sí y menos con el metal. Así el enlace metal-carbeno es menos robusto en Mo que en Cr y W. Mientras la población de traslape para el enlace carbeno olefina es máxima en Mo y disminuye en Cr y W. Además, en la tabla se indica que en relación a este proceso la presencia de un segundo enlace π entre el átomo de carbono y el heteroátomo (O y Cl) es de poca importancia.

Por otro lado cuando se compara la estabilidad de los compuestos estudiados, considerando para ello la energía total de los mismos, resulta que los carbenos de Mo son, de nuevo, los menos estables, independientemente del ligante que se encuentre sobre el átomo de carbono, Tabla 2.

De esta manera, tanto el análisis de la población de traslapamiento como el de energía indican que el Mo sería el átomo metálico más adecuado para la reacción de metátesis olefínica ya que forma los compuestos menos estables y en los que la interacción entre los ligantes es máxima.

Una última comparación entre el compuesto modelo $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_2$ y (I) el único carbeno de Mo incorporando una olefina, caracterizado por difracción de rayos X, Tabla 3, indica la importancia de la geometría. En (I) el ángulo que hay entre la olefina y el carbeno es de 66.4° por lo que se encuentra a la mitad entre los conformeros I y II de la figura 1. En este compuesto el metal emplea básicamente dos diferentes orbitales t_{2g} para enlazarse, por un lado con el carbeno y por el otro con la olefina. En la Tabla 3 se puede observar que a pesar de encontrarse a mayor distancia en (I) que en el compuesto modelo, tanto la olefina como los cuatro CO están más unidos al metal. Además, en (I) no hay enlace entre el carbeno y la olefina. No es de extrañar entonces, que los requerimientos experimentales para que este compuesto dé lugar

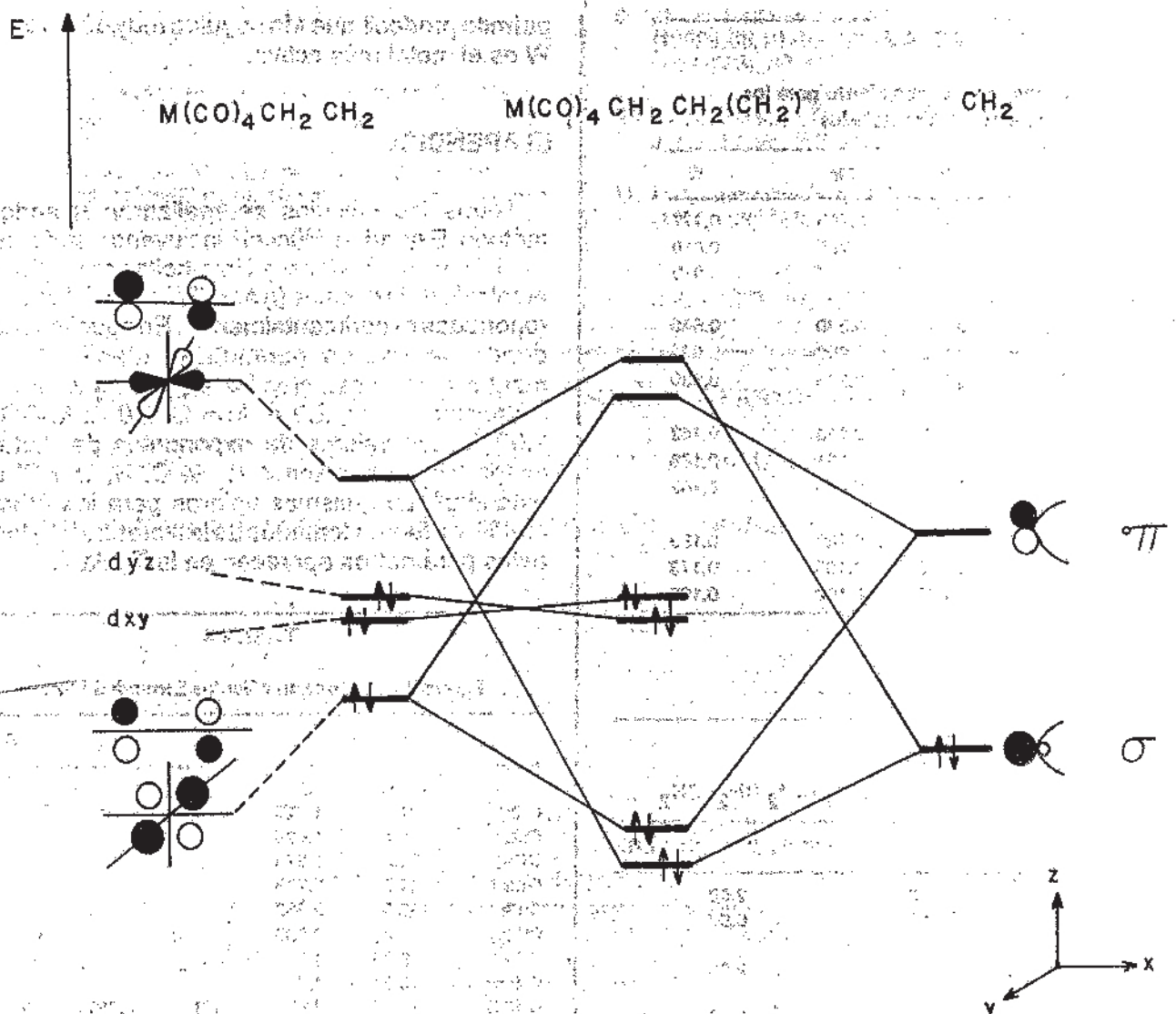


FIGURA 2.— Diagrama parcial de la interacción entre los orbitales del fragmento $M(CO)_4(CH_2CH_2)$ con el carbeno CH_2 (No esta a escala).

TABLA 1

Estabilidad relativa de los compuestos estudiados*

Metal	Cr	Mo	W
Carbeno			
CH_2	4.10	0.0	0.15
$CHOH$	5.19	0.0	1.06
OC_2	4.11	0.0	0.15

* Energía relativa (eV) de los carbenos estudiados respecto a la especie más estable.

a la reacción de metátesis sean mucho más fuertes (65°C por 72 horas)⁷ que los encontrados para sistemas análogos con W en los que la geometría es la adecuada (2 horas a 60°C)⁴.

CONCLUSIONES

El factor más importante en la reacción de metátesis olefínica es la geometría que adquieren los ligantes alrededor del átomo central. Cuando ésta es la misma, el resultado de este trabajo

TABLA 2

Poblaciones de traslapiamiento para los compuestos estudiados

		Cr	Mo	W
M-CO	CCl ₂	0.765	0.755	0.777
	CH ₂	0.765	0.765	0.810
	CHOH	0.775	0.775	0.815
M-C	CCl ₂	0.535	0.530	0.540
	CH ₂	0.610	0.600	0.633
	CHOH	0.610	0.605	0.639
M-C-C	CCl ₂	0.138	0.145	0.142
	CH ₂	0.179	0.191	0.188
	CHOH	0.150	0.163	0.182
M-C-C	CCl ₂	0.198	0.169	0.189
	CH ₂	0.182	0.163	0.173
	CHOH	0.200	0.162	0.195

TABLA 3

Comparación entre (I) y Mo(CO)₄(CH₂CH₂)₂CH₂

Enlace		(I)	Mo(CO) ₄ (CH ₂ CH ₂) ₂ CH ₂
M-C	distancia	2.23	2.00
	población	0.56	0.60
C	distancia	2.43	2.03
	población	0.28	0.16
M-CO*	distancia	2.01	2.00
	población	0.80	0.77
C-C	distancia	2.79	2.30
	población	-0.02	0.19

* Promedio para los cuatro grupos CO.

permite predecir que Mo seguido muy de cerca por W es el metal más activo.

□ APENDICE

Todos los cálculos se realizaron usando el método Extended Hückel⁹ incluyendo la fórmula modificada de Wolfsberg-Helmholtz para H_{ii}¹⁰. Para el cálculo de la especie (I) se utilizaron las distancias reportadas experimentalmente⁷. En aquellos casos donde se usaron geometrías idealizadas se mantuvieron constantes los siguientes valores de distancias M-CO, 2.0 Å, M = C, 2.0 Å; M-CO_{olefina} 2.03 Å. Los valores de exponentes de Slater e integrales coulombianas H_{ii} de C, H, O y Cl son estándar⁹. Los mismos valores para los átomos metálicos fueron tomados de la literatura^{11,12}; todos estos parámetros aparecen en la Tabla 4.

TABLA 4

Parámetros usados en cálculos Extended Hückel

	H _{ii}	ξ ₁	ξ ₂	c ₁	c ₂
H	-13.6	1.3			
C(2s)	-21.4	1.625			
C(2p)	-11.4	1.625			
O(2s)	-32.3	2.275			
O(2p)	-14.8	2.275			
Cl(3s)	-30.0	2.033			
Cl(3p)	-15.0	2.033			
Cl(4s)	- 8.66	1.7			
Cr(4p)	- 5.24	1.7			
Cr(3d)	-11.22	4.95	1.6	0.4877	0.7207
Mo(5s)	- 8.34	1.96			
Mo(5p)	- 5.24	1.90			
Mo(4d)	-10.5	4.54	1.9	0.5899	0.5899
W(6s)	- 8.26	2.341			
w(6p)	- 5.17	2.309			
W(5d)	-10.37	4.982	2.068	0.6685	0.5424

Nota: Para los átomos metálicos se utilizó una expansión doble-ξ al describir los orbitales d correspondientes.

□ REFERENCIAS

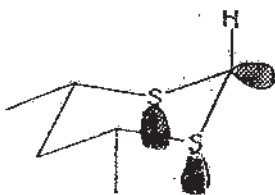
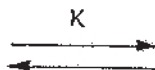
1. K.J. Ivin, "Olefin Metathesis", Academic Press, London (1983).
2. J.L. Harrison and Y. Chavin, *Makromol. Chem* (1970), 141, 161.
3. O. Einsenstein, R. Hoffman and A. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* (1981), 103, 5582.
4. C. Alvarez, H. Rudler, J.C. Daran and Y. Jeanning, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* (1984), 575.

5. A.K. Rappé and W.A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* (1980), 102, 5115.
6. F. Volatron and O. Einsenstein, *J. Am. Chem. Soc.* (1986), 108, 273.
7. J.A. Chamizo and M.F. Lappert, in U. Suchubert (ed), *Advances in Metal Carbene Chemistry*. Kluwer Academic Publishers, Bavaria (1989).
8. U. Schubert, in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (1983).
9. a). R. Hoffman and W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* (1962), 36, 2179, 3489 (1962), 37, 2872. b). Hoffmann R., *ibid* (1963), 39, 1397.
10. J.H. Ammeter, H.B. Burgui, J.C. Thibeault, and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* (1978), 100, 3686.
11. R.H. Summerville and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* (1976), 98, 7240.
12. A. Dedieu, T.A. Albright and R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* (1979) 101, 3141.

El Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN invita

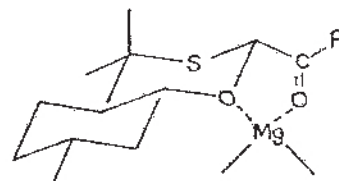
International Conference on Recent Aspects of Stereochemistry and Conformational Analysis

In Honor of Ernest L. Eliel – 43 Years of Outstanding Contributions to Organic Chemistry



Invited Speakers

1. F. Alcedia, Universidad de Sevilla.
2. E. C. Ashby, Georgia Institute Of Technology.
3. W. F. Bailey, University of Connecticut.
4. E. Brunet (Romero), Univ. Autónoma de Madrid.
5. R. Contreras, CINVESTAV-IPN.
6. G. Delgado, Instituto de Química-UNAM.
7. X. A. Domínguez, Tecnológico de Monterrey.
8. S. A. Evans Jr., University of North Carolina-CH.
9. B. Gordillo, CINVESTAV-IPN
10. E. Juaristi, CINVESTAV-IPN.
11. M. K. Kaloustian, Fordham University.
12. J. Koskimies, University of Helsinki.
13. B. E. Maryanoff, Janssen Research Foundation.
14. C. A. Maryanoff, R.W. Johnson Pharm. Res. Inst.
15. W. E. McEwen, University of Massachusetts.
16. D. J. Pasto, University of Notre Dame.
17. L. D. Quin, University of Massachusetts.
18. M. M. Rogic, Mallinckrodt Medical, Inc.
19. K. Soai, Science University of Tokyo.
20. J. Tamariz, ENCB-IPN.



Call for Poster Papers (Dealing with Stereochemistry)
A poster session is planned for the symposium. You are invited to submit a paper for poster presentation.

Requirements:

1. Abstracts of 500-word or equivalent.
2. Under no circumstances should the paper have appeared printed in a journal.
3. Deadline for receipt of papers is July 15.

October 16-18, 1991

Registration Fees: \$50,000.00 M.N. Students.
\$100,000.00 M.N. Professionals.

Send Abstract and Registration Fees to:

Sra. Laura Valencia

Departamento de Química

CINVESTAV-IPN

Phone 752-06-77 ext. 4006

Fax 754-87-07 or 586-65-64 or 752-05-90