

# Estudio teórico-experimental de los productos de oxidación de las olefinas ricas en electrones

por J.A. Chamizo\* (\*) y M.F. Lappert, School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton BN1 9QJ, Inglaterra.

Theoretical and practical study of the oxidation products of the electron rich olefins

Estudi teòric-experimental dels productes d'oxidació de les olefines riques en electrons

Recibido: 25-VIII-1987

## RESUMEN

Se discuten los resultados teóricos obtenidos, empleando el método MNDO con optimización de geometría, acerca de la estructura y reactividad de las olefinas ricas en electrones y de sus productos de oxidación. Estos son comparados con resultados experimentales de compuestos semejantes.

## SUMMARY

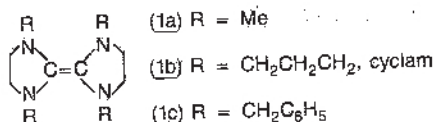
Facing the theoretical results obtained with the MNDO method and geometry optimization, one can study the structure and the reactivity of the electron rich olefins and its oxidation products. These data are compared with the experimental results obtained with similar compounds.

## RESUM

Discussió dels resultats teòrics obtinguts emprant el mètode MNDO, amb optimitació de geometria, sobre l'estructura i reactivitat de les olefines riques en electrons i dels seus productes d'oxidació. Comparació d'aquest resultats amb els obtinguts experimentalment en compostos semblants.

## INTRODUCCION

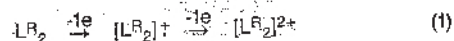
El comportamiento químico del doble enlace C-C tetra-sustituido del etileno está completamente influenciado por las características donadoras, oceptoras, de densidad electrónica de dichos sustituyentes. Así en el tetracianoetileno  $(NC)_2C=C(CN)_2$ , los cuatro grupos aceptores ciano «jalan» densidad electrónica de manera suficientemente efectiva como para convertir este compuesto en un ácido de Lewis<sup>(1)</sup>. Por otro lado, las olefinas ricas en electrones (ore) (1) (aquí se presentan únicamente las que corresponden a este trabajo), con cuatro sustituyentes fuertemente donadores, presentan un doble enlace «rico en electrones» con carácter básico y fuertemente reductor<sup>(2)</sup>.



abreviado LR<sub>2</sub>

Estudios electroquímicos<sup>(3)</sup>, han demostrado que las ore exhiben procesos de oxidación reversible que limitan dos casos bien diferenciados (i) e (ii):

(i) Dos procesos, bien separados, de oxidación de un electrón (R = Me, cyclam) ecuación 1:



(ii) Un sólo proceso de oxidación, involucrando dos electrones (R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ecuación 2:



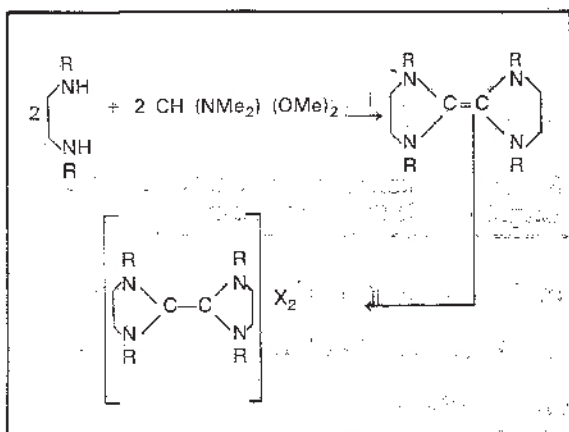
Por el momento no hay una explicación suficientemente satisfactoria para explicar estas diferencias. Por otra parte, a pesar de que se conocen diversas propiedades de los dicaciones, estos aún no han sido caracterizados ni por difracción de rayos X ni por RMN de <sup>13</sup>C, mientras que los monocaciones sólo han sido estudiados en solución a través de la resonancia del spin electrónico<sup>(4)</sup>.

En este trabajo se discuten los resultados teóricos, que sobre las ore y sus productos de oxidación se han obtenido empleando el método semiempírico MNDO, así como la caracterización experimental de algunos de estos productos.

## RESULTADOS

Se hicieron cálculos de OM para LMe<sub>2</sub> con optimización de geometría, así como para sus productos de oxidación, empleando el método MNDO (SCF MO)<sup>(5)</sup>, el cual aparece, indudablemente, como la mejor opción para estudiar este tipo de compuestos<sup>(6)</sup>. La estructura encontrada para LMe<sub>2</sub> fue comparada positivamente con resultados experimentales previos de difracción de electrones para esta molécula<sup>(7)</sup>. Por otra parte se prepararon y caracterizaron las ore (1b) y (1c) como sus productos de oxidación, de acuerdo con las reacciones mostradas en el Esquema 1.

(\*) Dirección actual: División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F. México.



Esquema 1. Síntesis y reacciones de oxidación de las ore.  
 i) En condiciones de destilación, bajo una atmósfera de Ar.  
 ii) I<sub>2</sub> o AgBF<sub>4</sub> (X = I o BF<sub>4</sub>) en acetonitrilo.

## DISCUSION

Las ore presentan una reactividad muy interesante, ya sea en el campo de la química orgánica<sup>(7,8)</sup>, como en el de la organometálica<sup>(9)</sup>, no habiendo sido estudiadas hasta ahora con suficiente detalle a nivel teórico.

La Tabla 1 muestra algunos de los parámetros calculados para la serie L<sup>Me</sup><sub>2</sub>, [L<sup>Me</sup><sub>2</sub>]<sup>+</sup> y [L<sup>Me</sup><sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. El decremento en el orden de enlace para el enlace olefínico C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> y el correspondiente incremento para el enlace adyacente C<sub>2</sub>-N<sub>3</sub> en la secuencia L<sup>Me</sup><sub>2</sub> > [L<sup>Me</sup><sub>2</sub>]<sup>+</sup> > [L<sup>Me</sup><sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, se puede explicar cualitativamente observando la representación esquemática de algunos de los OM del L<sup>Me</sup><sub>2</sub> en la Figura 1. Aquí el HOMO es un orbital molecular de antienlace C-N y de enlace C-C, de ahí que la eliminación de uno o dos electrones de él, incrementa el orden de enlace para C-N y lo disminuye para C-C.

En la Tabla 2 se reportan los datos espectroscópicos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para los nuevos dicaciones, observándose un des-

plazamiento a menor frecuencia (comparado con la ore) de la señal correspondiente a los etilenos del anillo, indicando una menor densidad electrónica alrededor de ellos. Sin embargo el corrimiento a mayor frecuencia en el espectro de infrarrojo de la banda tentativamente asignada a ν<sub>as</sub>(CN<sub>2</sub>) (1630 cm<sup>-1</sup> en [LCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>), sugiere que la densidad electrónica en el enlace C-N es mayor en los cationes que en las ore, de acuerdo con lo predicho teóricamente.

Los OM ocupados más cercanos al HOMO, corresponden a pares solitarios del N. Estos pares solitarios (que en algunas ore son estereoquímicamente activos<sup>(10)</sup>), presentan una carga negativa en las tres especies calculadas y son el punto de ataque inicial de los reactivos electrofílicos<sup>(11)</sup>.

Un resultado interesante es que, de manera opuesta a suposiciones previas<sup>(2)</sup>, estas especies no son planas. Hay un ángulo diedro α entre los dos planos definidos por los anillos de cinco miembros, Figura 2. Esta carencia de planaridad, en las ore, fue reconocida originalmente después del primer estudio por di-

TABLA I

Parámetros calculados para L<sup>Me</sup><sub>2</sub>, [L<sup>Me</sup><sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [L<sup>Me</sup><sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

	L <sup>Me</sup> <sub>2</sub>	[L <sup>Me</sup> <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[L <sup>Me</sup> <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>
Orden de enlace C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> *	1.696	1.152	0.927
C <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	0.981	1.144	1.378
N <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>	0.948	0.904	0.863
Cargas atómicas qC <sub>1</sub>	+0.08	+0.021	+0.33
qN <sub>3</sub>	-0.35	-0.35	-0.31
Angulo diedro (°)	24	54	90
Calor de formación (kJ mol <sup>-1</sup> )	-204.6	773.5	1745.5

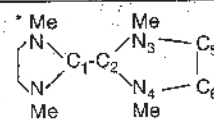


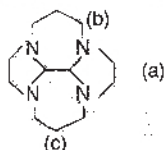
TABLA II

Datos espectroscópicos de RMN para los nuevos dicaciones\*

Compuesto	C-C	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Otros
<sup>1</sup> H [LCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>		4.1 s	4.9 s	
[Lcyciam] <sup>2+</sup>		(a) 3.6 t	(b) 3.9 s	(c) CH <sub>2</sub> anillo 2.1 q, J=6 Hz.
LCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ***		2.7 s	4.9 s	
<sup>13</sup> C [LCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	150.46	51.04	53.34	
[Lcyciam] <sup>2+</sup>	153.36	(a) 48.42	(b) 53.91	(c) CH <sub>2</sub> anillo 27.16
LCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		48.63	55.72	

\* En CD<sub>3</sub>CN. Los desplazamientos químicos en p.p.m. relativos a SiMe<sub>4</sub> = 0 externo.  
 Apreciaturas: s = singulete; t = triplete; q = quintuplete.

\*\*\* Para comparar (en C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>).



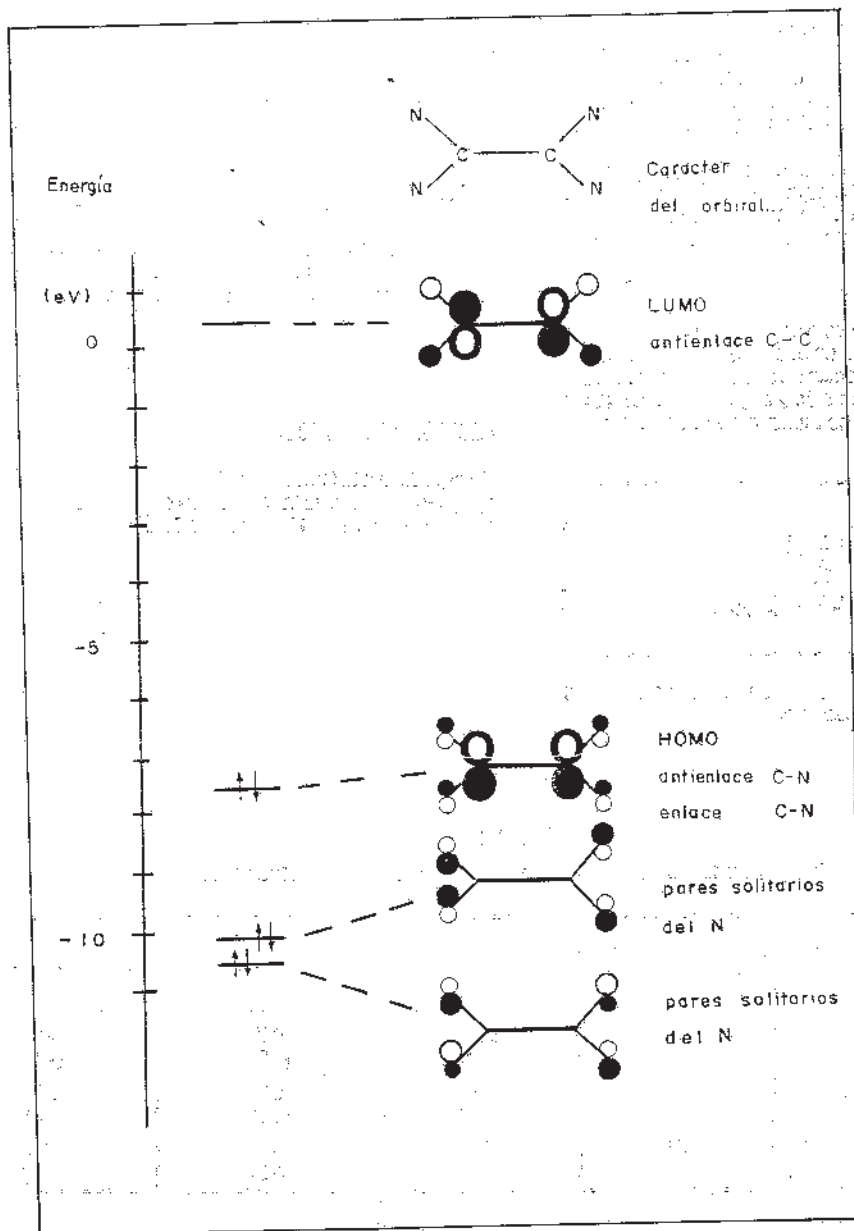


Figura 1. Representación esquemática de algunos orbitales moleculares de  $LMe_2$ .

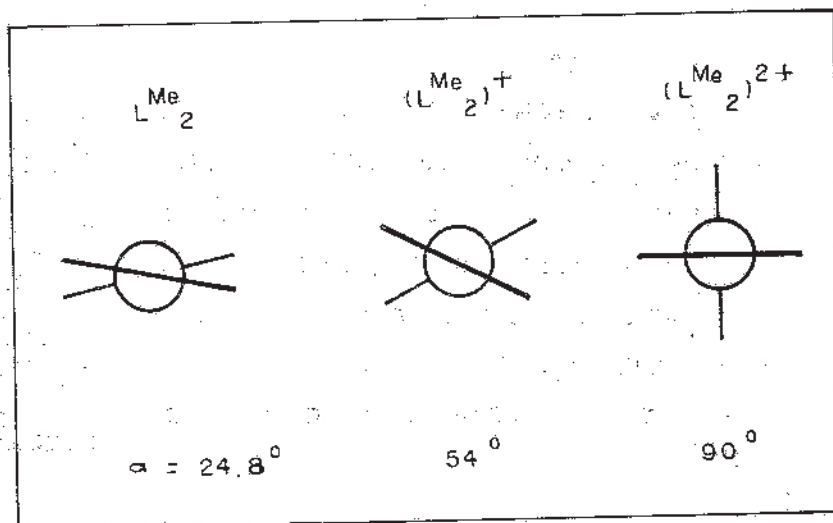


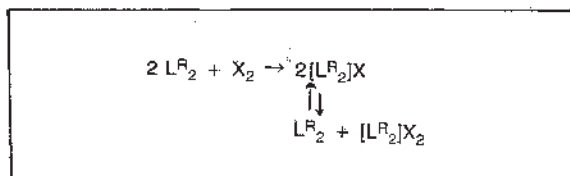
Figura 2. Ángulo diedro en las especies calculadas. Cada línea representa uno de los dos anillos.

fracción de rayos X de  $LCH_5H_5$ <sup>(12)</sup>, así como por recientes resultados del mismo tipo para  $LCH_2C_6H_5$  ( $\alpha = 18^\circ$ )<sup>(13)</sup>. En el caso de los monocaciones la no planaridad de estas especies se había sugerido como consecuencia de los estudios de resonancia del spin electrónico<sup>(4)</sup>. En esta dirección, cálculos MNDO confirman para los radicales del etileno la presencia de un ángulo diedro ( $\alpha = 25^\circ$ )<sup>(14)</sup>.

De los valores del calor de formación para  $LMe_2$  y  $[LMe_2]^+$  el potencial de ionización adiabático para la ore resulta ser 5.9 eV (resultado experimental < 5.4 eV<sup>(15)</sup>). Además, la ecuación 3 se predice exotérmica. Experimentalmente, sin embargo, la posi-



bilidad de aislar y caracterizar este monocación ha sido prácticamente imposible, ya sea que se intente a través de la ecuación 3 o empleando una deficiencia de agente oxidante. Un sistema de reacciones de coproporción y disproporción ayudan a explicar esta situación, como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Reacciones de coproporción y disproporción para las ore y sus productos de oxidación.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos fueron realizados bajo una atmósfera de Ar, con disolventes degasificados y secos.

**Preparación de  $[LCH_2C_6H_5]_2$ .** Una solución de  $I_2$  (0.38 g 1.5 mmol) en acetonitrilo se añade a una suspensión de  $LCH_2C_6H_5$  (0.75 g 1.5 mmol) en acetonitrilo con fuerte agitación. El color de la solución cambia inmediatamente a naranja. La mezcla se agita por 30 minutos y después de concentrar y enfriar a  $-30^\circ C$  precipitan cristales blancos. Estos se filtran y lavan con acetonitrilo frío para dar el compuesto reportado. Las otras sales se preparan de la misma manera, siendo recristalizadas de acetonitrilo/benceno. Los datos analíticos se encuentran en la Tabla 3.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Nacional Autónoma de México el apoyo brindado para la realización de los estudios de doctorado de J.A.Ch. en la University of Sussex.

TABLA III

Puntos de fusión, rendimientos y microanálisis para los compuestos reportados.

Compuesto	P.F. (°C)	Rendimiento (%)	Análisis*		
			C	H	N
$[LCH_2C_6H_5]_2$	215-218	64	53.8 (54.1)	4.7 (4.8)	7.6 (7.4)
$[LCH_2C_6H_5](BF_4)_2$	255-258	70	61.0 (60.6)	5.5 (5.3)	8.0 (8.3)
$[Lcyclam]_2$	259-263	74	30.1 (30.4)	4.5 (4.2)	11.6 (11.8)

\* Valores calculados en paréntesis.

## BIBLIOGRAFIA

- (1). T.L. Lairs and B.C. Mackusick, *Angew.Chem.*, 1961, **73**, 250.
- (2). R.N. Hoffmann, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 1968, **7**, 754; N. Wiberg, *Ibid*, 1968, **7**, 766.
- (3). G. Campbell, K. Spyropoulos and M.F. Lappert resultados por publicar.
- (4). K. Kuwata and D.H. Geske, *J.Am.Chem.Soc.*, 1964, **86**, 2101.
- (5). M.J.S. Dewar and W. Thiel, *J.Am.Chem.Soc.*, 1977, **99**, 4895.
- (6). M.J.S. Dewar and D.M. Storch, *J.Am.Chem.Soc.*, 1985, **107**, 3898.
- (7). J.A. Chamizo and M.F. Lappert, *J. Org. Chem.*, 1989, **54**, 4684.
- (8). J. Hocker and R. Merten, *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.*, 1972, **11**, 965.
- (9). A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell and J.H. Müller, *J.Organomet.Chem.*, 1985, **296**, 173.
- (10). K. Spyropoulos D.Phil. Thesis, University of Sussex, 1985.
- (11). P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, and P.L. Pye, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2160.
- (12). P.B. Hitchcock, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1979, 1314.
- (13). H.A. Jasim, comunicación personal.
- (14). D.J. Bellville and N.L. Bauld, *J.Am.Chem.Soc.*, 1982, **104**, 294.
- (15). Y. Nakato, M. Ozaki, and H. Tsubomura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 1972, **45**, 1299.