

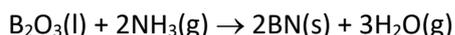
Rivisitando

ALCUNI ESEMPI DI LEGAME PERFORMANTE BORO E AZOTO

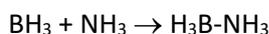
Paolo Zanirato

paolo.zanirato@unibo.it

Il legame chimico che si forma tra un atomo di boro ed uno di azoto N-B è isoelettronico (3+5 elettroni di valenza) con quello formato tra due atomi di carbonio C-C (4+4 elettroni di valenza) e quindi hanno in comune alcune caratteristiche, tuttavia la differenza di elettronegatività (Pauling) tra i due elementi (B=2,04 e N=3,04) genera differenti reattività, e forza di legame - influenzata da eventuali gruppi sostituenti - con formazione di una maggiore varietà di molecole per il legame N-B [1], la più semplice è il nitruro di boro che si ottiene a 1200 °C in forma grafitica (h-BN o a-BN) [2]:



Per reazione di ammine (base) con derivati del boro trivalente (acido di Lewis) si ottengono composti con legami acido-base, gli amminoborani:



la cui lunghezza di legame (1.658 Å) e forza (31 kcal/mol) si differenzia da quello dell'etano H₃C-CH₃ (1.533 Å, 89 kcal/mol) [3].

Esistono, inoltre, gli imminoborani analoghi agli alcheni e le borazine (borazolo), analoghe al benzene, le cui strutture differiscono per la diversa polarizzazione del legame B-N rispetto al legame C-C [3]. La chimica organica - come tutte le scienze - è caratterizzata da intensa e continua evoluzione specialmente nel campo della sintesi di nuove molecole. Dal 1960 ad oggi sono stati pubblicati oltre 30 mila lavori relativi a derivati contenenti il legame tra boro e azoto, ma lo studio della natura di questo ha ricevuto scarsa attenzione.

In questa nota sono riportati alcuni esempi sperimentali e studi teorici della formazione chimica del legame N-B via addizione di un atomo di azoto donatore ad un derivato del boro (acido di Lewis) e della peculiare reattività dell'azido gruppo con derivati del boro quale fonte di arilnitreni e/o arilnitrenio, intermedi di grande interesse sintetico [4a], meccanicistico [4b] e biologico) [4c]. La reazione di sei derivati *p*-arilazobenzenici (-H, -Me, -CF₃, -Br, -F e -OMe) e BF₃OEt₂ ha luogo con formazione di nuovi cromofori che mostrano significanti spostamenti ipercromici (logε 4,10-4,60) e batocromici (λ_{max} 416-473) nello spettro elettronico e shift negli spettri di risonanza magnetica ¹H e ¹³C NMR [5].

L'impiego del BF₃•OEt₂, in sostituzione del BF₃ gas, è dovuto alla maggior precisione nel dosare la quantità molare esatta di reagente con il derivato (*E*)-arilazobenzene - previamente cristallizzato e purificato su colonna cromatografica. Gli spettri UV-vis dei coloranti iniziali (1-6) sono stati registrati nell'intervallo 230-700 nm e sono riportati in Tab. 1 unitamente ai valori di λ_{max} per la transizioni a più bassa energia π→π* e n→π* del cromoforo azobenzene e del

Tabella 1
Dati spettroscopici UV-Vis e proprietà degli azobenzeni **1 – 6**, **1a – 6a**

R	λ_{\max} (log ϵ_{\max}) ^a	λ_{\max} (log ϵ_{\max}) ^b	λ_{\max} (log ϵ_{\max}) ^c	Dipole ^d	log K^e
1	H 320 (4.42)	442 (2.79)		0.000	
1a			425 (4.56)		0.949
2	Me 327 (4.36)	444 (2.89)		0.656	
2a			441 (4.54)		0.819
3	CF ₃ 318 (4.32)	448 (2.75)		3.265	
3a			416 (4.41)		0.740
4	Br 327 (4.40)	442 (2.88)		2.183	
4a			445 (4.56)		0.722
5	F 321 (4.31)	443 (2.82)		1.299	
5a			430 (4.48)		0.556
6	OMe 346 (4.39)	434 (2.99)		2.030	
6a			473 (4.60)		1.427

^a Misurati in CHCl₃, λ_{\max} $\pi \rightarrow \pi^*$ in nm, (log ϵ_{\max}) in L mol cm⁻¹

^b λ_{\max} $n \rightarrow \pi^*$ in nm, (log ϵ_{\max}) in L mol cm⁻¹

^c λ_{\max} $\pi \rightarrow \pi^*$ in nm, (log ϵ_{\max}) in L mol cm⁻¹ relativo al complesso

^d In Debye, calcolati mediante Spartan '04, B3LYP(6-31G*)

^e Valori calcolati secondo la procedura convenzionale

formazione K (il log K è listato in Tab. 1) sono state calcolate dai dati sperimentali per tutti i composti investigati. Il calcolo computazionale (B3LYP/6-31G*) [6] - introdotto allo scopo di

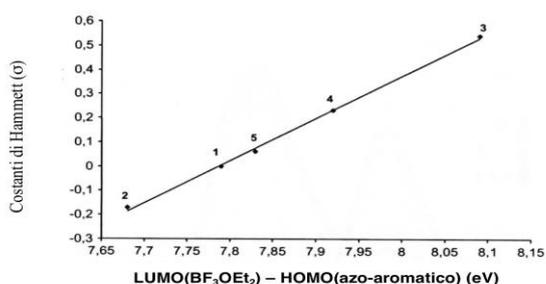
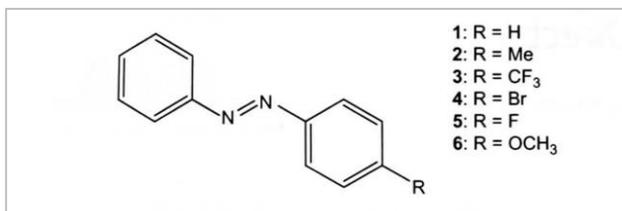


Grafico 1
Plot lineare della costante di Hammett vs. le differenze di energie in eV fra LUMO(BF₃OEt₂) - HOMO(azo-aromatico).

$LUMO$ del BF₃OEt₂ ed il livello $HOMO$ degli azobenzeni (1-5) con la sola eccezione dell'azobenzene *p*-metossi sostituito 6.

In questo caso, il divario è attribuibile al doppietto elettronico dell'ossigeno di OMe, capace di subire attacco elettrofilo da parte del boro. In definitiva, il modello numerico, unitamente alle caratteristiche spettroscopiche UV-Vis e NMR, conferma la formazione di una nuova specie



Schema 1

chimica simile a quella nota degli azocoloranti protonati in cui il gruppo sostituito dell'azoico esercita un evidente effetto elettronico sul legame N•B ionico (Schema 1).

Studi successivi [7] mediante spettri vibrazionali, di dispersione anelastica dei neutroni, e calcoli DFT vibrazionali della molecola H₃B:NH₃ (amminotriidroborano), sia a pressione atmosferica, sia sotto alte pressioni (anvil cell), integrano significativamente i precedenti studi fornendo nuove informazioni sulla struttura e le stabilizzazioni dei legami N•B. In letteratura sono riportati solo

complesso (1a-6a). In aggiunta, gli spettri elettronici mostrano due punti isosbestici che indicano la formazione di una specie chimica nuova differente dal materiale di partenza.

È stata suggerita la formazione di complessi BF₃-azobenzenici le cui relative costanti di

formazione K (il log K è listato in Tab. 1) sono state calcolate dai dati sperimentali per tutti i composti investigati. Il calcolo computazionale (B3LYP/6-31G*) [6] - introdotto allo scopo di confermare i dati sperimentali dei livelli $HOMO$ e $LUMO$ in fase gassosa per i composti considerati (1-5), (1a-5a) e BF₃ - ha confermato una correlazione lineare elevata ($R = 0,9977$) calcolata utilizzando le costanti di Hammett (Grafico 1) e il gap energetico del livello

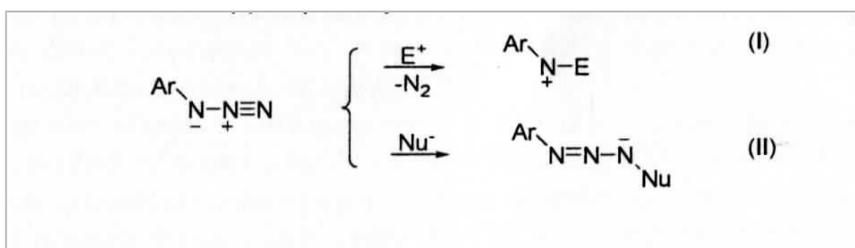
chimica simile a quella nota degli azocoloranti protonati in cui il gruppo sostituito dell'azoico esercita un evidente effetto elettronico sul legame N•B ionico (Schema 1).

Rivisitando

alcuni esempi di studi chimico-fisici che forniscono nuove informazioni sulla struttura e la stabilizzazione dei legami fra questi due atomi. (vedi rif. 7)

Reattività dell'azido gruppo con derivati del boro trivalente.

L'azido gruppo - un gruppo sostituito non presente in natura, che si ottiene solo per via sintetica (*molecole contenenti numerosi atomi di azoto come le azidi costituiscono una classe di molecole ad elevata energia e densità elettronica. Per motivi di sicurezza è opportuno utilizzare a priori i moderni metodi di analisi termica ed il calcolo computazionale per determinarne il contenuto energetico*) - mostra una larga reattività sia con elettrofili (E^+), sia con nucleofili (Nu^-)

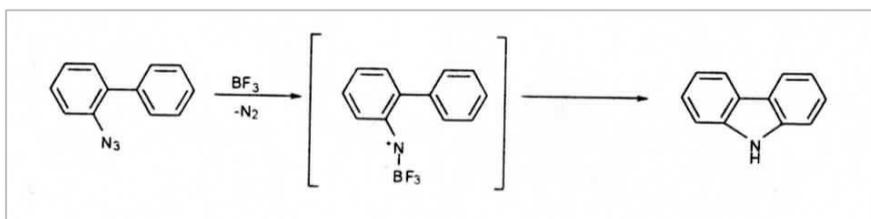


per rispettivamente formare ioni nitrenio (I) o triazeni (II) (Schema 2).

Schema 2

La decomposizione chimica delle azidi organiche in ambiente fortemente acido per acido protico e/o termica sono state studiate sia sotto il profilo sintetico, sia dal punto di vista teorico; tuttavia la sottovalutata decomposizione di aril- ed eteroaril-azidi in presenza di acidi di Lewis, come il boro tricloruro o trifluoruro, richiede maggior attenzione soprattutto dal punto di vista della utilità sintetica dell'intermedio *N*-arilnitrenio, considerevolmente meno studiato rispetto agli ioni carbonio, carbene e nitrene [8] pur avendo analoghe potenzialità sintetiche.

Le reazioni a temperatura ambiente del 2-azidobifenile con BCl_3 o BF_3 gas forniscono carbazolo, con rese elevate (>91%), via ciclizzazione 1,5-intramolecolare dell'iniziale ione nitrenio-borotricloruro, formatosi presumibilmente mediante rapido attacco del boro sull'atomo di azoto



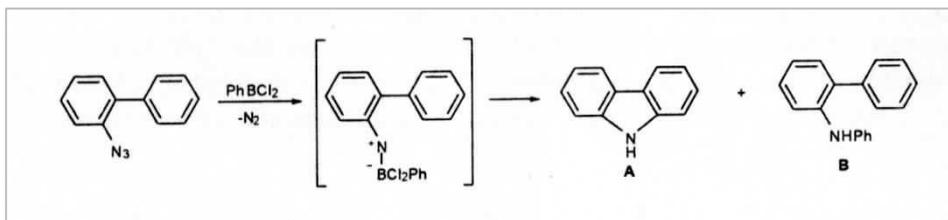
α dell'azido gruppo e conseguente estrusione di azoto molecolare [9] (Schema 3).

Schema 3

Questo risultato imita quello della decomposizione termica del 2-azidobifenile a carbazolo, via nitrene intermedio [10], e rappresenta una nuova e facile via per la sintesi di sistemi aromatici fusi contenenti azoto. È interessante notare che la completa decomposizione di 2-azidobifenile a carbazolo con BF_3 -eterato ($BF_3 \cdot OEt_2$) si ottiene solo a temperature superiori a 60 °C mentre con BF_3 gas avviene a temperatura ambiente.

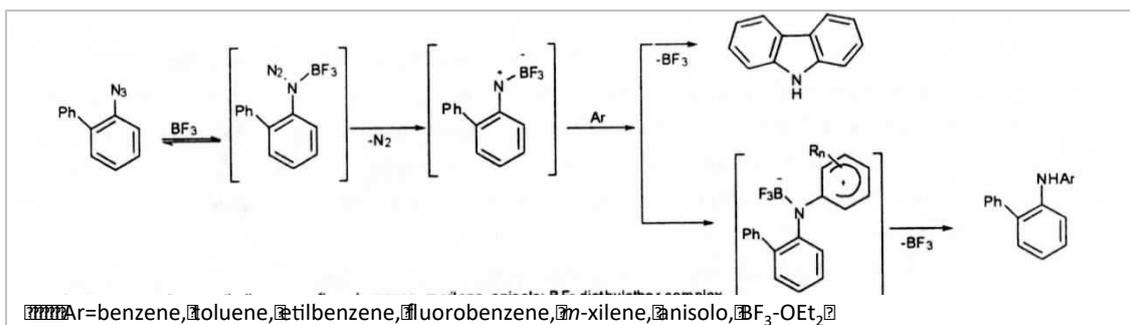
Un meccanismo concertato similare - (via sistema π_4) - che però coinvolge un orbitale vuoto dell'intermedio nitrenio, allo stato di singoletto (o di tripletto), generato dalla perdita di azoto molecolare Schema 2 (I) può essere ipotizzato nel caso della reazione di decomposizione del 2-azidobifenile a carbazolo - ed altri composti azidici - promossa da BF_3 in differenti solventi anidri (toluene, *p*- e *m*-xilene e mesitilene) (Schema 4).

Rivisitando



Schema 4

La decomposizione di pseudo primo ordine, conduce ad una correlazione lineare fra la costante di velocità per la formazione delle difenilammine *p*-sostituite ($\log F_p$) e la costante σ_p (sostituente in posizione *para*-). La reazione indica un maggiore carattere elettrofilico per l'intermedio arilnitrenio generato per decomposizione protica dell'azido gruppo (valori di ρ -6,69 e -4,40 rispettivamente). In questo caso si osserva che i prodotti di *N*-sostituzione aumentano rispetto alle inserzioni radicaliche C-H (e l'estrazione di idrogeno) con l'aumento della nucleofilicità del solvente come la velocità della inserzione C-H aumenta, a spese della *N*-sostituzione, con l'aumento del carattere elettron-donatore del sostituente nell'anello fenilazidico [11].



Schema 5

Nel tentativo di discriminare i differenti stati elettronici nitrene ($\bar{N}:$) o nitrenio ($-N^+$) intermedi sono state effettuate reazioni competitive utilizzando una serie di *o*-, *m*-, *p*-CH₃, *m*-, e *p*-Cl, *m*-, e *p*-NO₂-fenilazidi in presenza di BF₃•OEt₂. Il test rivela che l'effetto elettrondonatore del gruppo sostituente dell'iniziale fenilazide sull'intermedio ione nitrenio riflette la persistenza del tempo di mezza vita e conseguente passaggio, via intersystem crossing, allo stato di tripletto [12].

Ciò è confermato dalla reazione dello stesso 2-azidobifenile, effettuata in solvente inerte ed in presenza del meno acido PhBCl₂, da cui si ottiene una miscela di 2-ammino-*N*-fenilbifenile (A) e carbazolo (C) nel rapporto (A/C = 8/2). Il risultato dipende fondamentalmente dall'attitudine migratoria del gruppo sostituente legato all'atomo di boro iniziale [13].

L'eliminazione di azoto molecolare, dovuto all'attacco di PhBCl₂ all'azido gruppo, avviene con 1,2-shift del fenile e formazione di una dicloroborilammina il cui atomo di boro è ancora elettrofilico, per la perdita del gruppo fenile, e fornisce una miscela di carbazolo (C) e *N*-fenilbifenil-2-ammina (B) (2:8). Simile comportamento è stato riscontrato nella reazione del PhBCl₂ con derivati *o*-azidobifenilici, ma con maggiore rapidità di migrazione del gruppo fenile [14]. In una più recente pubblicazione [15], l'utilità sintetica della reazione tra azidi aromatiche e BF₃ è stata dimostrata con la dissociazione di tre 2-ossigeno-arilazido derivati - generata da BF₃•OEt₂ - con formazione delle corrispondenti acridine via *N*-arilnitrenio-BF₃ ioni.

Poiché la sintesi di stabili azidi aromatiche è facilmente ottenibile [16] la reazione tra queste con derivati del boro trivalente rappresenta una delle vie di sintesi organiche più prolifiche.

Bibliografia

- [1] I. Pauling, *La natura del legame chimico*, Traduz. 2° Ed. It., E.I.R., 1962, <https://rsc.org/periodic-table/element>; C. Brown, J. V. B. Kanth *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2021, **86** (9), 6207.
- [2] https://it.wikipedia.org/wiki/Nitruro_di_boro; <http://www.chimdocet-inorganica.it/file30.htm>
- [3] A.R. Barron, *Chemistry of the main group elements*; 2014, **7/6**; <https://cnx.org/contents/OmMKxTnT@2/Boron-Compounds-with-Nitrogen-Donors>
- [4] a) P.A.S. Smith, *Aryl and Heteroaryl Azides and Nitrenes*, in *Azides and Nitrenes, Reactivity and Utility*, E.F.V. Scriven (Ed.), Academic Press, Orlando, 1984; D.E. Falvey; *React. Intermediate Chem.*, 2004, 593; R.A. Abramovitch, J. Miller, A.J.C. de Souza, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 6965; H. Takeuchi, T. Taniguchi, T. Ueda, *J. Chem. Soc., Perkin 2*, 2000, **295**; D.E. Falvey, *Molec. Supramolec. Photochem.*, 2000, **6**, 249; b) G.I. Borodkin, V.G. Shubin, *Russian J. Org. Chem.*, 2005, **41**, 473; P.Y. Chan, S.Y. Ong *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 5265; M. Novak, S. Rajagopal, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 2001, **36**, 167; S. McIlroy, R.J. Moran, D.E., Falvey, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 11154; c) J. Ježek, J. Hlaváček, J. Šebestík, *Biomedical Applications of Acridines: Derivatives, Syntheses*; Springer, 2017, https://books.google.com/books/about/Biomedical_Applications_of_Acridines.html?hl=it&id=fk8xDwAAQBAJ237; S.M. Capitosti, H.T.P. Hansen, M.L. Brown, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2865; B. Cheng, R.A. McClelland, *Can. J. Chem.*, 2001, **79**, 1881; D.J. Wardrop, W.M. Zhang, *Org. Lett.*, 2001, **3**, 2353; A.G. Habeeb, P.R. Rao, E.E. Knaus, *J. Med. Chem.*, 2001, **44**, 3039; K.G. Pinney, M.P. Mejia *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2000, **8**, 2417.
- [5] A. Fraleoni-Morgera, L. Giorgini, P. Zanirato, *Dyes and Pigments*, 2008, **76**, 394.
- [6] L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 96; Spartan '04, tutorial and user's guide, Irvine, CA, Wavefunction, Inc., 2004.
- [7] S. Xie, Y. Song, Z. Liu, *Can. J. Chem.*, 2009, DOI: <https://doi.org/10.1139/V09-114>; D.G. Allis, M.E. Kosmowski, B.S. Hudson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**(25), 7756.
- [8] Per una review su questi argomenti vedi: R.A. Abramovitch, E.P. Kyba, *Decomposition of Organic Azides*, in *The Chemistry of the Azido Group*, S. Patai (Ed.), Interscience, New York, 1971; **5**, 221-329; H. Takeuchi, K. Takano, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 447 e riferimenti inclusi, https://books.google.com/books/about/Biomedical_Applications_of_Acridines.html?hl=it&id=fk8xDwAAQBAJ
- [9] P. Zanirato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1065.
- [10] L.K. Dyal, J.E. Kemp, *J. Chem. Soc. B*, 1968, 976; J.M. Lindley, I. McRobbie *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 1977, 2194; G.J. Smolinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2489; P.A.S. Smith, *Aryl and Heteroaryl Azides and Nitrenes*, in *Azides and Nitrenes, Reactivity and Utility*, E.F.V. Scriven (Ed.), Academic, Orlando, 1984, Ch. 3.
- [11] P. Spagnolo, P. Zanirato, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 961.
- [12] B. Iddon, O. Meth-Cohn *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, 1977, 2194; D.E. Falvey, *Phys. Org. Chem.*, 1999, **12**, 589.
- [13] P. Zanirato, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **293**, 285; R. Leardini, P. Zanirato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 396.
- [14] S. Gronowitz, I. Ander, P. Zanirato, *Chem. Scripta*, 1983, **22**, 55.
- [15] A. Fraleoni-Morgera, P. Zanirato, *Arkivoc.*, 2006, **12**, 111.
- [16] S. Brase, C. Gil *et al.*, *Angewandte Chemie*, 2005, **44**, 5188.