COMPUESTOS ORGANOBORO EN CICLOADICIONES: ESTRATEGIAS SINTÉTICAS HACIA ESTRUCTURAS CÍCLICAS FUNCIONALIZADAS

LAMBRI Mariel A.[1]; RECIO BALSELLS Alejandro[1]; PISARONI Benjamín A.[1]; HUCK Josefina[1]; DEZOTTI Federico[1]; MEDRÁN Noelia S.[1]; PELLEGRINET Silvina C.[1]

[1]Instituto de Química Rosario "Dr. Edmundo A. Rúveda" (CONICET), Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario (UNR) / pellegrinet@iquir-conicet.gov.ar

Palabras claves: cicloadiciones; organoboro; selectividad.

INTRODUCCIÓN

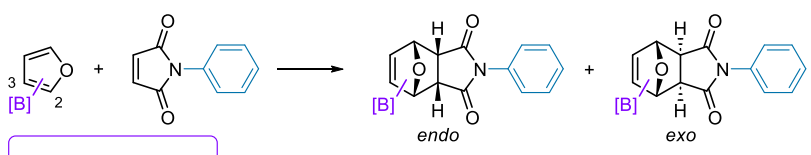
- Nuestro grupo estudia cicloadiciones de compuestos organoboro insaturados.
- Actualmente, investigamos cicloadiciones [4+2] de furanos[1–3] y cicloadiciones [2+2] de alenos con alquenos.[3]
- El grupo borilo modula la reactividad y permite la posterior diversificación estructural.

OBJETIVOS

Estudiar, diseñar y desarrollar nuevas reacciones de cicloadición de compuestos organoboro insaturados, mediante la combinación de herramientas experimentales y computacionales.

ESTUDIO DE CICLOADICIONES [4+2] – REACCIONES DE DIELS-ALDER

A – Estudio de la reactividad de los furaniltrifluoroboratos con *N*-fenilmaleimida



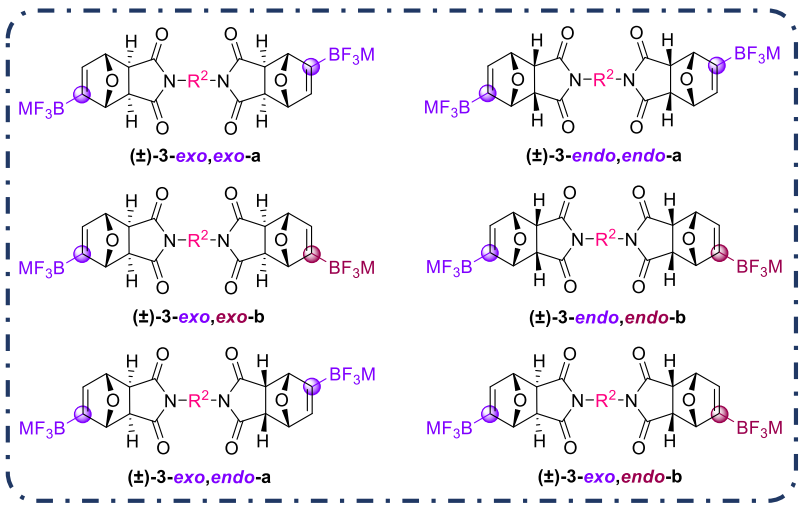
[B] = BF_3K, BF_3NBu_4

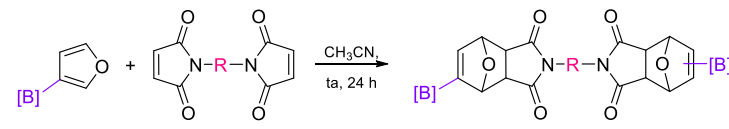
[B]	Condiciones	Rend.	*endo/exo*
3-BF_3K	CH_3CN, t.a., 1 h	99%[a]	31:69
3-BF_3NBu_4	CH_3CN, t.a., 1 h	99%[b]	0:100
2-BF_3K	CH_3CN, t.a., 10 d	69%[b]	0:100
2-BF_3NBu_4	CH_3CN, t.a., 10 d	17%[c]	0:100

[a] Aislado; [b] determinado mediante RMN de ^1H del crudo de reacción utilizando un estándar interno; [c] determinado mediante integración de RMN de ^1H (conversión).

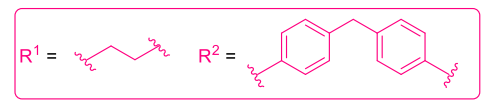
- Aductos de Diels-Alder estables
- Selectividades *exo* de buenas a excelentes
- Influencia del contraión sobre la reactividad y la selectividad

B – Estudio de la reactividad de los 3-furaniltrifluoroboratos con bismaleimidas para su aplicación en polímeros





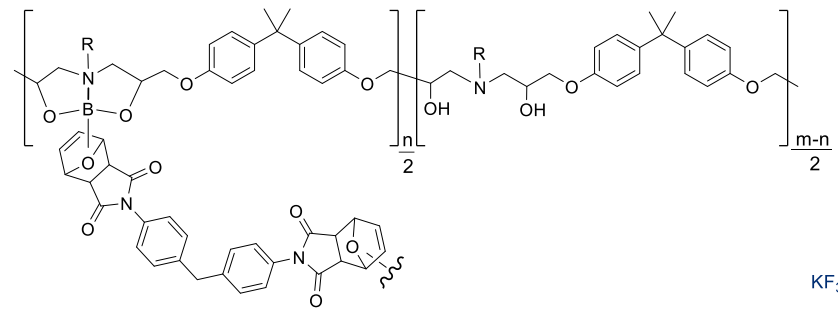
[B] = BF_3K, BF_3NBu_4, $B(OH)_2$,



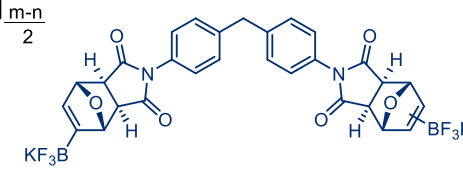
[B]	R	*endo/exo*
3-BF_3K	**R^1**	57:43
3-BF_3NBu_4	**R^1**	18:82
2-BF_3K	**R^2**	26:74
2-BF_3NBu_4	**R^2**	06:94

- Conversión completa a aductos de Diels-Alder
- Diasteroselectividades variables
- Excelente selectividad con Bu_4N^+ y bismaleimida aromática

C – Potencial aplicación en materiales poliméricos autorreparables

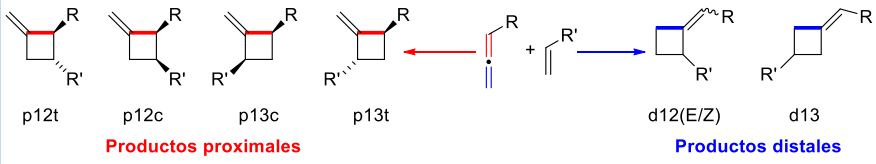


Se recupera 41 % de material de partida después de calentarlo a 100 °C durante 24 horas



ESTUDIO DE CICLOADICIONES [2+2]

A – Estudio computacional para determinar la viabilidad de las reacciones



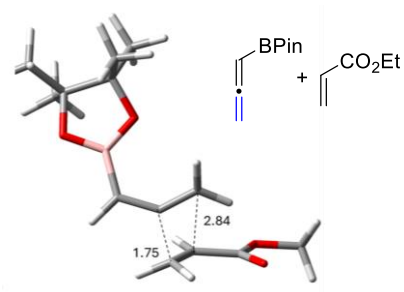
B3LYP/6-31G*
M06-2X/6-311++G**

- G_a < 35 kcal/mol
- ΔG < 0

Sistema 1: Alquenilboronato de pinacol con acrilato de metilo

Producto	B3LYP/6-31G* ΔG	B3LYP/6-31G* G_a	M06-2X/6-311++G** ΔG	M06-2X/6-311++G** G_a
d12Z	-9,98	59,51	-14,62	53,34
d12E	-9,85	53,74	-14,47	52,90
d13	-11,89	42,89	-16,21	44,28
p12c	-5,78	45,72	-12,68	49,84
p12t	-6,43	44,04	-12,16	48,14
p13c	-5,02	58,62	-10,82	59,71
p13t	-6,09	55,43	-12,14	56,32

Energías en kcal/mol, distancias en Å

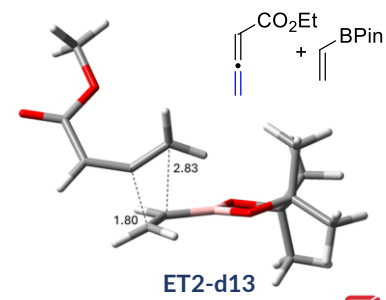


ET1-d13
G_a = 44,28 kcal/mol

Sistema 2: 2,3-butadienoato de metilo con vinilboronato de pinacol

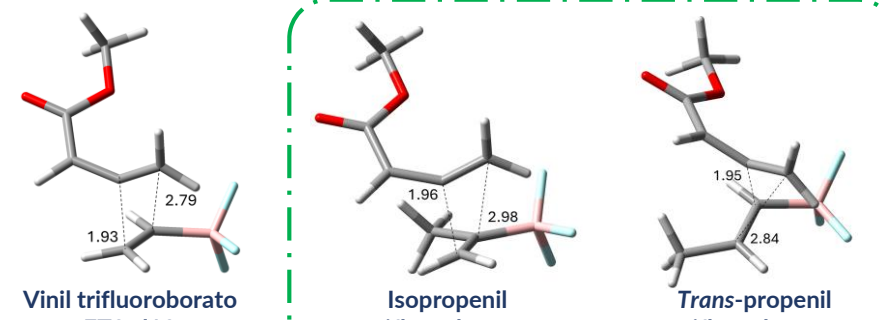
Producto	B3LYP/6-31G* ΔG	B3LYP/6-31G* G_a	M06-2X/6-311++G** ΔG	M06-2X/6-311++G** G_a
d12Z	-12,89	47,88	-18,56	46,81
d12E	-14,40	46,27	-18,78	44,51
d13	-12,94	41,22	-17,58	41,60
p12c	-7,74	43,75	-14,67	47,83
p12t	-8,52	45,03	-14,33	48,05
p13c	-7,90	51,54	-14,13	51,96
p13t	-8,18	48,99	-13,55	50,60

Energías en kcal/mol, distancias en Å



ET2-d13
G_a = 41,60 kcal/mol

Sistema 3-5: 2,3-butadienoato de metilo con alqueniltrifluoroboratos



Vinil trifluoroborato
ET3-d13
G_a = 37,11 kcal/mol

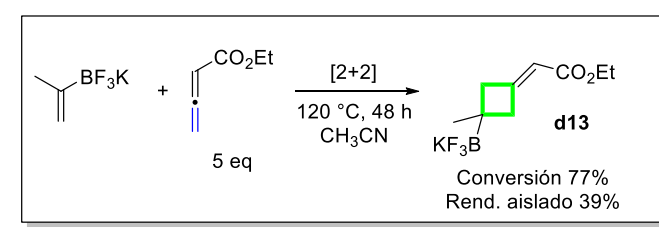
Isopropenil trifluoroborato
ET4-d13
G_a = 30,46 kcal/mol

Trans-propenil trifluoroborato
ET5-d12t
Ga = 34,13 kcal/mol

Factibles G_a <35 kcal/mol

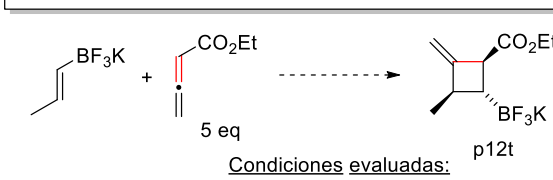
B – Estudios experimentales

Sistema 4



Conversión 77%
Rend. aislado 39%

Sistema 5



Condiciones evaluadas:
1- 200°C, 1 h, 2- 150°C, 30 h
Rend.: n.d.

CONCLUSIONES

Las reacciones de Diels-Alder de trifluoroboratos de furanilo mostraron una reactividad notable y una marcada selectividad *exo*, especialmente cuando se utilizó tetrabutilamonio como contraión, dando lugar a productos estables. Además, las cicloadiciones térmicas [2+2] entre alquenos y trifluoroboratos de alquenilos demostraron ser sintéticamente accesibles y altamente selectivas.

REFERENCIAS

(1) Medrán, N. S., Dezotti, F., & Pellegrinet, S. C. (2019). Remarkable Reactivity of Boron-Substituted Furans in the Diels–Alder Reactions with Maleic Anhydride. *Organic Letters*, *21*, 5068–5072. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b01662

(2) Dezotti, F., Medrán, N. S., & Pellegrinet, S. C. (2025). Diels–Alder Reactions of Boron-Substituted Furans with N-Phenylmaleimide: Strategies for Tuning the Reactivity and Selectivity. *The Journal of Organic Chemistry*, *90*, 1460–1465. https://doi.org/10.1021/acs.joc.4c02671

(3) Resultados no publicados.