

SINTESIS Y ANALISIS ESPECTROSCOPICO DE ALGUNAS BORAZOCINAS Y SU POLIMERIZACION

C. D. Alborno, F. Córdoba* y D. Cáceres**

*Sección de Química Inorgánica. Departamento de Química,
Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.*

Recibido el 6 de Marzo, de 1979

SUMARIO

Se sintetizan una serie de borazocinas haciéndose un estudio químico y espectroscópico en RMN ^1H , infrarrojo, ultravioleta y espectroscopía de masas, mostrándose la gran estabilidad de estos compuestos y su estructura de anillo de ocho miembros. Se presenta la síntesis de un alto polímero lineal de heterocadena boro-nitrógeno, por efecto de catalizadores sobre la B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina. Su linealidad se explica en base a solubilidades y en los espectros vibracional y de transiciones electrónicas. Este polímero demuestra ser estable térmica y químicamente, excepto al ataque de ciertos oxidantes. Por último, se explica la estabilidad de estos compuestos, por el efecto sustituyente, tanto sobre el núcleo como sobre la cadena.

ABSTRACT

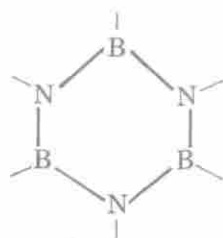
The syntheses of several borazocines along with chemical and $^1\text{HNMR}$, IR, UV and Mass spectroscopic studies are given. The great stability and the 8-membered ring structure of these compounds are discussed. In addition, the synthesis of a high linear boron-nitrogen polymer by catalytic effect on B-tetrachloro-N-tetraterbutylborazocine is reported. Linearity is explained on the basis of solubilities and vibrational and electronic transition spectra. The polymer is found to be thermally and chemically stable except toward some oxidants. The stability of these kind of compounds is explained on the basis of substituent effect, both on the nucleus and on the chain.

* Profesor Asistente.

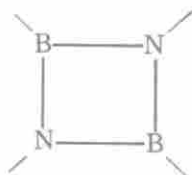
** Profesor Asociado.

INTRODUCCION

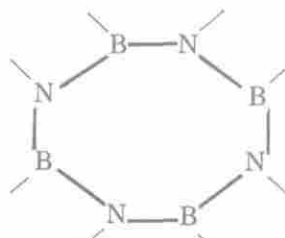
Sin duda los compuestos de boro y nitrógeno más estudiados son las borazinas, cuyo núcleo está formado por un anillo de seis miembros, en donde alternan átomos de boro y nitrógeno, cada uno con su respectivo sustituyente; sin embargo, poca atención se ha prestado a otros núcleos en donde también alternan átomos de boro y nitrógeno, como en el caso de los boretanos (anillos de cuatro miembros) o borazocinas (anillos de ocho miembros).



Borazina



Boretano



Borazocina

La primera borazina sintetizada fue la no sustituida, aislada por Stock y Pohland en 1926⁽¹⁾ y el primer derivado sustituido la B-trimetil borazina, fue reportado diez años más tarde por Schlesinger y colaboradores⁽²⁾; desde entonces se han desarrollado muchas moléculas de esta familia. Tal vez las más interesantes son la B-trihalo borazinas con sustituyentes aril, alquil o hidrógenos sobre los nitrógenos, las cuales se preparan por medio de la deshidrohalogenación térmica del aducto $BX_3 :NH_2 R$, en donde $X = Cl, Br, I$ y $R =$ grupo alquil, aril, ó $H^{(3), (4), (5)}$; el anillo se forma por un mecanismo de dos sucesivas deshidrohalogenaciones, en donde algunas veces se logra aislar los intermedios.



Las últimas en desarrollar han sido las B-trifluoro borazinas, en cuya preparación el trifluoruro de boro se introduce como etearato y la deshidrofluorinación se hace por medio de aminas terciarias⁽⁶⁾. A partir de estas borazinas se pueden preparar muchas otras, teniéndose así una gran variedad de estas moléculas, las cuales están en su gran mayoría recopiladas por Steinberg y Brotherton⁽⁷⁾.

La gran expectativa creada por las borazinas, estriba en el hecho de que su núcleo es isoelectrónico con el bencénico, ya que pueden existir dobles enlaces donador-aceptor entre el nitrógeno y el boro con seis electrones π deslocalizados. Se han hecho estudios de anisotropía diamagnética⁽⁸⁾, espectrometría de masas⁽⁹⁾, cálculos de orbitales moleculares⁽¹⁰⁾, etc., con lo que se puede llegar a la conclusión de que el núcleo borazínico posee carácter aromático, aunque mucho menos acentuado que en el caso del benceno.

El único boretano que ha podido ser bien caracterizado es el B-diterbutilamino, N-Diterbutilboretano⁽¹¹⁾, aunque se han aislado otros compuestos estables, los cuales muy probablemente corresponden a núcleos boretánicos. Estos compuestos son bastante estables⁽¹²⁾ y son isoelectrónicos con los ciclobutadienos, creándose así un gran contraste entre los estables boretanos y los muy inestables ciclobutadienos.

Las borazocinas (anillos de ocho miembros), han demostrado ser muy estables y poseer características muy interesantes. Estas últimas, y en cierto modo los boretanos son el tema de la primera parte de este estudio, mientras la última parte corresponde a un heteropolímero lineal de cadena boronitrogenada generado a partir de borazocinas.

PARTE EXPERIMENTAL

Borazocinas

En la marcha para la preparación de estos compuestos, se deben tomar las precauciones debidas a las reactivos sensibles a la humedad. El tricloruro de boro se genera haciendo pasar cloro por un lecho de una mezcla de carbono y óxido de boro a alta temperatura y con éste se prepara el tetracloro borato de terbutil amonio, el cual, por medio de una dehidrocloración con una amina terciaria apropiada^(13,14) genera la B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina (I). Esta última se aísla y purifica por sucesivas cristalizaciones en diferentes solventes, obteniéndose cristales blancos.

La B-tetraclorotetraterbutil, N borazocina (I) se trata con azida de sodio, tiocianato de potasio y cianato de potasio, con dimetil sulfóxido o N, N-dimetil formamida como solvente^(13,14). Se obtienen así la B-tetrazida (II), la B-isotiocianato (III) y la B-tetraisocianato (IV). Dependiendo de la relación estequiométrica, se puede reemplazar el número de átomos de cloro deseado, para formar borazocinas asimétricas. Estos derivados poseen características químicas muy parecidas a la molécula de origen. Los puntos de fusión, tomados en capilares evacuados, los pesos moleculares calculados por crioscopia y los resultados de los análisis elementales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.

Borazocina	% B	% N	% Cl	% C y H	PM	PF (° C)
I	8.9	12.1	30.1	48.9	479	247
II	8.4	44.5	—	47.1	511	277
III	7.5	19.7	—	72.7	291	531
VI	—	—	—	—	507	227

Los espectros I. R. se toman en un aparato P. EL. R.521, en pastilla de KBr, con una concentración de 2/15. En la tabla 2 se pueden apreciar las principales frecuencias de vibración para las B-tetracloro, B-tetraazida y B-tetraisotiocianato, N-tetraterbutilborazocinas.

Los espectros de RMN protónica se tomaron en cloroformo deuterado.

Los espectros de masas se tomaron en un aparato Jeol J. M. J-O1SG-2 de doble canal, acoplado a osciloscopio y computador. Con presiones del orden de 10^{-8} torr se inyectan las muestras tomándose de cada una de 50 a 60 espectros, a diferentes energías e intensidades. En la tabla 3 se tabulan los datos para la B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina y en la tabla 4 los datos de la B-tetraazida, N-tetraterbutil borazocina, ambos normalizados y a 18 eV.

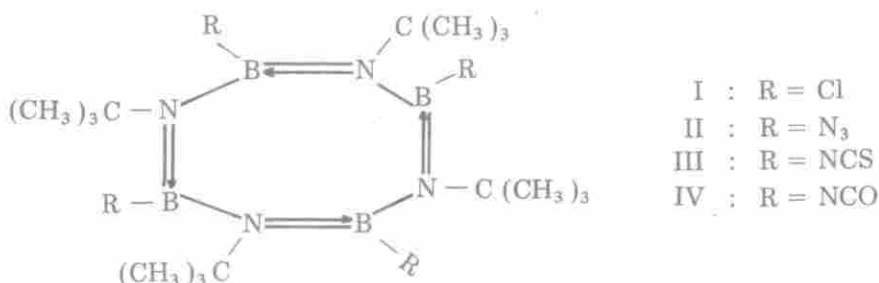
Polimerización de la B-Cloro Borazocina

La B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina se polimeriza por la acción de catalizadores ácidos ^{(13), (14)} dando un producto de color ámbar y alto molecular, confirmado por su estudio crioscópico, el cual da valores de 11711 ± 1228 . Los resultados del análisis elemental están de acuerdo con la estructura V. Además de las determinaciones anteriores, al polímero se le toma espectros I.R, U.V. y se le hace un análisis térmico diferencial. El polímero se presenta resistente a la acción de ácidos y bases, pero no a la acción del peróxido de hidrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSION

Espectroscopia RMN¹H e I. R.

El espectro de resonancia magnética nuclear protónica de la B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina por ejemplo, muestra un solo pico en 1.49 p.p.m., el cual corresponde muy bien a los protones del grupo metilo pertenecientes al radical butilo terciario. La aparición de esta única señal demuestra que no ha habido reordenamiento de los grupos butilo terciario e insinúa la gran simetría de la molécula, ya que si todos los grupos terbutilo



son equivalentes, también lo serían los nitrógenos y al serlo estos últimos, lo mismo pasaría con los boros y los cloros. Al tomarse el espectro de RMN¹ H del mismo compuesto con alta intensidad, empiezan a aparecer una serie de pequeños picos simétricos, alrededor del pico base, los cuales corresponden a resonancias spin-spin entre los núcleos de boro y los protones.

En estos espectros vibracionales (tabla 2) se pueden apreciar claramente, tanto la frecuencia del grupo butilo terciario en sus vibraciones características como su unión con el nitrógeno, ya que además no se encuentran las vibraciones correspondientes al enlace B-C. En cuanto a la vibración asimétrica fundamental del enlace B-N en la B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina, ésta se encuentra interferida por el intenso doblete, debido a las deformaciones simétrica y asimétrica de los hidrógenos de los grupos CH₃ en 1.387 y 1.351 cm⁻¹, el cual es característico de los grupos terbutilo. Para separar la banda de alta frecuencia del enlace B-N, se toma un espectro con una resolución diez veces mayor, sobre un barrido de 1.440 a 1.290 cm⁻¹, con una supresión de cero y a velocidad mínima, con una dispersión de ± 0.5 cm⁻¹. Aparecen claramente tres bandas en 1.387,3; 1.358,0 y 1.351,6 cm⁻¹, siendo esta última la que corresponde al enlace B-N. Esta banda de vibración se puede ver separada en la B-tetraazida, N-tetraterbutil borazocina y totalmente separada en la B-tetraisotiocianato, N-tetraterbutil borazocina en 1.369 y 1.365 cm⁻¹ respectivamente, sin que aparezcan como dobletes debido a que en estos casos los enlaces B-N endo y exocíclicos son equivalentes, seguramente por resonancia del par de nitrógenos con el boro.

Las vibraciones asimétrica y simétrica del grupo B-Cl se encuentran muy bien definidas en 895 y 597 cm⁻¹

En cuanto a las frecuencias de vibración de los grupos pseudohalógenos, la vibración de tensión asimétrica del grupo azida se encuentran en 2.129 cm⁻¹, como una intensa banda aguzada característica de este grupo, mientras que la simétrica se presenta como un doblete en 1.327 y 1.315 cm⁻¹, debido probablemente a resonancia, no siendo este un caso único, ya que lo mismo ocurre con la benzazida⁽¹⁵⁾; la aparición de la banda simétrica del grupo azida, tiene como consecuencia que el enlace N = N ≠ N no sea simétrico en este caso, y que las distancias de enlace entre los nitrógenos sean diferentes. La vibración de tensión simétrica del enlace N-C del grupo isotiocianato en la B-tetraisotiocianato, N-tetraterbutil borazocina, se presenta como una intensa banda en 2.087 cm⁻¹ con un hombro hacia altas frecuencias; por la intensidad, forma y frecuencia de la banda perteneciente a la vibración de tensión N=C, además de la no aparición de la simétrica, se puede concluir que el grupo es el isotiocianato y no el tiocianato, comprobándose así la metátesis de este último grupo.

Tabla 2. Frecuencias de vibración en borazocinas.

I (cm ⁻¹)	II (cm ⁻¹)	III (cm ⁻¹)	Int.	Vibr.	Grupo
2957	2920	2918	m	C - H	CH ₃
—	2129	—	f	N = N	N ₃
—	—	2087	f	C = N	NCS
1470	1466	1468	d	C - H	CH ₃
1387	1388	1410	f	C - H	C - (CH ₃) ₃
1358	1362	1383	f	C - H	"
1351	1355	1365	f	B - N	B - N
—	1327	—	f	N = N	N ₃
1250	1267	1270	mf	C - C	C(CH ₃) ₃
1223	1219	1225	d	anillo	anillo
1185	1182	1190	mf	"	"
1022	1031	1011	m	N - C	N - (CH ₃) ₃
895	—	—	m	N - C	B - Cl
686	886	859	d	B - N	B - N
787	761	781	m	anillo	anillo
760	735	759	mf	C - C	C(CH ₃) ₃
643	645	660	d	anillo	anillo
—	622	630	m	B - N	BN ₃
597	—	—	mf	B - Cl	B - Cl
—	544	545	md	B - N	B N ₃

d: débil, md: media débil, m: media, mf: media fuerte, f: fuerte.

Los espectros fueron tomados en pastilla de KBr con una relación peso muestra/peso KBr de 2/15.

Se pueden observar también en la tabla, las vibraciones más importantes del anillo, además de aquellas que son consecuencia de la unión del boro a tres nitrógenos.

La banda de alta frecuencia del enlace B-N está desplazada hacia bajas frecuencias, debido muy probablemente a que los dobles enlaces parciales y conjugados no se rotan por la configuración estérica de las moléculas ya que los modelos moleculares solo pueden tener las formas de bote, silla o corona sin que todos los orbitales p que forman los dobles enlaces, sean perpendiculares a un mismo plano.

Espectrometría de Masas

En el espectro de masas de la B-tetracloro borazocina, (Tabla 3, Gráfica 1), se puede apreciar la fuerte intensidad del ión $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$, el cual correspondería a una estructura boretánica de anillo de cuatro miembros lo mismo que los fragmentos 2, 4 y 5, según se puede deducir de estudios de fragmentación por impacto electrónico en borazinas^{(9), (16)} y por los espectros de masas del B-diterbutilamino, N-ditebutilbo-retano⁽¹⁶⁾, en donde se puede apreciar que en la gran mayoría de los iones más abundantes se conserva el núcleo intacto, mostrándose así que la formación de estas estructuras está muy favorecida y que su estabilidad es grande aún en comparación con los estables iones butilo terciario; la formación del fragmento base, puede apreciarse por dos rompimientos heterolíticos y simétricos del anillo borazocínico, de la siguiente manera:

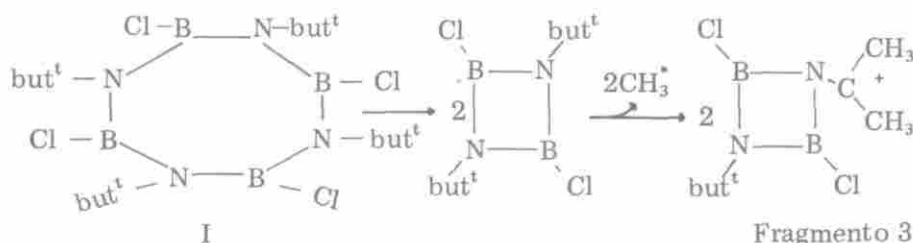


Tabla 3. Espectro no isotópico (baja intensidad, 18 eV).
B-tetracloro, N-tetraterbutil, Borazocina.

No. de Orden	Fragmento asignado	Intensidad
1	$\text{Cl}_4\text{B}_4\text{N}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$	0.47*
2	$\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$	7.46*
3	$\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$	100.00*
4	$\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_3\text{CH}_2^+$ y M^+	0.39*
5	$\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$	0.57*
6	$\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	8.68*
7	$\text{ClBN}(\text{CH}_3)_2^+$	0.79*
8	$\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	0.93
9	$\text{H}(\text{CH}_3)_3^+$	5.34
10	$\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$	4.05
11	$\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$	7.00
12	CNCH_3^+	7.21
13	HCl^+	7.67*
14	N_2^+	1.68
15	NH_4^+	5.13

Las intensidades se toman respecto al ion No. 3. *Estos valores corresponden a la suma de todas las intensidades de todos los picos isotópicos correspondientes al ión.

Como era de esperarse en moléculas con sustituyentes ramificados, el ión molecular no aparece, detectándose tan solo el ión $N^{\circ} 1$ con estructura borazocínica. Sin embargo, tomándose un espectro con la misma energía, pero con mayor sensibilidad, aparecen los picos moleculares desde 464 a 476 m/e. En este espectro no aparecen estructuras borazocinicas, como tampoco aquellas en que se degrade el enlace B-Cl. En masas bajas predominan los iones del grupo butilo terciario y de cloruro de hidrógeno. A sensibilidades normales no se encuentran iones metaestables, sin embargo a alta sensibilidad se detectan cuatro transiciones metaestables.

Tabla 4. Espectro no isotópico (18 eV).
B-Tetraazida, N-Tetraterbutil, Borazocina (II)

No. de Orden	Fragmento asignado	Intensidad
1	$(N_3)_4 B_4 N_4 (C(CH_3)_3)^+$	54*
2	$(N_3)_4 B_4 N_4 (C(CH_3)_3)_2 C(CH_3)_2 CH_2^+$	199*
3	$(N_3)_2 B_2 N_2 (C(CH_3)_3)_2^+$	14*
4	$(N_3)_2 B_2 N_2 C(CH_3)_3 C(CH_3)_2^+$	1000*
5	59 m/e ⁺	18
6	$H C(CH_3)_3^+$	16
7	$C(CH_3)_3$	83
8	$H N_3^+$	18
9	$N C CH_3^+$	14
10	NH_3^+	1

Las intensidades se toman respecto al ion No. 4.

* Estas corresponden a la suma de todas las intensidades de los picos isotópicos correspondientes al ión.

Al aumentar la energía en los espectros de la B-tetracloroborazocina, se ve que no hay cambios fundamentales hasta los 37 eV, en donde las masas altas empiezan a desaparecer, encontrándose una mayor fragmentación, hasta que en 75 eV, existe una gran mayoría de masas bajas, aunque el fragmento 3 es todavía el ión de mayor abundancia, confirmándose así que la estructura boretánica es muy estable.

La B-tetraazida borazocina, (Tabla 4) sigue los mismos patrones de fraccionamiento que su congénere clorado, aunque aquí sí aparecen con mayor intensidad las estructuras borazocínicas y el pico molecular alcanza a insinuarse.

La estructura boretánica del fragmento 4 isoiónica con el 3 de la cloroborazocina, también corresponde al fragmento base. Sin embargo, al aumentarse la energía aún hasta 75 eV no se presentan cambios apreciables, manteniéndose bien los iones con estructuras borazocinicas y boretánicas,

SAMPLE : B-tetracloro Borazocina
 LEVEL : 0
 MASS RANGE : 4 810
 MAX. INT. : 409MV (2**4)
 DATA NO. : (7)

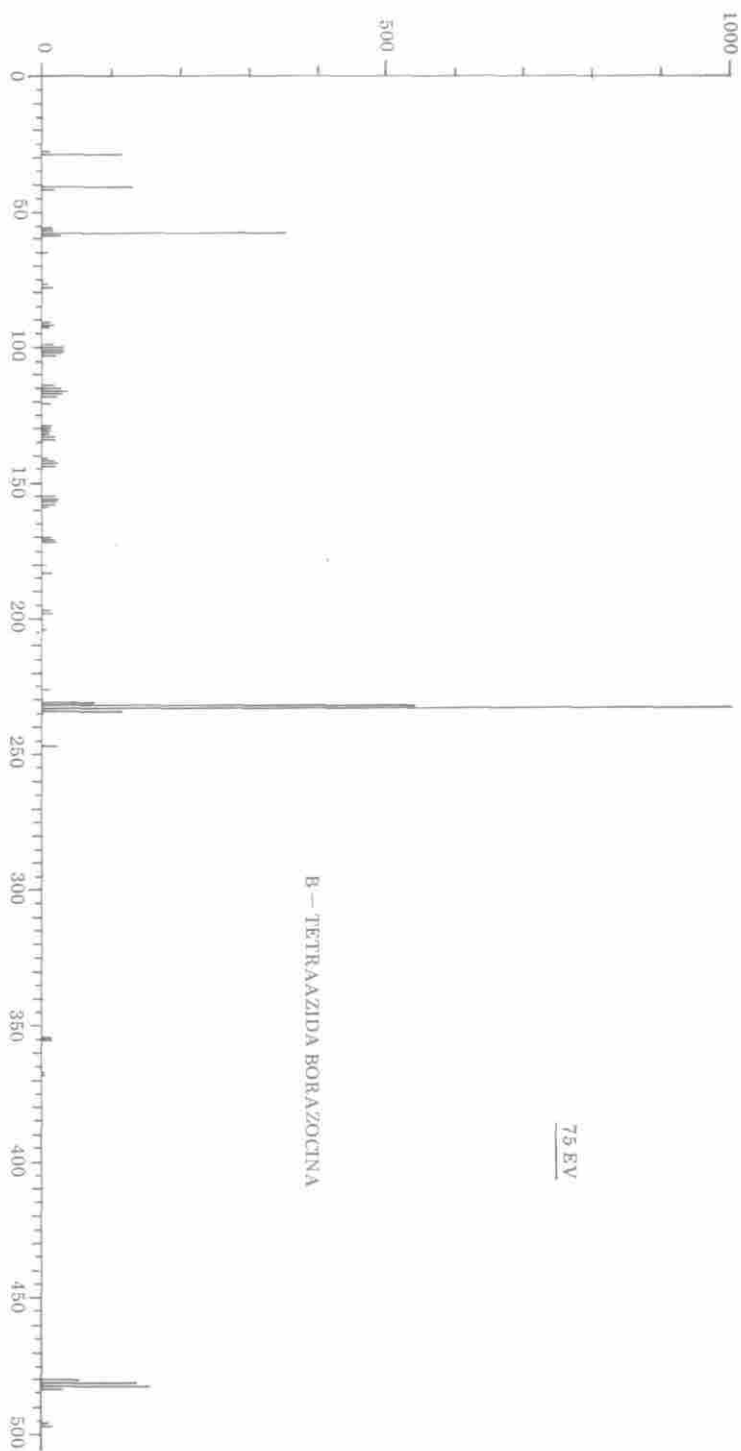
REFERENCE No :
 DATE :
 OPERATOR : F. Chap
 CONDITIONS : 18 eV

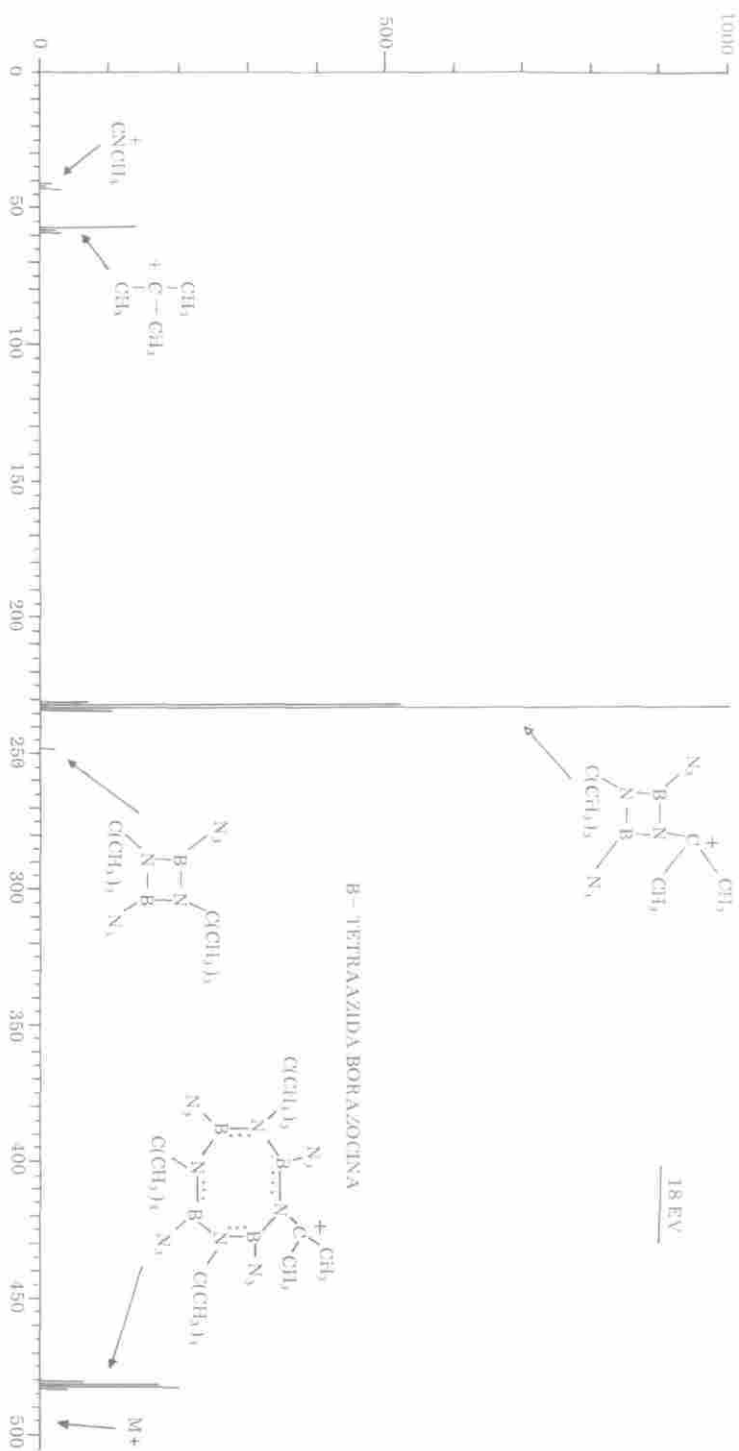
M/E	COEF	(SIGMA/F)	
18	143	(31.0)	-----
28	47	(10.3)	---
29	19	(4.0)	-
36	161	(35.0)	-----
38	53	(11.6)	---
39	26	(5.6)	---
41	201	(43.7)	-----
42	29	(6.3)	---
44	53	(11.6)	---
54	0	(0.0)	-
55	49	(10.6)	---
56	195	(42.7)	-----
57	113	(24.6)	-----
58	149	(32.3)	-----
86	26	(5.6)	---
102	22	(4.6)	-
127	11	(2.3)	-
130	11	(2.3)	-
162	49	(10.6)	---
163	101	(22.0)	-----
164	34	(7.3)	---
165	58	(12.6)	---
175	16	(3.3)	-
205	11	(2.3)	-
217	65	(14.3)	---
218	479	(104.4)	-----
219	1000	(218.2)	-----
220	395	(86.4)	-----
221	631	(137.8)	-----
222	104	(22.6)	-----
223	101	(22.0)	-----
224	14	(3.0)	-
233	43	(9.3)	---
234	82	(17.6)	-----
235	34	(7.3)	---
236	49	(10.6)	---
453	0	(0.0)	-
455	13	(2.6)	-

mostrándose esta azida como una de las más estables existentes, debido a la alta energía de estabilización por resonancia entre los tres nitrógenos unidos a cada boro. En la gráfica 2 se puede apreciar los espectros de masas a 18 y 75 eV de la B-tetraazida, N-tetraterbutil borazocina.

Cosas similares suceden con la B-tetraisotiocianato y B-tetraisocianato borazocinas. Haciéndose los cálculos de distribuciones isotópicas en los diferentes iones de los distintos espectros, tanto a resolución normal como a altas resoluciones, se puede ver que estas concuerdan muy bien con las distribuciones teóricas esperadas, tal como se puede apreciar en el espectro de la B-tetracloro, N-tetraterbutil borazocina (gráfica 1), para las masas entre 217 y 224 m/e correspondientes a las distribuciones isotópicas para combinaciones de dos boros y dos cloros en el ión $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{N}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$ (fragmento No. 3) de estructura boretánica, en donde las distribuciones isotópicas de los nitrógenos, carbonos y los hidrógenos ejercen una influencia despreciable frente a cloros y boros.

Para poder explicar la enorme estabilidad de los núcleos boretánicos frente a los ciclobutadienos, se puede observar que en los cálculos de combinación lineal de orbitales atómicos del ciclobutadieno aparecen cuatro orbitales moleculares, un enlazante, un antienlazante y dos degenerados no enlazantes; siguiendo la ley de Hund en el orbital enlazante, entrarían dos electrones Pi apareados, mientras que los dos electrones Pi restantes entran con el mismo spin en sendos orbitales no enlazantes degenerados, desarrollándose así una gran inestabilidad en la hipotética molécula cuadrada plana del ciclobutadieno, ya que se ha demostrado que la forma geométrica de esta última molécula es rectangular⁽¹⁷⁾. En el boretano existirían también cuatro O.M. dos de ellos antienlazantes, separándose los dos O.M. no enlazantes y degenerados del ciclobutadieno, debido a que las cargas parciales sobre boros y nitrógenos implican la corrección de las integrales de Coulomb en la matriz secular; de esta forma en el primer O.M. enlazante, entrarían dos electrones Pi apareados y en el segundo dos electrones Pi también apareados, llenándose de esta forma los O.M. enlazantes, lo cual explicaría por la estructura de orbitales, la estabilidad del núcleo boretánico. En estudios realizados sobre el B-diterbutilamino, N-diterbutil boretano⁽¹⁰⁾ se demuestra que el anillo es un cuadrado plano lógicamente con todas sus longitudes de enlace iguales. Si se siguen los conceptos de aromaticidad para sistemas monocíclicos, tales como planaridad, longitudes de enlace iguales, deslocalización electrónica, con su respectivo aumento en la susceptibilidad magnética y energía de resonancia, estabilidad del núcleo respecto a reacciones de adición y por último la regla de Hückel de los $4n + 2$ electrones Pi deslocalizados; se puede ver que los boretanos cumplen a cabalidad los dos primeros y como consecuencia de esto los orbitales P de los boros y nitrógenos que forman los dobles enlaces, están perpendiculares al plano de la molécula, creando así la posibilidad de deslocalización electrónica y esto se vislumbra en los espectros de RMN^1H de los boretanos en donde la señal de los protones del grupo buti-





lo terciario, aparece un poco desplazada hacia campo bajo, pudiéndose sospechar así un incremento en la susceptibilidad magnética, a pesar de que falta un estudio riguroso de anisotropía diamagnética.

El núcleo boretánico es estable, tal como lo demuestra la espectroscopia de masas, pero no cumple la regla de Hückel. Este último hecho se debe a que en los compuestos de unicíclicos orgánicos, todos los O.M. enlazantes son doblemente degenerados, exceptuando el de menor energía, mientras que el esquema del boretano, no muestra la existencia de O.M. degenerados, por lo cual esta regla no es aplicable a estos núcleos inorgánicos. Todo esto hace sospechar la posibilidad de que el núcleo boretánico sea aromático, a pesar de que no se tiene hasta ahora, un concepto claro de lo que es este fenómeno.

Polímeros Lineales B-N

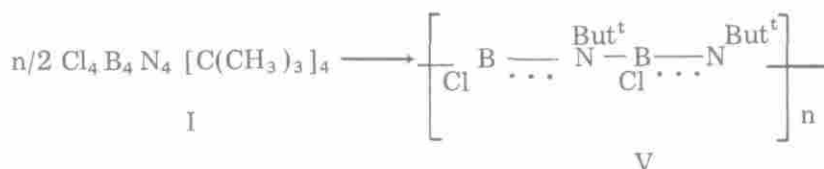
De las investigaciones hechas sobre la posibilidad de formar polímeros con cadenas homoatómicas, se ha llegado a la conclusión de que no se puede considerar a los homopolímeros como diferentes a los de carbono, al tenerlos de base para las síntesis de altos polímeros estables, por razones que están muy bien condensadas por Lappert⁽¹⁸⁾; es por esto que la química de los polímeros inorgánicos, se basa únicamente en estructuras heteroatómicas, las cuales tienen tendencia a ser más estables si cumplen las siguientes condiciones: a) Que los enlaces involucrados, sean covalentes. b) Que la electronegatividad promedio de los átomos que forman la cadena, sea lo más cercana posible a la del carbono. c) Que los orbitales usados, en lo posible sean híbridos. d) Que los átomos que forman la cadena no sean grandes o que si lo son, estén alternando con átomos pequeños. e) Que entre los heteroátomos exista doble enlace (para una mayor estabilidad térmica. f) Que la cadena tenga estructura resonante.

Una heterocadena lineal formada por átomos de boro y nitrógeno alternantes, cumple muy bien con estas condiciones, ya que la electronegatividad promedio de estos dos átomos es igual a la del carbono (2.5), el tamaño de los átomos es pequeño y en la cadena se forman dobles enlaces parciales y conjugados del tipo donador—aceptor entre nitrógeno y boro. Todo esto unido al hecho de que en oligómeros tales como las borazocinas, se encuentra una gran estabilidad hidrolítica, térmica y química, hace pensar en las posibles buenas propiedades de los polímeros de heterocadena boro-nitrógeno, pesar de que en general el desarrollo de estos ha sido infructuoso⁽¹⁸⁾.

Polimerización de la B-Cloro Borazocina

La reacción básicamente consiste en el rompimiento del anillo borazocínico por el catalizador, lo cual hace que los oligómeros lineales intermedios se condensan, formando así la heteropolicadena lineal V. El peso molecular y el análisis elemental coinciden con esa formulación.

La linealidad del polímero se vé apoyada por su alta solubilidad en solventes tales como cetonas, en donde forma soluciones muy viscosas; en el espectro infrarojo, la banda de tensión de alta frecuencia del enlace B-N, está bien desplazada hacia mayores frecuencias, en 1570 cm^{-1} , debido a que la linealidad implica un mayor porcentaje de enlace Pi y en los compuestos de boro y nitrógeno lineales, este efecto siempre se encuentra⁽¹⁵⁾ por último, en el ultravioleta, la banda debida a una transición $\pi-\pi^*$ de la cloroborazocina en 204 milimicrones, en el polímero se desplaza hasta 241 milimicrones, debido a la hiperconjugación de los dobles enlaces, haciendo que los electrones Pi, tengan mayor libertad.



Estabilidad

El polímero demuestra ser muy estable a la hidrólisis y al ataque de ácidos y bases, sin embargo es afectado por oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno. Térmicamente se muestra también muy resistente, ya que en el análisis térmico diferencial, la primera señal aparece en 614 grados Kelvin, lo cual corresponde probablemente a su punto de transición vítreo, mientras que la segunda endoterma aparece en los 685° K , debido probablemente a la degradación de los grupos orgánicos.

El hecho de que estos compuestos sean en general mucho más estables que la gran mayoría de los de boro y nitrógeno, se debe a dos factores: En primer lugar, el impedimento estérico producido por el grupo terbutilo, protegiendo de esta forma la molécula, del ataque químico, y en segundo término la estabilización que sobre el enlace B-N, generan los sustituyentes, ya que el fuerte efecto inductivo que ejerce el grupo butilo terciario sobre el nitrógeno, hace que este último sea más fácilmente donador de su par electrónico libre al boro, el cual unido a un átomo tan electronegativo como el cloro tiene una deficiencia electrónica aún más dramática, desplazando hacia sí una mayor densidad electrónica a expensas del nitrógeno, fortaleciéndose de esta manera el doble enlace nitrógeno-boro (donor-aceptor). Se puede ver así, que dependiendo de los sustituyentes es posible, en cierta forma manipular la estabilidad de estos compuestos, respecto a su estabilidad o en ciertos casos, respecto a la aromaticidad.

Agradecimientos:

Agradecemos la invaluable colaboración de la Doctora Yolanda Phillips, así como la desinteresada ayuda de los Doctores Fabio Chaparro y Edgar Angel, del Laboratorio de Investigaciones Químicas del Café. Bogotá, Colombia.

BIBLIOGRAFIA

1. A. STOCK y E. POHLAND, *Ber.*, 59, 2215 (1926).
2. H. L. SCHLESINGER et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 409, 1936).
3. H. J. EMELEUS y G. J. VIDELA, *J. Chem. Soc.*, 1306 (1959).
4. R. G. JONES y C. R. KINNEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1378 (1939).
5. L. F. HOHNSTEDT y D. T. HAWORTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 89 (1960).
6. J. J. HARRIS y B. RUTNER, *Inorg. Chem.*, 1258 (1969).
7. H. STEINBERG y B. J. BROTHERTON, "Organoboron Chemistry", V. 2, John Wiley & Sons, Londres, 1970.
8. B. A. KOZLOV y T. K. REBANE, *Zh. Fiz. Khim.*, 36, 143 (1971).
9. L. SPALDING, "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, Elsevier Pub., Co., Amsterdam, 1972.
10. R. J. HOFFMAN, *J. Chem. Phys.*, 40, 2174 (1964).
11. M. F. LAPPERT y M. K. MAJUNDAR, *Proc. Chem. Soc.*, 88 (1963).
12. D. A. ARMITAGE, "Inorganic Rings and Cages", Ed. Edward Arnold, Londres, 1973.
13. C. D. ALBORNOZ, "Síntesis de heteropolícompuestos con base en algunos sistemas Boro-Nitrógeno", Tesis de grado en Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1978.
14. H. S. TURNER y R. J. WORNE, *Proc. Chem. Soc.*, 69 (1962).
15. C. N. RAO, "Spectroscopy in Inorganic Chemistry", Academic Press. N. Y. 1970.
16. J. H. BEYNON, R. A. SANDERS y A. E. WILLIAMS, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier. Pub. Co., Amsterdam, 1968.
17. G. M. BADGER, "Aromatic Character and Aromaticity", Cambridge University Press, Cambridge, 1969.
18. M. F. LAPPERT, "Developments in Inorganic Polymer Chemistry", Elsevier. Pub. Co., Amsterdam, 1971.