

# REACCIONES DE CARBENOS Y NITRENOS CON BCl<sub>3</sub>: MIGRACION DE Cl vs. F EN ADUCTOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS

Robles, Norma Lis,<sup>1</sup> Méndez Vega, Enrique<sup>2</sup> y Sander, Wolfram<sup>2</sup>

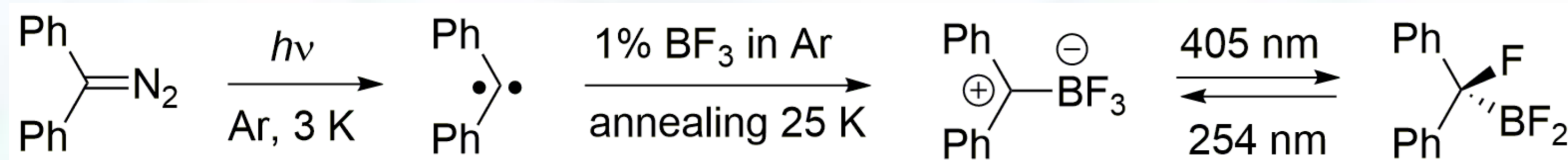
<sup>1</sup> INQUINOA CONICET UNT, Fac. de Ciencias Exactas y Tecnología, Univ. Nacional de Tucumán, 4000 Tucumán, Argentina

<sup>2</sup> Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Deutschland

[nrobles@herrera.unt.edu.ar](mailto:nrobles@herrera.unt.edu.ar)

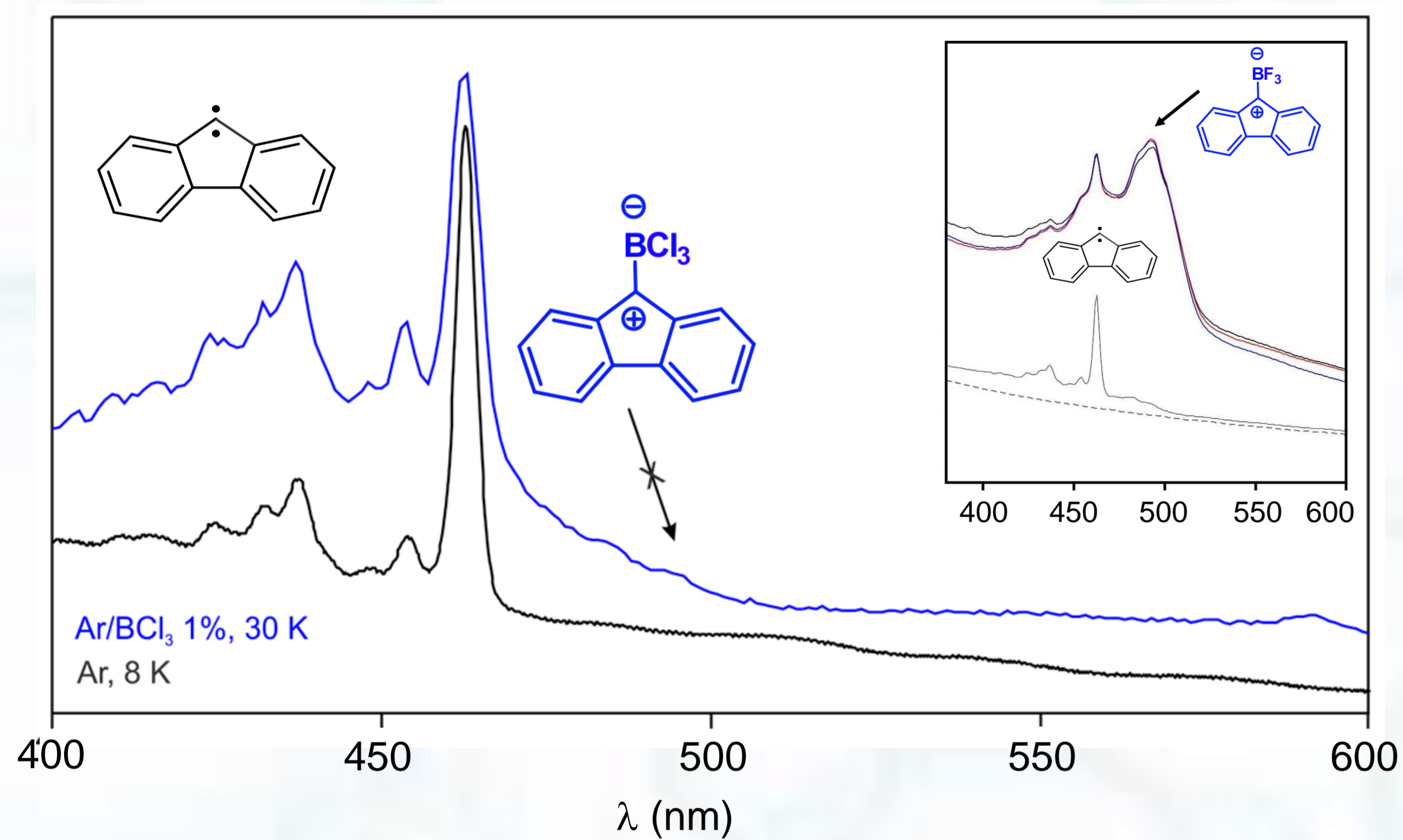
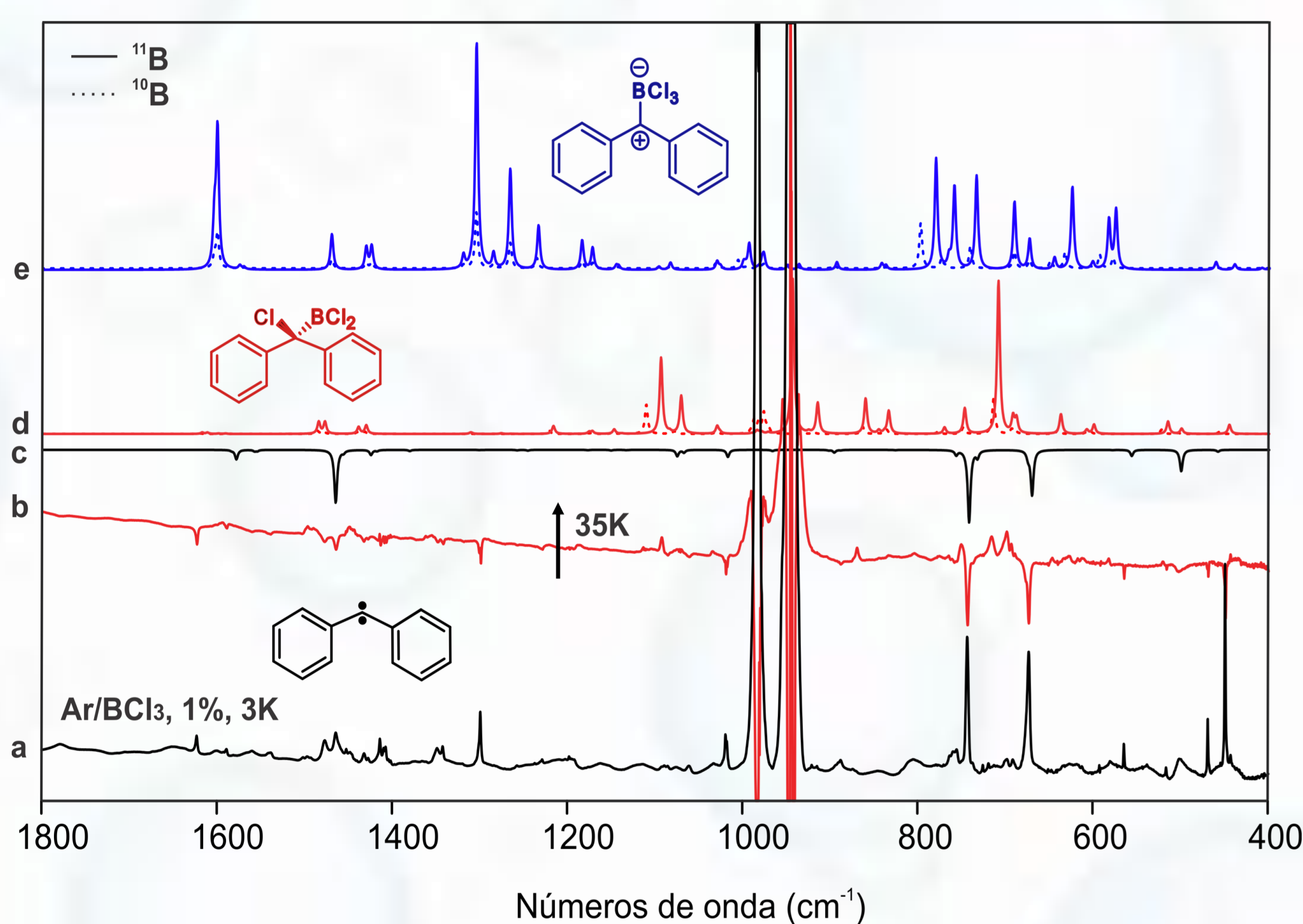
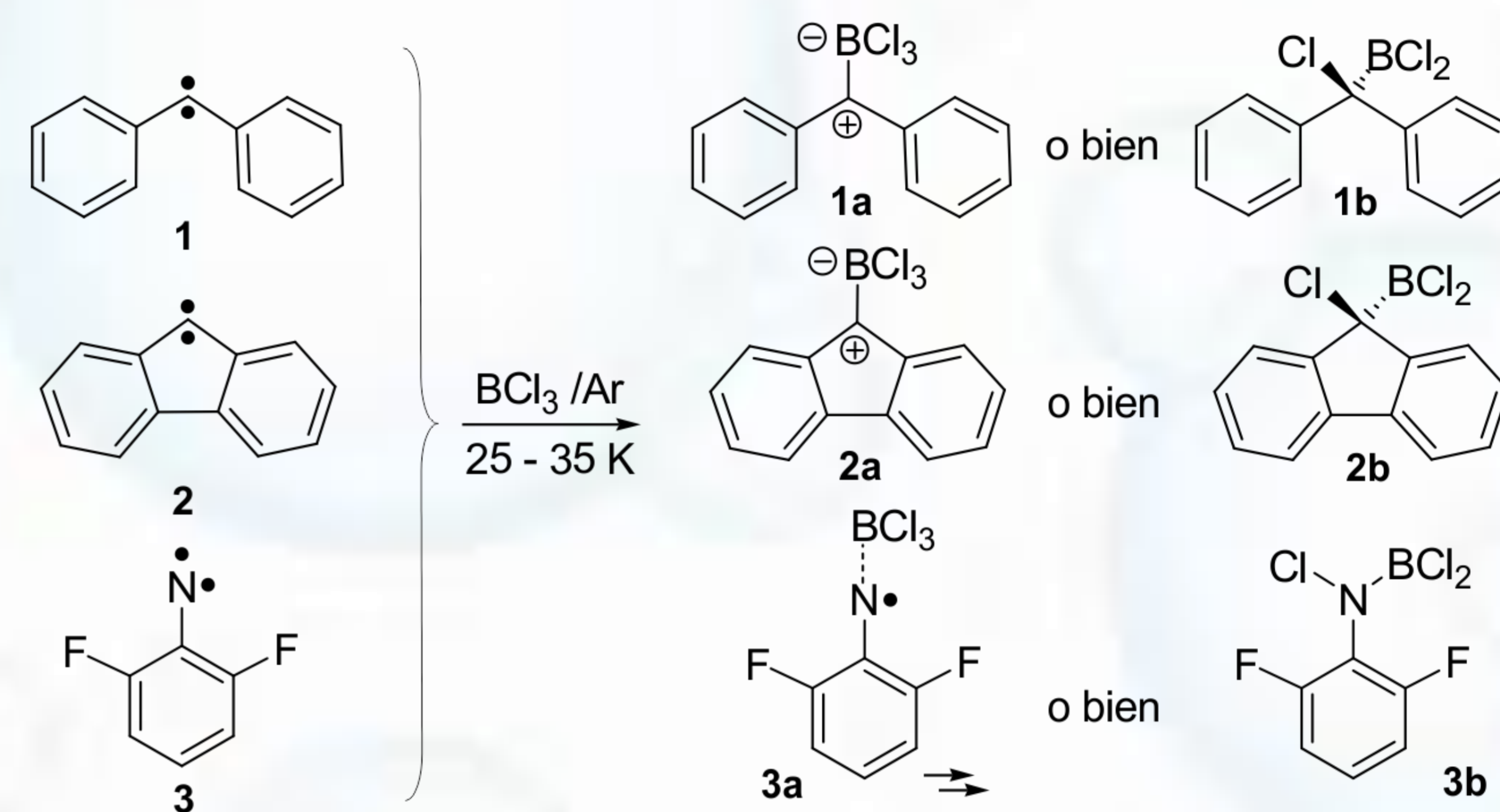
## Introducción

La reacción del radical difenilmetano con BF<sub>3</sub>, aislados en matriz de Ar y a temperaturas criogénicas, evidencia la formación de un producto de adición, el cual puede transformarse a través de la absorción de luz visible en un producto de inserción, previa ruptura de un enlace B-F.<sup>1,2</sup>



Durante la reacción se produce un cambio de espín electrónico en la especie reactiva radicalaria, que pasa de un estado fundamental triplete a una forma singlete, la que interviene en la formación del aducto observado en primera instancia.

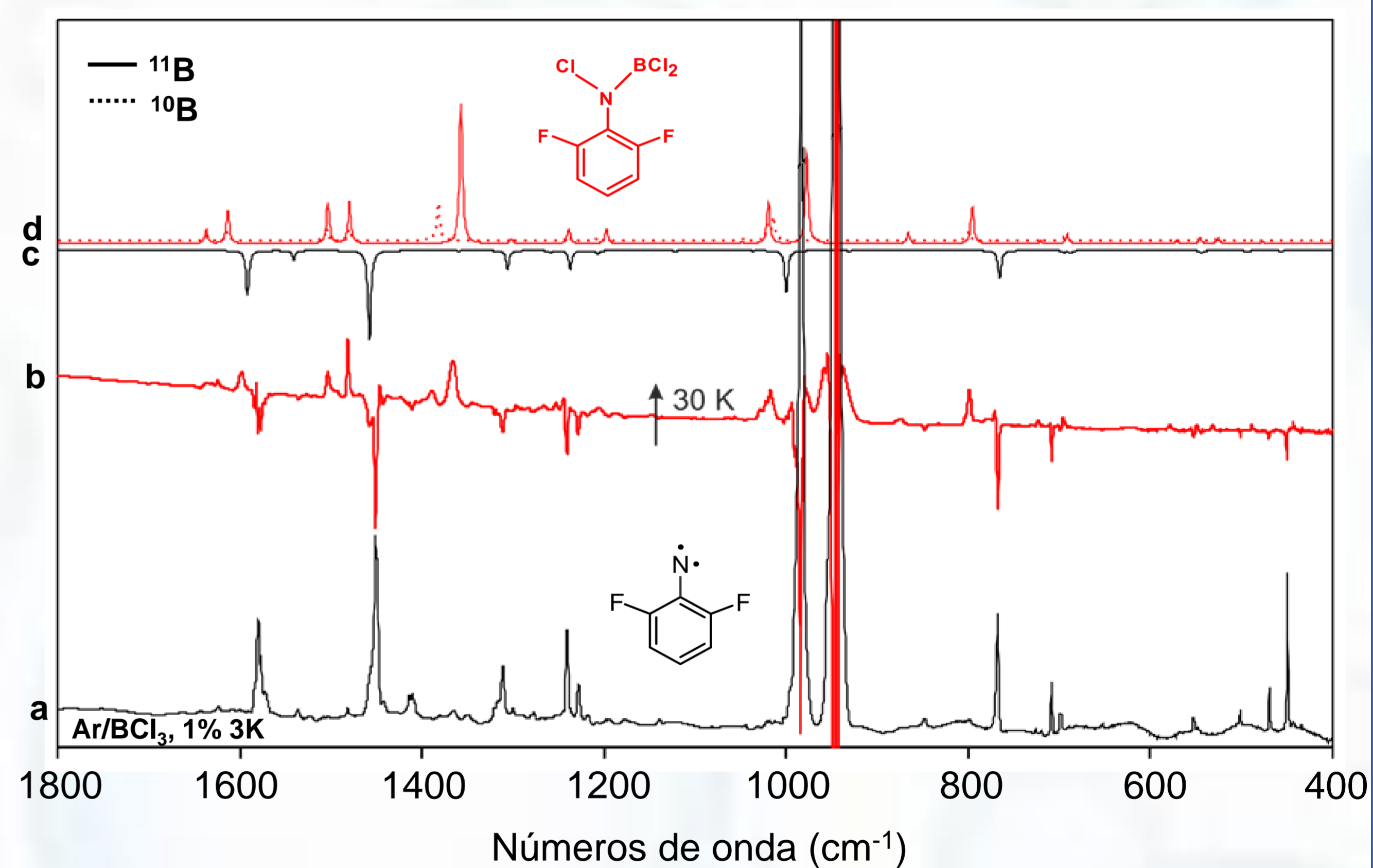
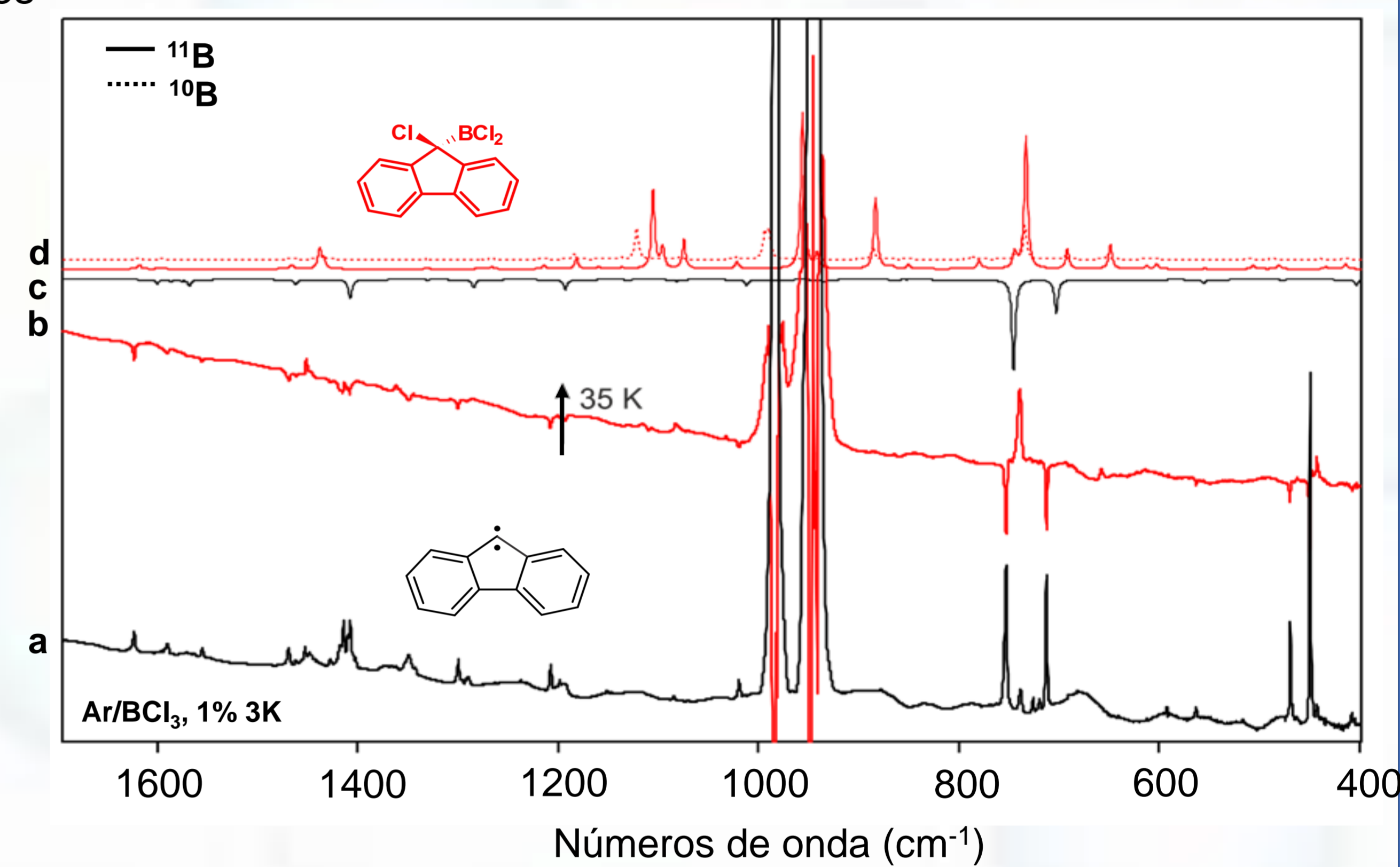
Dado que el comportamiento como ácidos de Lewis disminuye en el orden BBr<sub>3</sub> > BCl<sub>3</sub> > BF<sub>3</sub> como consecuencia de la menor posibilidad de deslocalización electrónica desde orbitales de pares no compartidos de halógeno hacia orbitales *p* vacantes de átomos de B, es interesante evaluar cuáles serían los productos de reacción de carbenos y/o nitrenos con BCl<sub>3</sub>, un reactivo más comúnmente utilizado en la síntesis de diversos compuestos orgánicos.<sup>3</sup> Para tal fin, el presente trabajo aborda el estudio de la interacción de BCl<sub>3</sub> con los radicales difenilmetano **1**, fluorenilideno **2** y 2,6-difluorofenilnitreno **3**.



## Resultados

Las figuras muestran espectros de infrarrojo que evidencian la reacción de los radicales **1**, **2** y **3** con BCl<sub>3</sub>. **a**) Espectro del carbene resultante de la fotólisis del precursor con luz UV-visible (para **1**, 530 nm, para **2**, 365 nm y para **3**, 254 nm) aislado en matriz de Ar con 1% de BCl<sub>3</sub>. **b**) Espectro diferencia que evidencia los cambios en la matriz por aumento de la temperatura. Las señales hacia abajo indican la depleción del carbene y las hacia arriba, la formación del producto de reacción. En **c**), **d**) y **e**) se muestran los espectros calculados con la aproximación M06-2X/6-311++G\*\* para las especies reactivas iniciales en su estados triplete (**c**), para los correspondientes productos de inserción (**d**) y para el producto de adición (**e**), considerando las variedades isotópicas del átomo de B. Las frecuencias calculadas fueron escaladas con el factor 0,965.

La ausencia de señales en los espectros UV-visible tras el calentamiento de la matriz, como se muestra en la figura para la reacción de fluorenilideno con BCl<sub>3</sub>, indica la ausencia de los productos de adición carbene/nitreno-BCl<sub>3</sub>. El detalle muestra la señal observada para la reacción con BF<sub>3</sub>.<sup>2</sup>



## Conclusiones

El cambio de espín electrónico reportado en reacciones de carbenos con ácidos de Lewis tales como H<sub>2</sub>O, CF<sub>3</sub>I y CH<sub>3</sub>OH<sup>4,5</sup> se observó nuevamente para los carbenos y el nitreno analizados ahora. Los diagramas de energías relativas realizados para todas las especies en estudio y los posibles estados de transición que conducen a la formación de los productos (la figura presenta únicamente las reacciones de **1** con BF<sub>3</sub>/BCl<sub>3</sub>), permite entender que el cambio de espín electrónico se produce a fin de favorecer la formación de un aducto de mayor estabilidad que el que se obtendría si la especie reactiva permaneciera en una configuración triplete. En el caso de reacciones con BF<sub>3</sub>, la irradiación con luz UV permite la reversibilidad de la reacción, por la cual el producto de inserción revierte por migración 1,2-F al aducto de Lewis. En el caso de las reacciones con BCl<sub>3</sub>, la diferencia de energía entre los aductos T···BCl<sub>3</sub> y S···BCl<sub>3</sub> es más pronunciada, como también lo es la diferencia de energía entre los correspondientes aductos y productos de inserción, de modo tal que el producto de adición directamente no pudo ser observado experimentalmente, sea directamente o mediante la irradiación de la matriz con luz UV. Las diferencias de energía, y por consiguiente la estabilidad de las distintas especies, se explica a través de las diferentes posibilidades de interacción orbital de los pares electrónicos involucrados en interacciones donador-aceptor en los átomos de C, N, B y halógeno.-

## Referencias

- Costa, P.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 5122-5125.
- A. H. Raut, P. Costa, W. Sander. *Chem. Eur. J.* 24,68 (2018) 18043-18051.
- Yao, M.-I.; Kabalka, G. W., *Organic synthesis using boron and organoboron halides*. In *Boron Science: New Technologies and Applications*, Hosmane, N. S., Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2011.
- Costa, P.; Trosien, I.; Fernandez-Oliva, M.; Sanchez-Garcia, E.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 2656-2660.
- Costa, P.; Mieres-Perez, J.; Ozkan, N.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 1760-1764.

