

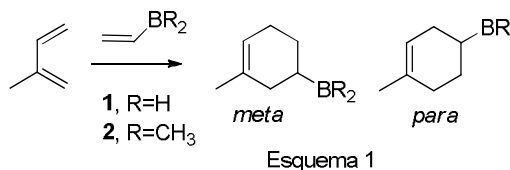
REACCIÓN DE DIELS-ALDER DE VINILBORANOS. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA

Margarita M. Vallejos¹, Nélica M. Peruchena² y Silvina C. Pellegrinet¹

¹Instituto de Química Rosario (IQUIR), CONICET - Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, Rosario (2000), Argentina. ²Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura, Universidad Nacional del Nordeste, Avda. Libertad 5470, Corrientes (3400), Argentina. E-mail: pellegrinet@iquir-conicet.gov.ar

INTRODUCCIÓN

La reacción de Diels-Alder constituye uno de los métodos más eficientes para construir anillos de seis miembros. A pesar de la gran cantidad de trabajos existentes en dicha área de la síntesis orgánica, nuevas metodologías dirigidas hacia el diseño de dienos y dienófilos siguen apareciendo en la literatura. Los vinilboranos constituyen dienófilos muy novedosos e interesantes porque muestran alta reactividad, regioselectividad y selectividad *endo/exo*. Asimismo, los cicloadductos obtenidos en dichas reacciones pueden ser transformados en variados productos con diversa funcionalidad. Estudios teóricos previos demostraron que en las estructuras de transición (ETs) de las reacciones de Diels-Alder de los vinilboranos el átomo de boro experimenta una interacción secundaria [4+3] no clásica con un átomo de carbono del dieno. Esto aumenta la velocidad de la reacción y ayuda a controlar la regioselectividad y la *endo*-estereoselectividad.¹ Sin embargo, para los dialquilvinilboranos voluminosos estas interacciones son más débiles. Con el objeto de analizar los efectos electrónicos involucrados en estas reacciones, se realizó un estudio basado en el análisis de la distribución de la densidad de carga electrónica centrado en la teoría de átomos en moléculas (AIM)² para las reacciones de vinilborano (**1**) y dimetilvinilborano (**2**) con isopreno (Esquema 1).



METODOLOGÍA

Los reactivos, ETs y productos fueron optimizados a nivel B3LYP/6-311++G(d,p) y caracterizados mediante el cálculo de frecuencias al mismo nivel de teoría. El camino de reacción intrínseca se trazó mediante el método de Coordenada de Reacción Intrínseca IRC, implementado en el programa Gaussian 03. Los cálculos de estructura electrónica se realizaron con Gaussian 03.³ El análisis topológico de la densidad electrónica se realizó en el marco de la teoría AIM utilizando los programas AIM2000⁴ y AIMALL.⁵

RESULTADOS

En la Figura 1 y en la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para las ETs correspondientes a las reacciones de **1** y **2** con isopreno. Las propiedades topológicas analizadas se calcularon en los puntos críticos de enlace (pces). Las ETs fueron nombradas de la siguiente manera: el número indica el dienófilo, las letras M o P la regioquímica *meta* o *para*; y las letras N o X la estereoquímica *endo* o *exo*, respectivamente.

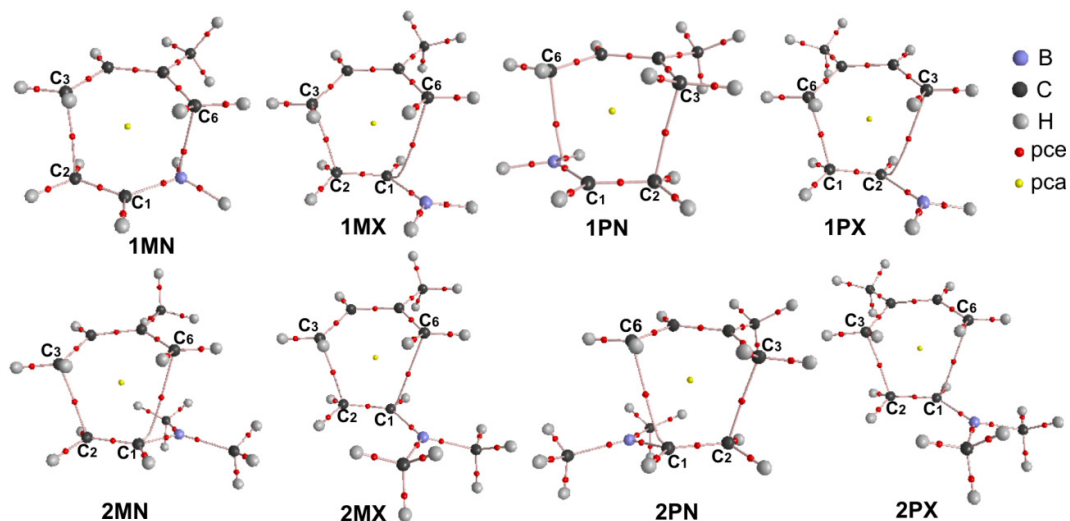


Figura 1. Grafos moleculares de las ETs.

Tabla 1. Energías libres de activación (ΔG^\ddagger , kcal mol⁻¹), distancias de enlace y propiedades atómicas locales, para las interacciones seleccionadas.

| ETs | ΔG^\ddagger | $R(\text{\AA})$ | | | ρ_b (u.a.) | | | $\nabla^2 \rho_b$ (u.a.) | | |
|------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| | | C ₁ -C ₆ | C ₂ -C ₃ | C ₆ -B | C ₁ -C ₆ | C ₂ -C ₃ | C ₆ -B | C ₁ -C ₆ | C ₂ -C ₃ | C ₆ -B |
| 1MN | 25,18 | 2,608 | 2,156 | 1,972 | | 0,0586 | 0,0709 | | 0,0406 | -0,0381 |
| 1PN | 25,85 | 2,614 | 2,126 | 2,195 | | 0,0629 | 0,0466 | | 0,0233 | 0,0369 |
| 1MX | 30,35 | 2,616 | 2,059 | 2,536 | 0,0306 | 0,0724 | | 0,0475 | 0,0265 | |
| 1PX | 29,67 | 2,653 | 2,059 | 2,648 | 0,0270 | 0,0725 | | 0,0464 | 0,0270 | |
| 2MN | 33,53 | 2,566 | 2,062 | 2,598 | 0,0314 | 0,0720 | | 0,0503 | 0,0281 | |
| 2PN | 32,98 | 2,592 | 2,084 | 2,653 | 0,0293 | 0,0691 | | 0,0493 | 0,0317 | |
| 2MX | 34,29 | 2,520 | 2,067 | 2,788 | 0,0317 | 0,0716 | | 0,0481 | 0,0281 | |
| 2PX | 33,85 | 2,561 | 2,069 | 2,842 | 0,0291 | 0,0714 | | 0,0471 | 0,0288 | |

ρ_b y $\nabla^2 \rho_b$, densidad de carga electrónica y su Laplaciano evaluados en un pce.

La reacción con **1** presenta regioselectividad *meta* (relación *para/meta* calculada 25:75) y, con **2** regioselectividad *para* (*para/meta* 70:30). Además, la *endo* estereoselectividad es 100:0 para **1** y 80:20 para **2**.

Todas las ETs son asincrónicas, con el enlace en formación C₂-C₃ más corto que el enlace C₁-C₆. En todos los grafos moleculares de las ETs bajo estudio, se localiza un pce C₂-C₃ correspondiente al enlace en formación. En las ETs **1MN** y **1PN** aparece un pce C₆-B, mientras que en las demás ETs se localiza un pce C₁-C₆.

Merece hacerse notar que los valores de ρ_b en los pces C₆-B de las ETs **1MN** y **1PN** son mayores que en los pces C₂-C₃, denotando que la interacción enlazante C₆-B es de mayor fortaleza. Para la ET **1MN**, asimismo, el pce C₆-B se encuentra localizado en una zona de concentración de carga ($\nabla^2 \rho_b < 0$); en tanto que los demás pces analizados se localizan en zonas de depleción de carga electrónica ($\nabla^2 \rho_b > 0$).

En concordancia con lo reportado en la bibliografía, la interacción orbital no clásica C₆-B [4+3] se presenta en las ETs *endo* de **1**, localizándose un pce C₆-B en las ETs **1MN** y **1PN**. Este pce no existe en las restantes ETs analizadas.

En la Figura 2 se muestran los cambios de ρ_b , $\nabla^2 \rho_b$ y de la población electrónica, $N(\Omega)$, a lo largo del camino de reacción de **1MN** y **2PN**.

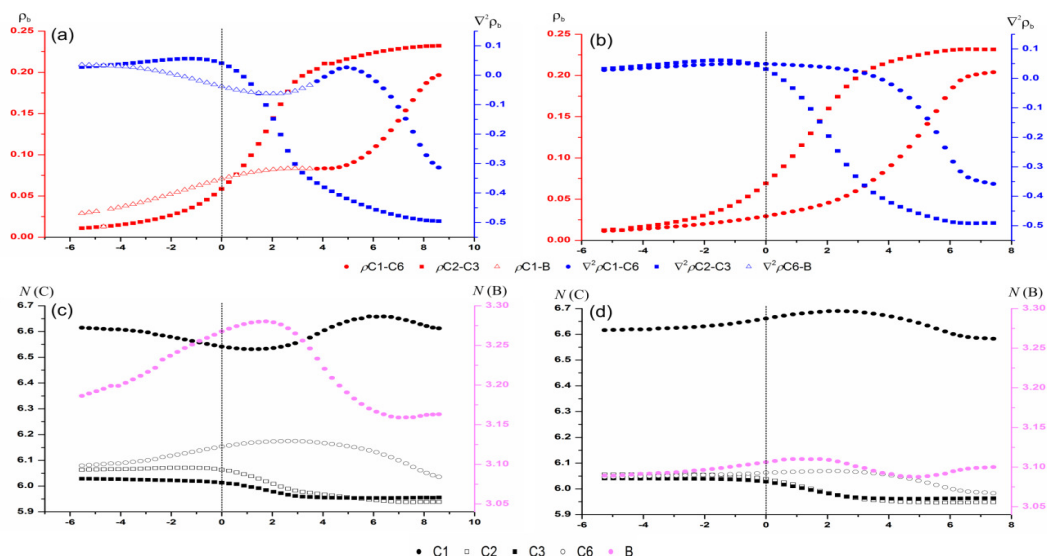


Figura 2. Propiedades topológicas locales y población electrónica (N) de los átomos de B y C seleccionados (expresado en a.u.) a lo largo de la coordenada de reacción ($\text{amu}^{1/2}$ bohr) que involucra a las ETs **1MN** (a) y (c) y **2PN** (b) y (d). Las ETs se localizan en el valor 0 de las coordenadas de reacción, hacia la izquierda se llega reactivos y hacia la derecha a cicloaductos.

En la Figura 2 se observa similar tendencia de ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en el pce C_2-C_3 para las ETs mostradas, como ocurre también para todas las ETs bajo estudio. En cambio, en **1MN** (al igual que **1PN**) el pce C_6-B se presenta en pasos anteriores a la ETs (reactivos→ETs) y se mantiene unos pasos hacia su izquierda, hasta alcanzar un estado en que aparece el pce C_1-C_6 . Luego, ρ_b y $\nabla^2\rho_b$ en el pce C_1-C_6 siguen tendencias similares que en **2PN** (y en las demás ETs) hacia la formación del correspondiente enlace.

Las variaciones de $N(B)$ y $N(C)$ a lo largo de los caminos de reacción son más pronunciadas para **1MN** y **1PN** que para **1MX** y **1PX**. Para la reacción con **2**, $N(\Omega)$ en los átomos analizados no experimenta cambios significativos.

En el presente se están llevando a cabo en nuestro grupo de trabajo estudios de otras reacciones de Diels-Alder de vinilboranos utilizando la metodología AIM.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos basados en el análisis AIM permitieron detectar una interacción enlazante C_6-B , la cual puede asociarse al carácter [4+3] de las ETs *endo* del vinilborano. Esta interacción es de mayor fortaleza que la interacción C_1-C_6 presente en las ETs clásicas de carácter [4+2]. La existencia de la interacción C_6-B conduce a una particular redistribución de la densidad electrónica que favorece el transcurso de la reacción.

REFERENCIAS

1. Pellegrinet, S. C.; Silva, M. A.; Goodman; J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8832.
2. Bader, R. F. W., *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*,. Oxford Science Publications, Clarendon Press: London 1990.
3. Gaussian 03, Rev.D.01, J. A. Pople et al, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
4. *AIM2000* Program Package (Version. 2.0), Blieger-König S. F. and Schönbohn J., Germany, 2000.
5. AIMAll (Version 12.06.03), Keith T. A. TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2012.