

BORAZINAS FLUORINADAS

O. OBANDO., P. MORALES. y D. CACERES*

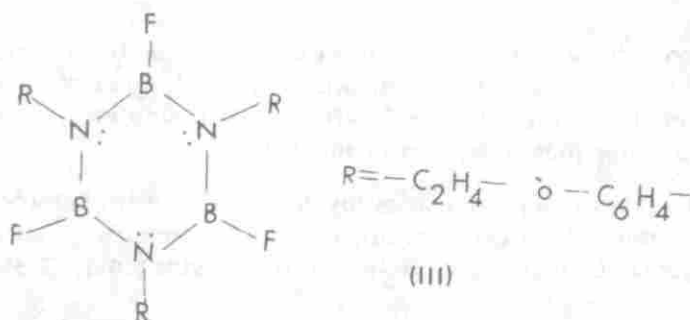
RESUMEN

Se estandarizan las condiciones para la elaboración del eterato de trifluoruro de boro, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (I). A partir de (I) se obtienen los diferentes aductos, de trifluoruro de boro con aminas primarias y terciarias, empleados en la síntesis de B,B',B'' -trifluoro-N,N',N'' -trialil (o trialquil) borazinas, $(-\text{BF}-\text{NR}-)_3$ (II), donde R = Fenil, o-toluil, p-toluil, terbutil.

La reacción de obtención de (II) consiste en la deshidrofluoración del aducto BF_3 -amina primaria por el aducto de impedimento BF_3 -Amina terciaria, teniendo en cuenta su relación estequiométrica dentro del sistema.

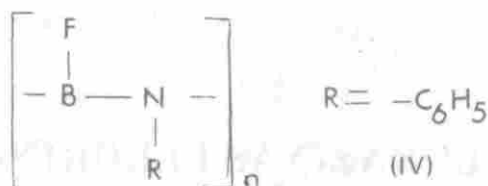
Las B-trifluoro borazinas se analizan por espectroscopias IR, UV, y RMN ^1H , análisis elemental y crioscopia.

Mediante el empleo del mismo tipo de reacción, se intenta la obtención de polímeros entrecruzados (III) por enlazamiento con diaminas.



* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

Análisis por viscosimetría indica que los productos formados son tan solo oligómeros. Pirólisis a 280–290 °C durante 40 horas, de los B–trifluoroborazina derivados (II) conduce a la formación de compuestos de cadena abierta por ruptura del anillo, entre los que se puede encontrar (IV).



ABSTRACT

Standard conditions for obtaining Boron trifluoride etherate, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (I), are established. Various adducts of primaries and tertiary amines are obtained from (I) via syntheses of $\text{B}, \text{B}', \text{B}''$ –trifluoro $\text{N}, \text{N}', \text{N}''$ –triaryl (or alkyl) borazines, $(-\text{BF}-\text{NR}-)_3$ (II), with R = phenyl, o-toluid, p-toluid, t-butyl.

(II) is obtained by dehydrofluorination of BF_3 –Primary ammine using the effect of impediment behind an adduct BF_3 –tertiary ammine, observing the stoichiometry in the system.

Analysis of B–trifluoroborazines is affected using IR, UV, NMR ^1H spectroscopies, cryoscopy and elemental determination.

Using the same type of reaction on attempt is done to obtain cross linked polymers (III) including diamines bonding.

Viscosimetry give indications that the products are oligomers only. Pyrolysis (280–290 °C) during 40 h. of (II) result in formation of open-chain compounds by ring rupture; an example is (IV).

INTRODUCCION

Cinco sistemas cíclicos con átomos anulares de boro y nitrógeno, son los más conocidos; en la actualidad (tabla 1), de estos heterociclos inorgánicos, las borazinas, $(\text{B}-\text{NR}')_3$, han sido estudiadas profusamente por algo más de cincuenta años (1).


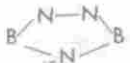

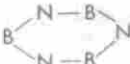
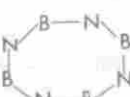
Con el fin de dejar ubicados los nombres de estos heterociclos, se utiliza la nomenclatura internacionalmente reconocida y que aparece en la mayoría de los trabajos publicados sobre estos temas (2,3).

Se han desarrollado una gran variedad de síntesis de estos compuestos, con diversos grupos sustituyentes sobre el anillo borazínico, pero tan solo hasta 1962, K. Niedenzu y colaboradores sintetizaron

la primera borazina fluorinada (4), por transhalogenación de B—triclوروبоразinas mediante el uso de agentes fluorinantes tales como fluoruros metálicos o mezclas de haluros de antimonio. En general, las reacciones de deshidrohalogenación de aductos amina primaria-tricloruro de boro conducen a la formación de borazinas; sin embargo, si el grupo alquilo es relativamente voluminoso como *ter*butil, metilciclohexil (5) no se obtiene borazina, y la reacción conduce a la formación de borazocinas (6).

Recientemente han sido reportados otros métodos de síntesis, por eliminación de ácido fluorhídrico a partir de eterato de trifluoruro de boro y aminas primarias, empleando agentes tales como aluminio en polvo (7,8) o aductos de impedimento trifluoruro de boro—amina primaria (9).

Tabla No. 1

No. átomos Anillo	No. átomos Boro	No. átomos Nitrógeno	Estructura	Nombre
4	2	2		Diazadiborina (Boretano)
5	2	3		Triazadiborina
6	2	4		Tetrazadiborina
6	3	3		Triazatriborina (Borazina)
8	4	4		Tetrazatetraborina (Borazocina)

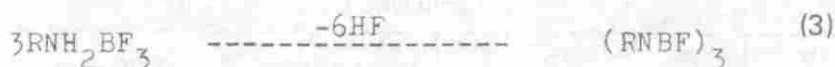
Teniendo en cuenta la relativa facilidad de formación de aductos a partir de trifluoruro de boro y una base orgánica (p. ej., éter etílico, aminas primarias y terciarias), se presenta en este artículo una vía sintética sencilla para la obtención de B—trifluoroborazinas por "dehidrofluorinación", indicándose con este término la pérdida irreversible de iones H^+ y F^- .

Debido a que las aminas tienen mayor fuerza como bases de Lewis que el éter etílico, el aducto de este último con trifluoruro de boro es más débil que el correspondiente con la amina, por lo tanto sucede una reacción de desplazamiento.



siendo R un radical orgánico o máximo dos hidrógenos.

El proceso en sí, consiste en la deshidrofluorinación de aductos BF_3 amina primaria que contiene átomos reactivos de hidrógeno y fluor, con el fin de efectuar condensación inter e intramolecular que lleve a la formación de la estructura borazínica:



El agente dehidrofluorinante actúa como un poderoso aceptor de los iones H^+ y F^- procedentes del aducto amina primaria-trifluoruro de boro:

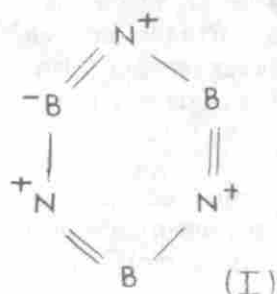


el producto de (4) es una sal altamente iónica que se separa fácilmente del producto de condensación.

La reacción general de deshidrofluorinación es:



Se ha propuesto la estructura (I) para indicar la deslocalización electrónica, la cual implica cierto carácter aromático de la molécula. Las cargas formales en los átomos de Boro y Nitrógeno sugieren implícitamente que la borazina solo puede ser comparada superficialmente con el benceno.



La distancia de enlace Boro-Nitrógeno estimada para (I) es de $1.42 \pm 0.02 \text{ \AA}$; este valor es muy similar al reportado para la distancia B—N en el nitruro de boro hexagonal (1.446 \AA) y en otros compuestos que contienen enlaces B—N sencillos (1.44 \AA) (5,10)

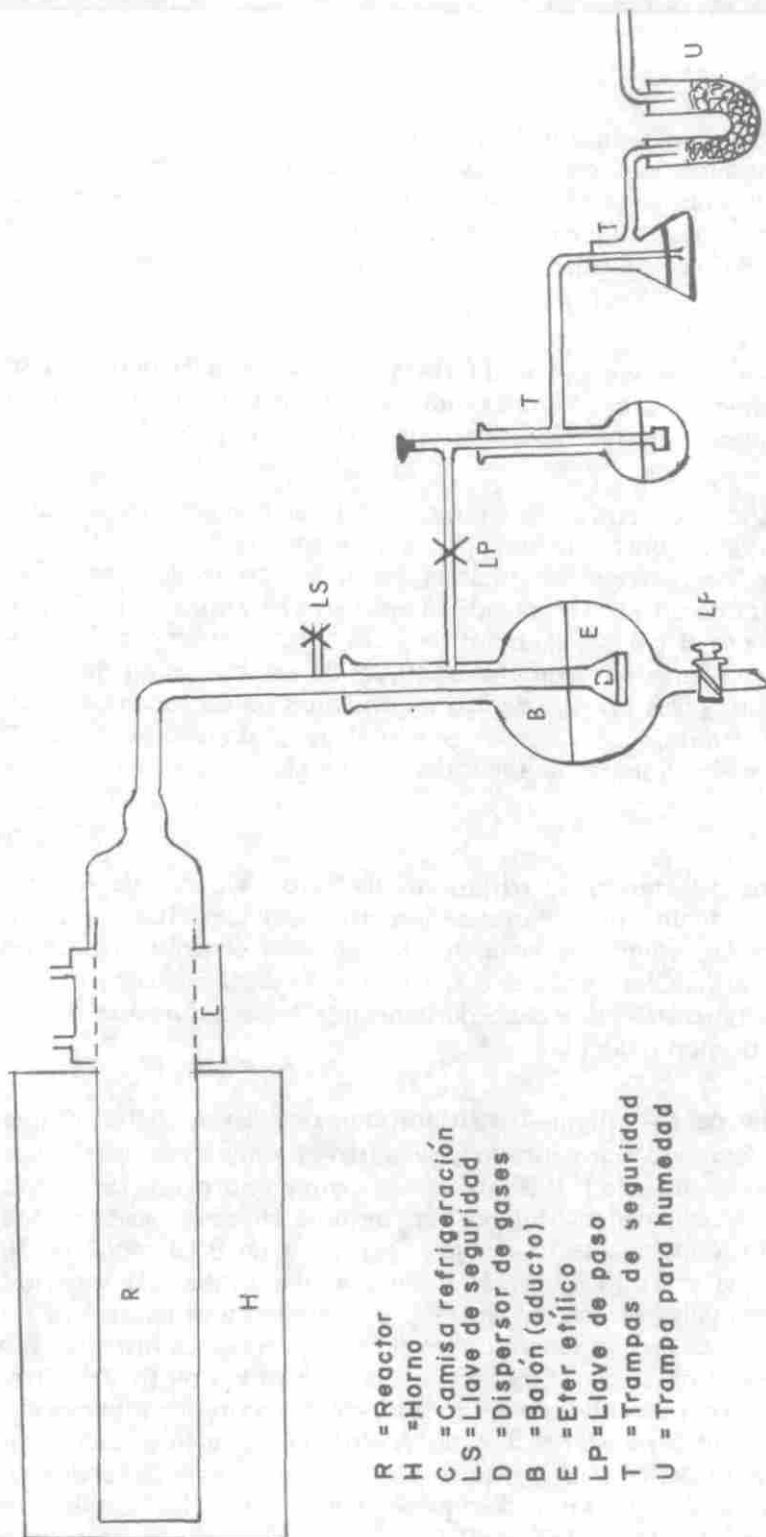
Las técnicas para la preparación, obtención y síntesis de los compuestos fluorados, son por demás exigentes, el hecho de manipular reactivos que contienen fluor, muy activos químicamente y con alto grado de toxicidad, implica tomar las medidas necesarias para el mantenimiento de la seguridad durante todas las operaciones de laboratorio.

Como los reactivos y productos son sensibles a la humedad se trabajo manteniendo condiciones anhidras. A los solventes se les hizo los tratamientos correspondientes de purificación y análisis.

Se diseñó y construyó el equipo para la elaboración del eterato de trifluoruro de boro, materia prima fundamental para la síntesis posterior de los diversos heterociclos Boro, Nitrógeno y Fluor. Este equipo consta de un reactor cilíndrico en hierro galvanizado, de 80 cm de longitud por 6 cm de diámetro, el cual en un extremo tiene una camisa de refrigeración, unida a un tubo de condensación gas que termina en una placa porosa, dentro de un balón de dos bocas, el cual contiene un determinado volumen de éter etílico; este balón se encuentra unido a varias trampas de seguridad y a un absorbedor de humedad (Fig. 1).

Síntesis del eterato de trifluoruro de boro. A partir de 4 moles de KBF_4 —obtenido por neutralización del KOH con HBF_4 —, y dos moles de B_2O_3 colocados en el reactor: el BF_3 obtenido reaccionó con el éter etílico formando el aducto, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, el burbujeo del trifluoruro de boro se llevó a cabo durante siete horas y luego se destiló el aducto a presión reducida.

Síntesis de N—trifenil—B—trifluoroborazina. En un balón de tres bocas con "embudo normalizado", se purgó el equipo con nitrógeno, se colocaron en el balón 100 mls. de benceno anhidro y 0,198 moles de eterato, (previamente titulado con piridina en ácido acético) (11) con agitación continua se le agregó una mezcla de 0.13 moles de N, N—dietilanilina y 0.065 moles de anilina, la adición duró 15 minutos, luego de los cuales se efectuó un reflujo a temperatura controlada de 60°C , al cabo del cual se separó un precipitado blanco. La filtración dio un rendimiento de 30.5 g. La remoción del solvente a partir del filtrado, bajo presión reducida, dio 4.4 g de un sólido, posterior sublimación al vacío permitió recoger 1.3 g de N—trifenil—B—trifluoroborazina, un rendimiento del 80%. El punto de fusión observado en las condiciones del laboratorio, 560 mm de presión, fue de $140\text{--}150^\circ\text{C}$, mientras que en capilar sellado fue $185\text{--}190^\circ\text{C}$.



- R = Reactor
 H = Horno
 C = Camisa refrigeración
 LS = Llave de seguridad
 D = Dispersor de gases
 B = Balón (aducto)
 E = Eter efílico
 LP = Llave de paso
 T = Trampas de seguridad
 U = Trampa para humedad

Fig. 1 - Montaje para la obtención del aducto

Los espectros infrarrojo se registraron con un aparato Perkin Elmer modelo 467, colocando las muestras líquidas en celdas de KBr y las sólidas en pastillas de KBr aproximadamente al 1%. Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron tomados en un aparato Perkin Elmer R-12 a 60 Mhz.

Espectro Infrarrojo de la N-trifenil-B-trifluoroborazina. La zona comprendida entre $1500-700\text{ cm}^{-1}$ incluye las principales bandas de absorción. Así, en 1490 cm^{-1} aparece una absorción fuerte y aguda debida a la tensión B-N; además otra en 1380 cm^{-1} correspondiente al mismo enlace. En 1290 cm^{-1} se registra una banda de mediana intensidad para la tensión C-N, mientras que en la zona de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ se observa una fuerte absorción debida al estiramiento B-F (9). La banda de absorción en 740 cm^{-1} corresponde a la vibración B-N fuera del plano del anillo, característica para la estructura borazínica; en 760 cm^{-1} aparece un hombro que es aproximadamente la cuarta parte en intensidad en relación al pico anterior, poniéndose de manifiesto la relación isotópica B^{10}/B^{11} (Fig. 2).

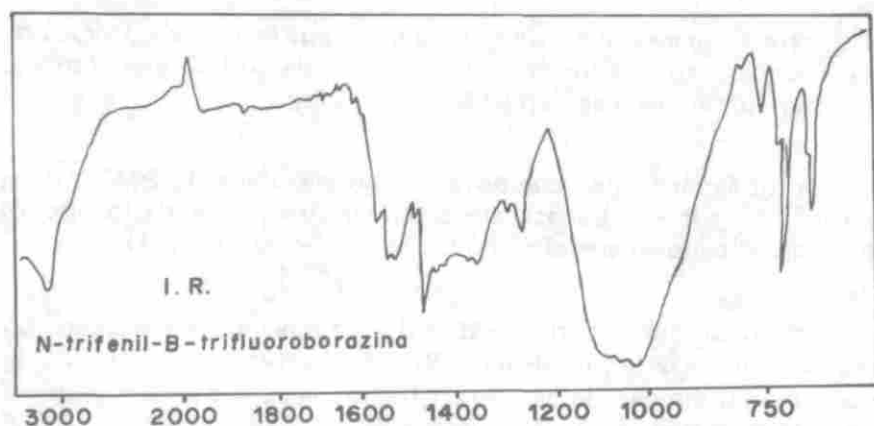


Figura No. 2

Espectro de RMN^1H de N-trifenil-B-trifluoroborazina. Puesto que el desplazamiento químico de los hidrógenos aromáticos está en la zona de 7.1 a 7.5 ppm (13) se puede atribuir la señal que aparece desdoblada en la zona comprendida entre 7.3 y 7.8 ppm a los hidrógenos de los grupos fenilo enlazados al núcleo de borazina (Fig. 3).

El desdoblamiento indica que algunos de los cinco hidrógenos del grupo fenilo están interactuando con algún centro electronegativo que ejerce un efecto de desprotección generando un corrimiento de su señal

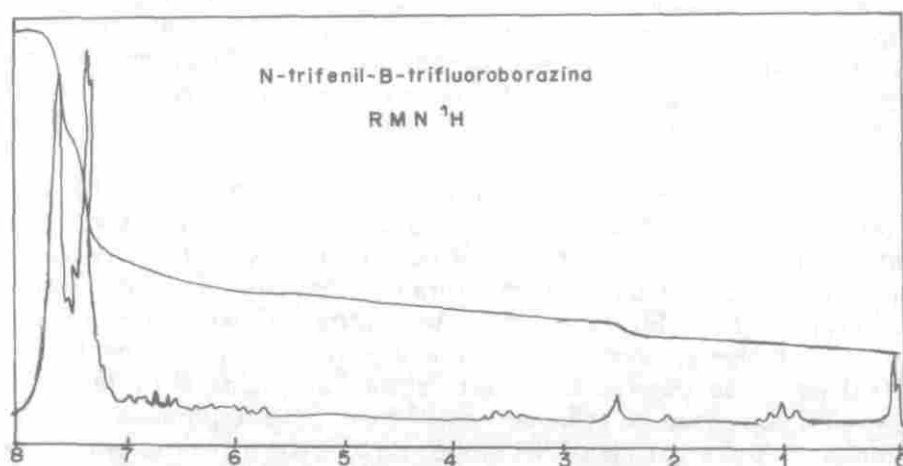


Figura No. 3

hacia campos magnéticos bajos. Debido a la presencia de átomos de fluor vecinos a los sustituyentes fenilo, se puede atribuir el efecto a la formación intramolecular de puentes de hidrógeno.

Por otra parte, de acuerdo a algunos estudios de RMN ^1H de borazinas N-aril sustituidas parece ser que los planos de los grupos fenilo son perpendiculares al plano del núcleo borazínico (14).

Síntesis de N-tri n -butil-B-trifluoroborazina. Empleando un montaje similar al de la síntesis de la N-trifenil-B-trifluoroborazina, se colocaron 0.198 moles de eterato en 100 ml de benceno; en el embudo normalizado se colocaron 0.13 moles de N, N-dietilanilina y 0.065 moles de n -butilamina. Siguiendo al procedimiento anterior, se obtuvo después de haber separado 7.5 g de sal, un residuo sólido de aspecto resinoso que no sublimó. A esta muestra se le tomó el espectro I. R. del cual se pudo deducir la no formación de la borazina por la ausencia de la absorción característica en $735\text{--}728\text{ cm}^{-1}$ (12). Si tenemos en cuenta la cantidad de sal obtenida, un rendimiento del 25%, comparado con el obtenido en la otra síntesis, corresponde a la cuarta parte, entonces la reacción de dehidrofluorinación se ha rebajado y consecuentemente la condensación. Con el objeto de mejorar las condiciones de la reacción se procedió a preformar por separado los aductos n -butilamina-trifluoruro de boro (p. f. observado $102\text{--}104^\circ\text{C}$) y el aducto de la N, N-dietilanilina, sin obtener resultados positivos.

AGRADECIMIENTOS

Queremos resaltar la valiosa colaboración de la sección de Química Inorgánica del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia y la ayuda prestada por los técnicos del taller de soplado de vidrio, así como el profesor Luis E. Cuca por la toma de los espectros.

BIBLIOGRAFIA

1. E.L. MUETTERTIES. "The Chemistry of Boron and its Compounds". Ed. John Wiley and Sons (1967).
2. L.A. MALCHAR et al., *Inorg. Chem.* **11** (6), 1247 (1972).
3. O.T. BEACHLEY Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **92**, (18), 5732 (1970).
4. K. NIEDENZU., *Inorg. Chem.* **1**, 943 (1962).
5. H. STEINBERG and R.J. BROTHERTON, "Organoboron Chemistry" Vol., II Ed. John Wiley and Sons (1966).
6. C.D. ALBORNOZ "Síntesis de Heteropolicompuestos en base a algunos sistemas Boro-Nitrógeno". Tesis, Químico, Universidad Nacional de Colombia, (Bogotá) (1978).
7. T.G. SEVAST'YANOVA. *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II: Khim.* **21** (4), 46-50 (1966).
8. T.G. SEVAST'YANOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR., Ser. Khim.* (6), 1203 (1973).
9. J. J. HARRIS and B. RUDNER., *Inorg. Chem.* **8**, 1258 (1969).
10. G.R. SOMAYAJULU., *J. Chem. Phys.*, **28**, 822 (1958).
11. H. A. LEVY and S. O. BROCKWAY., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2085 (1933).
12. Z. CSUROS et al., *Periodica Polytechnica* (1) **8**, 1-7 (1964).
13. J.C. MARTINEZ "Aspectos Fundamentales de la Resonancia Magnética Nuclear". Ed. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, (1976).
14. I.M. BUTCHER et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4528 (1964).