

ETUDES THÉORIQUES SUR LE MÉCANISME DE FORMATION D'UN EPOXYDE À PARTIR D'UN MÉTALLOCYCLE. L'ÉTAPE DE CYCLOREVERSION

KEITH F. PURCELL

Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506 (U.S.A.)

(Reçu le 20 septembre 1983)

Summary

Extended Hückel calculations of various intermediates for the reaction of olefins with $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_2$ confirm the viability of olefin coordination and metallocycle formation *trans* to the oxo ligand. Frontier orbital changes and couplings relevant to concerted elimination of epoxide from the metallocyclic unit $\text{MoOOCH}_2\text{CH}_2$ by a cycloreversion step reveal the importance, even in such polar systems, of the antarafacial alignment of the frontier orbitals.

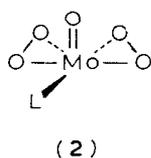
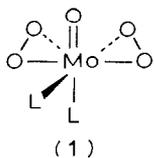
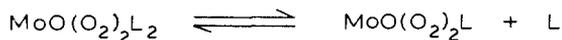
Résumé

Des calculs, de l'espèce EHT, des structures intermédiaires qui se trouvent dans la réaction des oléfines avec $\text{OMo}(\text{O}_2)_2\text{L}$ mettent en évidence la caractère raisonnable de la coordination de l'oléfine et de l'élimination d'époxyde d'une structure peroxométallocyclique par une voie de cycloréversion. On peut analyser convenablement les résultats au moyen des orbitales frontières pour mettre en évidence l'importance de leur interaction antarafaciale, même pour les liaisons polaires du peroxométallocycle.

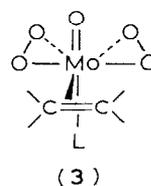
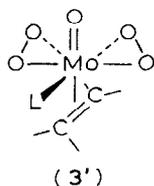
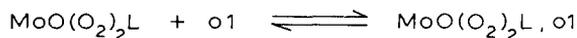
Le but de cette étude est de comparer l'élimination d'époxyde à partir du peroxométallocycle $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OO})$, soit par voie directe, soit par suite de la rotation du groupe $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

Mimoun, sur la base de ses expériences élégantes, suggère [1] que l'époxydation des oléfines par $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}_2$ obéit à un mécanisme que l'on peut décrire comme suit (les structures **3** et **4** étant préférables aux structures **3'** et **4'**).

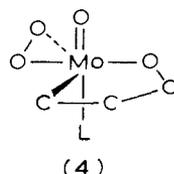
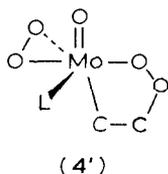
Les deux premières étapes constituent un équilibre de substitution du ligand L par l'oléfine; la troisième étape est l'insertion de l'oléfine dans la liaison MoO du peroxyde, suivie par une quatrième étape: élimination de l'époxyde. Nous remarquons que toutes les espèces métalliques impliquées obéissent à la règle des



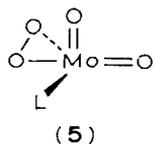
(1)



(2)



(3)



(4)

16/18 électrons de Tolman [2]. Par la méthode théorique EHT, modifiée par Hoffmann pour les composés organométalliques [3], nous avons examiné la stabilité des espèces intermédiaires proposées par Mimoun et étudié spécialement l'élimination de l'époxyde par une étape de cycloréversion (la quatrième étape). Les paramètres structuraux pour le groupe $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ proviennent des résultats de Winter, Mark et Schurig [4].

Pour simplifier et rendre moins onéreux les calculs, nous avons choisi $\text{L} = \text{F}^-$, au lieu de HMPA. Ce choix n'a pas d'influence majeure sur le but de cette étude. Les calculs montrent que la coordination du ligand F^- en position *cis* par rapport au ligand oxo est plus favorable qu'en position *trans* dans toutes les structures de 2 à 5; même la position *trans* pour $\text{L} = \text{F}^-$ (3 et 4) semble être moins favorable que la position *cis* (3' et 4') d'environ 35 kJ/mol. Les populations de recouvrement des liaisons Mo-F dans 1 montrent aussi que la liaison Mo-F axiale est plus faible que la liaison équatoriale, ceci est en accord avec certains résultats expérimentaux [1]. Ainsi les structures les plus favorables sont-elles déterminées par la stabilité de la

liaison Mo–F *cis* à la liaison Mo–oxo. Néanmoins, il reste à vérifier que la distinction entre 3 et 3' et entre 4 et 4' est aussi valable pour les ligands autres que F^- et spécialement ceux, comme le HMPA, qui ne sont pas aussi aptes que F^- à former des doubles liaisons avec Mo. En accord avec ces résultats, nous avons choisi de poursuivre l'étude de l'élimination de l'époxyde à partir de la structure la plus favorable, 4', même si les preuves expérimentales favorisent la structure 4 (L = HMPA).

La rotation de l'oléfine autour de l'axe O–Mo–ol est légèrement empêchée par une barrière d'énergie d'à peu près 6 kJ/mol, la structure ayant l'axe CC dans le plan oxo, Mo, F, étant la plus stable.

La Figure 1 (A) donne le détail de la structure moléculaire au début des calculs et montre les coordonnées de réaction pour l'étape de cycloréversion. Les coordonnées P et R sont définies par rapport à un axe qui se trouve dans le plan xy, qui passe par

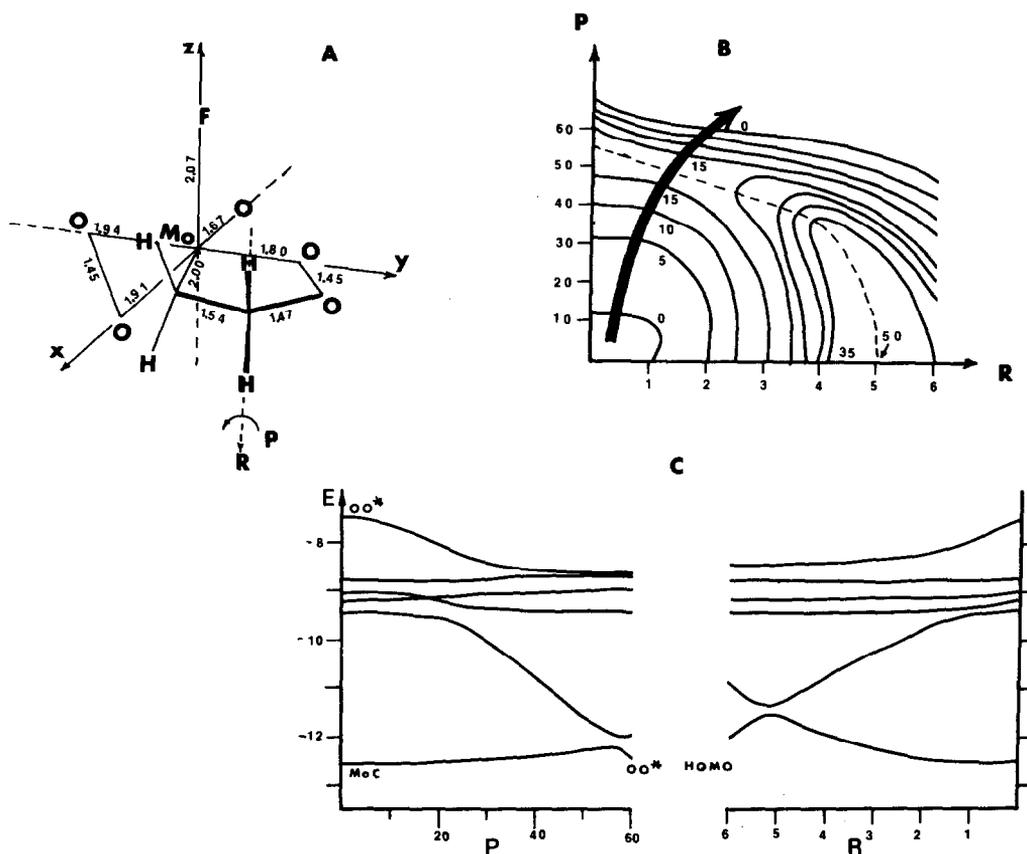


Fig. 1. (A) Structure de $MoO(O_2)(OOCH_2CH_2)$ qui sert de référence pour le dessin (B) et représentation de l'axe par rapport auquel on définit les coordonnées R et P. Le long de la coordonnée R l'angle CCO diminue de 5.11° à chaque déplacement du groupe C_2H_4O de 10 pm; (B) la carte de contour d'énergie; l'énergie relative à l'origine est 0 et chaque ligne de contour correspond à une augmentation de 5 kcal/mol; les ordonnées sont exprimées en degrés et les abscisses en 10 pm. (C) déplacement d'énergie des orbitales frontières de long des coordonnées P et R; l'ordonnée est exprimée en eV; les quatre niveaux à mi-dessin sont un mélange des orbitales xz , yz et xy du métal et de l'orbitale σ anti-liante du deuxième groupe péroxo.

le carbone lié à l'oxygène et qui est bissecteur de l'angle CCO. R représente la géométrie du groupe C_2H_4O pendant son déplacement le long de l'axe; ce déplacement est accompagné par la fermeture de l'angle CCO (pour plus de détails voir la légende de la Fig.). P représente la rotation du groupe C_2H_4O autour de cet axe dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Figure 1 (B) montre la carte de contour énergétique pour ces deux coordonnées, sur laquelle on voit que le chemin de moindre énergie exige, au début surtout, une rotation du groupe C_2H_4O autour de l'axe plutôt qu'un déplacement/fermeture du cycle CCO le long de cet axe. La barrière d'activation le long de cette voie de moindre énergie est bien en accord avec la valeur expérimentale déterminée par Mimoun [5] (55 kJ/mole).

La plus grande contribution aux barrières dans les directions de P et R est déterminée par l'augmentation d'énergie de l'orbitale HOMO (de la liaison Mo-C) et les barrières sont situées au croisement de cette orbitale avec celle qui peut être considérée comme la σ *anti*-liante du groupe peroxy dans le cycle (voir Fig. 1 (C)). Le déplacement d'électrons le plus important est celui d'une paire d'électrons de la liaison Mo-C dans l'orbitale σ *anti*-liante du groupe peroxy.

L'augmentation d'énergie de l'HOMO le long de la coordonnée P reste faible pour deux raisons: l'orbitale *xz* préserve la liaison Mo-C et l'orbitale *yz* aide à éviter le croisement de l'HOMO et de la LUMO (l'orbitale *yz* n'a pas d'influence en première approximation, le long de la coordonnée R). C'est cette orbitale qui est responsable de la formation de la double liaison entre Mo et O et qui donne l'aspect antarafacial aux interactions orbitales pendant l'élimination d'époxyde (un aspect bien connu des réactions de cycloaddition/cycloréversion en chimie organique [6]).

Plusieurs aspects théoriques restent à préciser au sujet de l'oxydation des oléfines par la catalyse métallique:

- (a) les effets d'un changement de métal ou de ligands sur la contribution de l'orbitale *yz* à la barrière d'activation et, plus généralement, sur le produit de la décomposition du métallo-cyclo;
- (b) l'importance de l'électronégativité et du nombre d'électrons du métal sur la compétition entre le mécanisme de cycloréversion et celui d'ouverture non concertée du métallo-cyclo;
- (c) les facteurs qui déterminent laquelle des liaisons, M-C ou C-C, est coupée;
- (d) les facteurs qui déterminent que ce mécanisme de cycloréversion est effectivement celui de moindre énergie;
- (e) les facteurs qui déterminent le comportement différent des cétones cycliques;
- (f) la relation entre le sens de la rotation du groupe CH_2CH_2O et la stéréosélectivité de la réaction.

Ces divers aspects sont interdépendants et feront le sujet de mes prochains articles.

Remerciements

L'auteur remercie le Professeur Jean Riess (Université de Nice) pour ses commentaires linguistiques au sujet de cet article, pour son hospitalité pendant l'année sabbatique durant laquelle l'auteur a commencé ce travail et pour l'aide financière du Centre National de la Recherche Scientifique; le Professeur Roger Gallo (Université d'Aix-Marseille) pour ses commentaires linguistiques; le Ministère des Universités pour un poste de Professeur Associé; l'OTAN pour un Senior Scientist

Fellowship; la National Science Foundation et le Petroleum Research Fund, administré par l'American Chemical Society, pour le soutien financier partiel de ce travail.

Bibliography

- 1 H. Mimoun, *J. Molec. Catal.*, 7 (1980) 1.
- 2 C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 337.
- 3 J.H. Ammeter, H.-B. Burgi, J.C. Thibeault et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3686.
- 4 W. Winter, C. Mark et V. Schurig, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2045.
- 5 H. Mimoun, I. Seree de Roch et L. Sajus, *Tetrahedron*, 26 (1970) 37.
- 6 R.B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1970.