

SIPS  
Q8  
1988  
c.1

**TECNOLOGICO**

INSTITUTO PROFESIONAL DE SANTIAGO  
ESCUELA DE TECNOLOGIA

"DESHIDRATACION DE ALCOHOLES CON ACIDO BORICO"



SEMINARIO PARA OPTAR AL  
TITULO DE QUIMICO LABO-  
RATORISTA.

PROFESOR GUIA: DR. L. OSVALDO CIFUENTES R.

ISABEL QUIROZ FUENTES



SANTIAGO-CHILE

1988

## DEDICATORIA

*A mis padres que con esfuerzo y amor han visto culminar un gran anhelo que es común para nosotros: Mi carrera. Y darles las gracias por darme un gran ejemplo al seguir una hermosa e infinita carrera, cual es, la de ser padres.*

LOS QUIERO MUCHO

## A G R A D E C I M I E N T O S

*Deseo agradecer la ayuda brindada por las distintas personas que han contribuido a que este trabajo se haya podido concretar en su totalidad, y el apoyo del Profesor Guía Dr. L. Osvaldo Cifuentes R.*

*Quiero dar las gracias a Dios quien me ha dado la fuerza necesario para llegar a culminar esta etapa de mi vida, y por poner en mi camino personas admirables y maravillosas que me han brindado su apoyo, ayuda y amistad.*

GRACIAS

# I N D I C E G E N E R A L

	Pág.
<u>CAPITULO I. INTRODUCCION</u>	1
1.1 Aspectos Teóricos	1
El boro en la Tabla periódica	1
Compuestos de boro	3
1) Hidruros de boro	3
2) Boratos	4
3) Borazol ó Borazeno ó Boracina	5
4) Borina o borano	6
5) Boroxinas	6
1.2 Fundamentos Teóricos.	7
1.2.1 Métodos de Preparación	7
I Boroxinas	8
II Boratos	10
1.2.2 Deshidratación de alcoholes con ácido bórico.	11
1.2.3 Efecto de hidroxilación sobre el enlace B-O.	12
1.3 Antecedentes Generales.	18
Nomenclatura de las boroxinas y boratos.	18
1.3.1 Boroxinas	18
1.3.2 Boratos	20

	Pág.
1.4 Antecedentes Específicos.	20
Caracterización de Compuestos	20
1.4.1 Punto de fusión	21
1.4.2 Espectroscopía Infrarroja	22
1.4.2.1 Espectro Infrarrojo en compuestos de boro.	23
1.4.3 Índice de Refracción (n)	27
1.4.4 Pesos Moleculares	28
1.4.4.1 Adecuación del método de medición de peso molecular a los compuestos de boro.	29
1.5 Objetivos del Seminario.	30
 <u>CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	
2.1 Reactivos Utilizados	32
2.2 Equipos	34
2.3 Métodos Utilizados	35
2.3.1 Deshidratación de Alcoholes	35
2.3.1.1 Ejemplo de Preparación.	37
2.3.2 Métodos para caracterización e <u>identifi</u> cación de los preparados.	39
2.3.2.1 Punto de fusión	39
2.3.2.2 Espectroscopía Infrarroja	40
2.3.2.3 Índice de refracción.	40
2.3.2.4 Peso Molecular.	41

	Pág.
<u>CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION</u>	42
3.1 Determinación de índice y refracción y punto de fusión.	44
3.2 Determinación del peso molecular	58
3.3 Análisis de espectros infrarrojo	60
<u>CAPITULO IV. CONCLUSIONES</u>	68
<u>CAPITULO V. BIBLIOGRAFIA</u>	71
<u>CAPITULO VI. ANEXOS</u>	73

## I N D I C E S D E T A B L A S

Pág.

### Número de Tabla

1. Tipos generales de borohidruros	3
2. Caso número de coordinación 3	4
3. Propiedades físicas del Borazeno y del Benceno.	5
4. Alcoholes Usados.	32
5. Otros Reactivos.	33
6. Puntos de ebullición del azeótropo y sus componentes.	36
7. Boroxinas a partir de alcoholes con cadenas alifáticas en crecimiento.	43
8. Boroxinas de alcoholes alifáticos dihidroxílicos.	46
9. Boroxinas a partir de compuestos con anillos aromáticos y grupos atractores de electrones.	48
10. Tiempos de reacción para síntesis de boroxinas.	51
11. Boroxinas a partir de compuestos cíclicos contienen grupos dadores de electrones	53
12. Tiempos de reacción para síntesis de boroxinas.	55
13. Serie de boratos.	57
14. Resumen de bandas I.R. más características.	61

	Pág.
15. Absorciones características en los dioles.	65
16. Bandas de Absorción I.R. características, para boroxinas con cadenas alifáticas en crecimiento.	73
17. Bandas de Absorción I.R. características para boroxinas de alcoholes alifáticos dihidroxílicos.	75
18. Bandas de Absorción I.R. características para boroxinas a partir de compuestos con anillos aromáticos y grupos...	77
19. Bandas de Absorción I.R. características para boroxinas a partir de compuestos cíclicos que contienen grupos dadores de $\bar{e}$ .	79
20. Bandas de Absorción I.R. características para boratos.	81



## I N D I C E D E F I G U R A S

	Pág.
<u>FIGURAS</u>	
1. Frecuencias características en el <u>infra</u> rojo de los grupos de ciertos compuestos de boro.	26
2. Aparataje sencillo para la síntesis de los compuestos.	38
3. Sistema construido para la extracción del solvente en exceso.	39
4. Equipo usado para medir peso molecular	41
5. Espectro I.R. de tris-4-metil-ciclo- <u>he</u> xil oxiboroxina.	84
6. Espectro I.R. de tris-bencil-oxiboroxina	85
7. Espectro I.R. de tris-iso-propil-oxiboroxina.	86
8. Espectro I.R. de tris-etilborato	87
9. Espectro I.R. tris-butyl-oxiboroxina	88
10. Espectro I.R. tris-m-aldehid-fenil- <u>oxi</u> boroxina.	89

## R E S U M E N

El objetivo de este seminario es la obtención de boratos y boroxinas a través del método de deshidratación de alcoholes con ácido bórico. Los compuestos obtenidos al efectuar este método son analizados determinando les sus propiedades físicas mediante la medición del índice de refracción, punto de fusión, medición de peso molecular y sus estructuras son dilucidadas también por la obtención de espectros infrarrojo.

Las boroxinas, que son compuestos orgánicos, que poseen una estructura cíclica de seis miembros con átomos de boro y oxígeno alternado, y los boratos, que son compuestos orgánicos que llevan sólo un átomo de boro y a él enlazados tres átomos de oxígeno, presentan una limitante para su síntesis y son las condiciones de reacción, condiciones que son características para cada caso.

Se encontró que, la cantidad de átomos de carbono, la presencia de dobles enlaces y más de un grupo hidroxílico, así como al tipo de átomo de carbono al que está unido este grupo hidroxílico libre, presentes en el alcohol reactante, influyen de una u otra forma en las características físicas, ya sea en el aspecto, estabilidad, índice de refracción etc. del compuesto sintetizado.

Además se llegó a determinar que, cuando un reactivo aromático lleva en su estructura un grupo susti-

tuyente desactivante provocan o consiguen un menor tiempo y temperatura de reacción, cuando el anillo aromático lleva un grupo activante, la formación del borato o boroxina requiere mayor tiempo de reacción.

Finalmente se llegó a establecer que, el peso molecular se logra medir mejor si la boroxina o borato presenta un grupo alquilo alifático de cadena larga o si se trata de un anillo aromático.

# C A P I T U L O I

## INTRODUCCION

### 1.1 Aspectos Teóricos

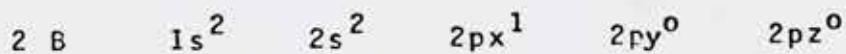
#### El boro en la Tabla periódica

El boro está en la Tabla periódica formando parte de los elementos representativos.

En la Tabla periódica es vecino al carbono

					VIII 2 He
5 III A B	6 IV A C	7 V A N	8 VII A O	9 VIII A F	10 Ne
13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar

La configuración electrónica del boro es la siguiente:



$$G = \text{III}$$

$$Z = 5$$

Se sabe que el boro pertenece al período 2 y, por lo tanto tiene dos niveles energéticos  $n=1$  y  $n=2$ ; además que tiene un número atómico igual a cinco

(5 protones en el núcleo), que pertenece al grupo tres en el sistema periódico y tiene tres electrones en la capa externa, y que de acuerdo al principio de mínima energía, los electrones han ocupado los niveles de más baja energía presentando un electrón desapareado. La estructura electrónica, más externa es  $2s^2 2p^1$ , no obstante, el boro es siempre trivalente y nunca monovalente; y para que presente el estado de oxidación igual a tres un electrón del nivel  $2s^2$  debe ser promovido en orbital  $2p$  quedando la siguiente configuración.



$$G = III$$

$$Z = 5$$

De esta forma el boro ya alcanza la covalencia tres o la hibridación  $sp^2$ ; justificando entonces la existencia de los compuestos del boro  $BX_3$ .

En consecuencia como el boro posee en su capa de valencia, "vacantes" para recibir electrones al combinarse no completa su octeto y se dice que estos compuestos son ácidos de Lewis. Debemos recordar que Lewis reconoció el carácter ácido de muchas sustancias que no poseían átomos de hidrógeno y así definió como ácidos a las sustancias capaces de aceptar en sus orbitales de valencia un par de electrones pertenecientes a otro átomo.

Las uniones del boro son de naturaleza covalente, es por ello que este puede formar muchos compuestos en cadenados y cíclicos(1) y (2)

### Compuestos de boro

Entre los muchos compuestos de boro se pueden mencionar a los hidruros de boro y los sistemas en los que se presenta la unión boro-nitrógeno.

#### 1.- Hidruros de boro

Estos compuestos se lograron caracterizar químicamente entre los años 1912 y 1936 por Alfred Stock y sus colaboradores.<sup>(3a)</sup>

Sobre ellos podemos decir que son poco estables, todo esto debido al tipo de unión conocido como "deficiente en electrones" ya que el número de átomos adyacentes es mayor que el número de electrones presentes como para establecer todas las uniones y que estas sean consideradas químicamente como uniones.

$B_n H_{n+6}$	$[B_n H_{n+6}] - BH_3$	$[B_n H_{n+6}] - 2BH_3$	$[B_n H_{n+6}] - 3BH_3$
$B_4 H_{10}$	$B_2 H_6$	$BH_3$	$(BH)_x$
$B_5 H_{11}$	$B_3 H_7$	$B_3 H_5$	
$B_6 H_{12}$	$B_6 H_{10}$	$B_5 H_7$	
$B_9 H_{15}$	$B_8 H_{12}$		
$B_{10} H_{16}$	$B_{10} H_{14}$		
$B_{16} H_{22}$	$B_{18} H_{22}$		
$B_{20} H_{26}$			

Tabla 1.- Tipos Generales de borohidruros

En todos los boranos el número de orbitales atómicos externos es siempre mayor que el número de electrones de valencia<sup>(4a)</sup>.

## 2.- Boratos

Muchos boratos se encuentran en la naturaleza de varias formas; otros son elaborados en forma sintética. Los podemos encontrar como boratos hidratados, anhidros, metaboratos etc, la variedad de estos compuestos radica en el hecho de que el boro en los boratos, se presenta a veces con número de coordinación 3 y a veces, 4.

RELACION ATOMICA	COMPUESTOS DE BORO
0 : B	
3 : 1	Ortoboratos, iones $\text{BO}_3^{3-}$ independientes
5 : 2	Diboratos, iones $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ independientes
2 : 1	Metaboratos, iones cíclicos y cadenas
3 : 2	Grupos $\text{BO}_3$ que comparten entre sí todos los oxígenos como el $(\text{B}_4\text{O}_7)_n^{2n-}$

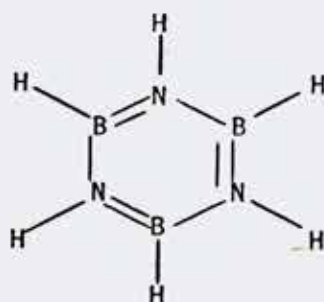
Tabla 2.- Caso número de coordinación 3<sup>(4b)</sup>.

En el caso del número de coordinación 4 la naturaleza estructural es tetraédrica y puede ir desde  $\text{B}(\text{OH})_4$  hasta  $\text{BO}_4$ .

### 3.- Borazol o Borazeno o Boracina

Corresponde al compuesto formado por la combinación de átomos de boro, nitrógeno e hidrógeno  $B_3N_3H_6$  tiene semejanza superficial con el benceno.

La boracina sufre autodescomposición lentamente a altas temperaturas, se hidroliza con formación de  $B(OH)_3$  y  $NH_3^{(3b)}$ .



Este compuesto fué aislado por primera vez por Stock. Cabe señalar que en este compuesto todos los átomos de hidrógeno pueden ser substituídos por diferentes grupos dando lugar a una gran cantidad de derivados, la mayoría de los cuales son de tipo orgánico.

PROPIEDAD	BORAZENO	BENCENO
Peso Molecular gr/mol	80	78
Número de electrones(e)	42	42
Densidad a 20°C gr/cc	0,859	0,879
Punto de fusión (°C)	-58	6
Punto de ebullición (°C)	55	80,2

Tabla 3.- Propiedades físicas del Borazeno y del Benceno<sup>(4c)</sup>.

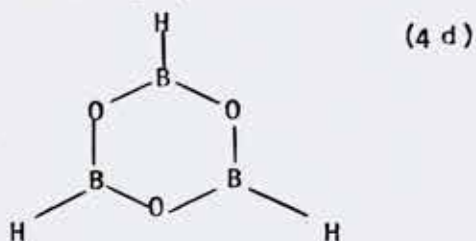


4.- Borina o Borano.

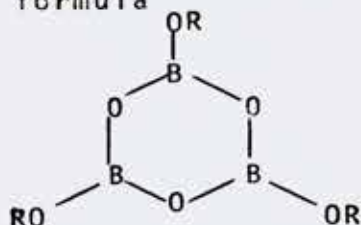
$BH_3$  no ha podido ser aislada, pero su presencia ha sido detectada por métodos físicos. Su intervención como intermediario en reacciones es un hecho generalmente aceptado.

5.- Boroxinas.

Son compuestos que presentan triple repetición de un grupo  $BO$  (3c)



Se conocen también los derivados alcohólicos de fórmula



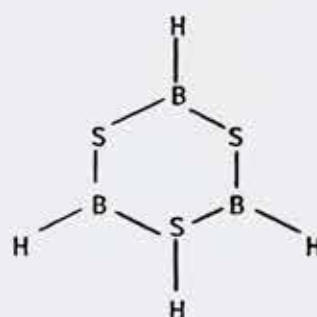
donde R puede ser hidrógeno o algún radical orgánico.

Como puede observarse estas estructuras son cíclicas de seis miembros con trímeros : B-O dispuestos en forma alternada.

También en el grupo de compuestos organobóricos encontramos los alquil y arilortoboratos y sus complejos, los trialcoxoborohidru -

ros, como el  $\text{Na}[\text{HB}(\text{OR})_3]$  que se les considera como derivados del  $\text{B}(\text{OH})_3$ . Encontramos también los ácidos borónicos y borinosos,  $\text{RB}(\text{OH})_2$  y  $\text{R}_2\text{B}(\text{OH})$  sus ésteres y anhídridos. En general se conocen centenares de compuestos del boro que contienen grupos orgánicos unidos al boro, ya sea directamente o a través de otros átomos como oxígeno o nitrógeno.

otros : borosulfola



Reacción del  $\text{BI}_3$  con  $\text{CS}_2$  a  $21^\circ\text{C}$  para dar (I) que calentado a  $90^\circ\text{C}$  con  $\text{BI}_3$  da (II) (4e)



2,5 diiodo-1,3, y tritiadiborolano (P.F.  $27^\circ\text{C}$ , agujas incoloras) (5)

2,4,6 triido-1,3,5 tritiatriborano (P.F.  $145^\circ\text{C}$ ) (6)

## 1.2 Fundamentos Teóricos

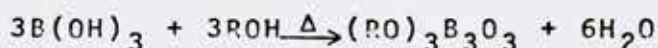
### 1.2.1 Métodos de Preparación (7) y (8)

Antes de iniciar la experimentación de la obtención de las boroxinas y los boratos se deben establecer los diferentes métodos existentes para la preparación de dichos compuestos y de allí estudiar la factibilidad de cada uno de estos pa-

ra llevarse a cabo en el laboratorio.

### I Boroxinas

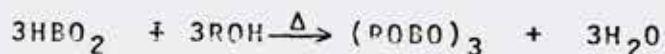
Método A Este primer método consiste en hacer reaccionar igual número de moles de ácido bórico y de alcohol alquílico o arílico bajo ciertas condiciones de agitación y calentamiento y por supuesto con remoción azeotrópica del agua que se va produciendo con un solvente adecuado.



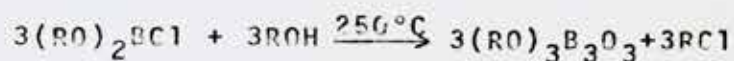
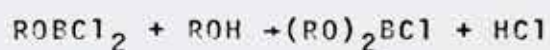
Método B Al igual que el método anterior, este requiere también la remoción azeotrópica del agua producida durante la reacción. Como reactantes se utilizan óxido bórico y el doble número de moles de alcohol; este segundo método requiere un mayor trabajo previo a la síntesis misma ya que si no se dispone del óxido bórico comercial debe calentarse el ácido bórico a casi 200°C a baja presión y por distintas horas (alternando). Como es de suponer este es un requerimiento costoso e innecesario.



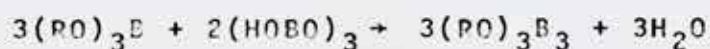
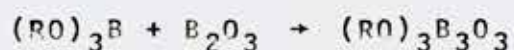
Método C Reacción con el ácido metabórico y el alcohol por calentamiento y evacuación del agua formada.



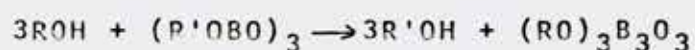
Método D Está basado en el tratamiento mediante un sistema de tricloruro de boro-alcohol para llevar a la descomposición térmica de haluros de dialcoxi-boro. Como es de suponer este tratamiento es largo y engorroso, ya que se debe obtener primeramente un complejo  $R'OB(OR)_3^- H^+$  y a partir de este y por calentamiento con alcohol se obtiene el éster de boro.



Método E Reacción de alquilboratos



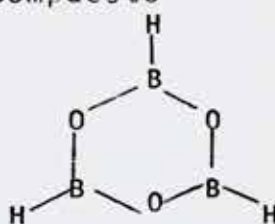
Método F Transesterificación.



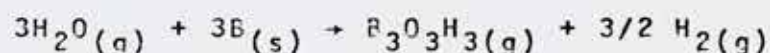
Método G <sup>(4d)</sup> Reacción entre el diborano  $B_2H_6$  y oxígeno para obtener la boroxina que no corresponde a un derivado alcohólico.



Método H <sup>(4d)</sup> Este compuesto



también se puede preparar por medio de reacciones a altas temperaturas entre agua y boro.<sup>(9)</sup>



Método I <sup>(3c)</sup> Reacción por deshidratación de un ácido borónico por calentamiento.



## II Boratos (O:B=3:1)

Método A Acido bórico y el alcohol calentados y con remoción azeotrópica del agua.



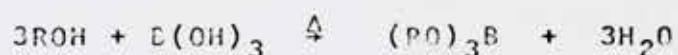
Método B Transesterificación



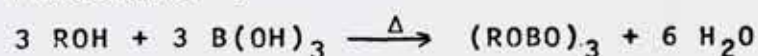


por calentamiento con ácido bórico se obtienen alquil o aril boratos o también pueden obtenerse boroxinas; tanto los boratos como las boroxinas se preparan por remoción azeotrópica del agua.

La reacción global de la obtención de boratos a partir del ácido de Lewis  $B(OH)_3$  y un alcohol es la siguiente:

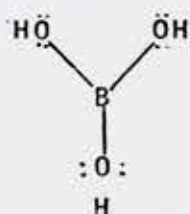


Si con los mismo reactantes anteriores quisiera - mos obtener boroxinas debemos cambiar en la si- quiente forma las cantidades estequimétricas a reaccionar :



### 1.2.3 Efecto de hidroxilación sobre el enlace B-O

En las discusiones siguientes será de gran ayuda examinar la naturaleza del enlace boro-oxígeno y la forma en que sus propiedades se alteran en la hidroxilación.



Elemento	Electronegatividad
B	2,0
O	3,5
H	2,1

En la estructura anterior el boro está unido a un elemento más electronegativo, el oxígeno, por lo que el enlace boro-oxígeno tiene un carácter parcialmente iónico, teniendo el oxígeno una mayor

participación en el par de electrones de enlaces. El enlace oxígeno-hidrógeno está polarizado de forma semejante, y así, la molécula de ácido bórico es una sustancia dipolar.

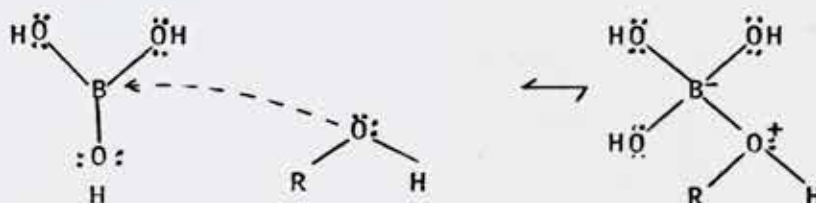
Supongamos ahora que al ácido bórico le añadimos una cantidad dada de un alcohol cualquiera.



obteniendo una boroxina.

El mecanismo de reacción que tiene lugar será:

Fase inicial



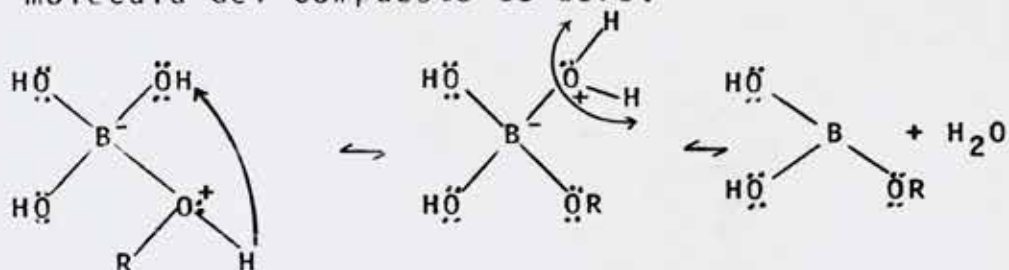
Se trata de un ataque nucleofílico sobre el átomo de boro del ácido bórico por parte de la molécula de alcohol.

Segunda fase

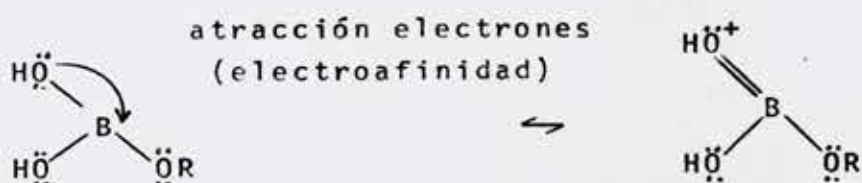
Una vez que el boro ha captado un par de electrones del oxígeno, éste queda con carga negativa. Uno de los enlaces O-H queda muy debilitado por la carga positiva sobre el oxígeno que repelerá al protón. El resultado es un desplazamiento del protón hacia otro átomo de oxígeno dispuesto a aceptar protones, formándose un en-



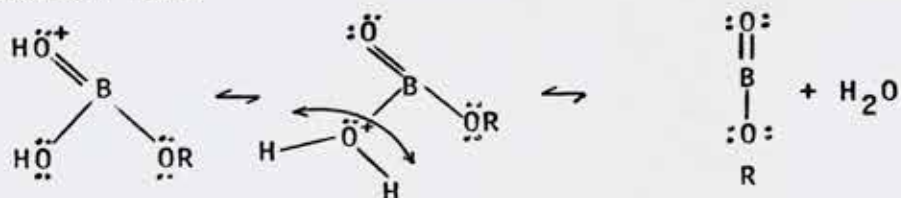
lace B-O debilitado ya que se ha formado agua quedando con carga positiva por lo que ocurre una liberación de ella, para estabilizar la molécula del compuesto de boro.



Tercera fase

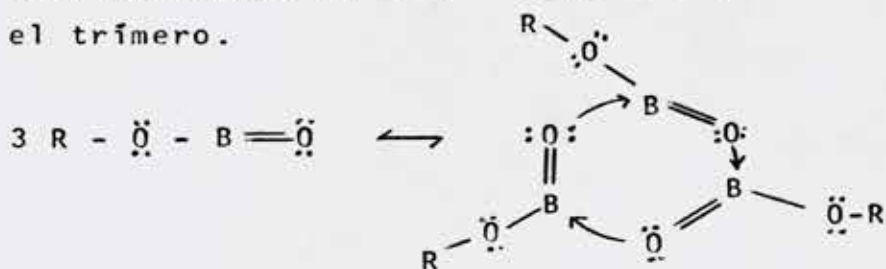


Cuarta fase

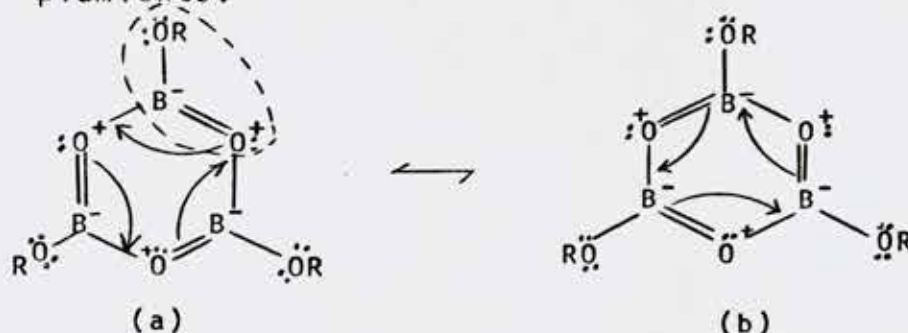


La molécula busca su estabilidad con la pérdida de otra molécula de agua.

Tres moléculas de  $RO-B=O$  concurren para formar el trímero.



Al formar la estructura cíclica nos encontramos frente a la última fase de la reacción en que el boro de uno de los trómeros está unido a un oxígeno por dos pares de electrones compartidos y al otro oxígeno por un par. Este oxígeno queda con carga positiva al producirse el acoplamiento.



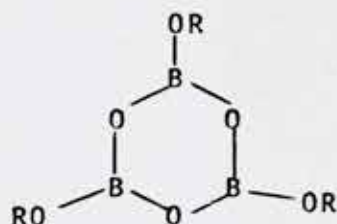
Se indica que las estructuras (a) y (b) están en resonancia lo que significa que ambas estructuras contribuyen al híbrido, que es el que tiene existencia real. La presencia de dobles enlaces en la estructura del anillo boroxina se ha comprobado por espectroscopía que no existe.

De acuerdo a la Teoría de Resonancia Linus Pauling y G.W. Wheland han comunicado<sup>(10a)</sup> y (10).

"Cuando un compuesto puede tener dos o más estructuras equivalentes, y la una se puede convertir en la otra por la redistribución de los electrones, la estructura real no corresponde a ninguna de estas estructuras sino a una mezcla, de todas ellas: un híbrido de resonancia. Cada una de ellas contribuye al carácter híbrido, cuya estabilidad será tanto mayor cuanto mayor sea

el número de estructuras que contribuye".

Por lo cual la estructura real de la boroxina sería el híbrido de resonancia entre las estructuras (a) y (b) antes presentadas.



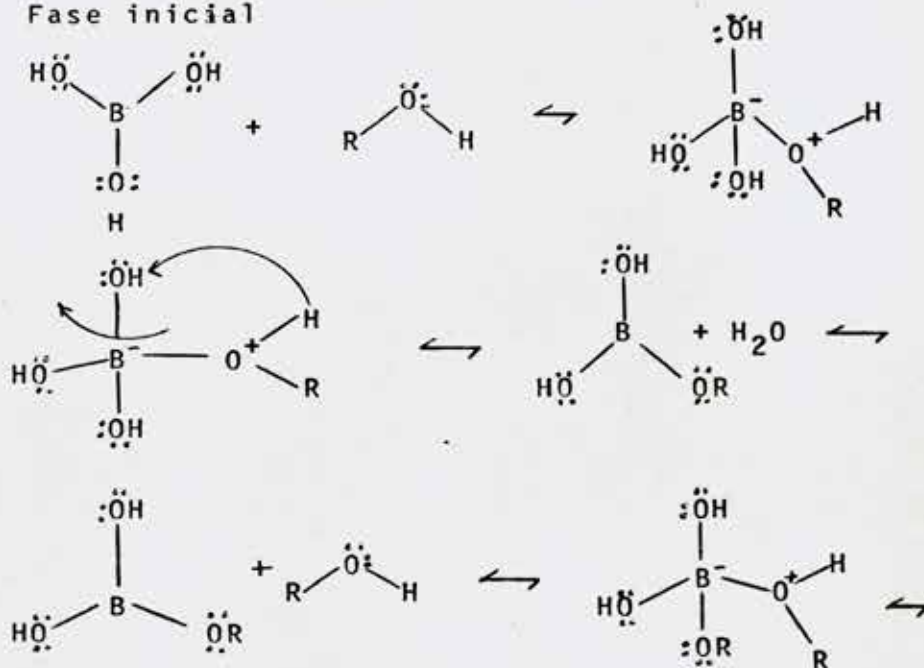
Si la reacción a seguir es :

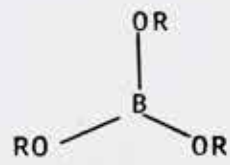
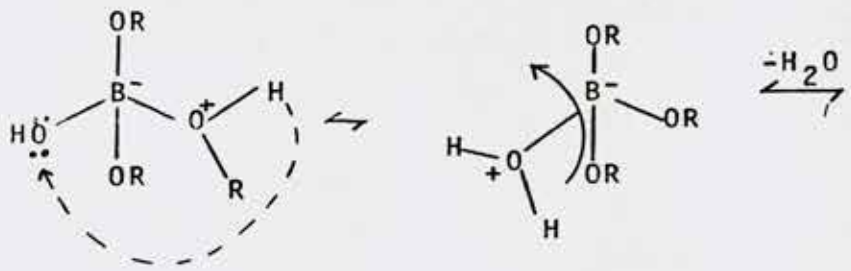
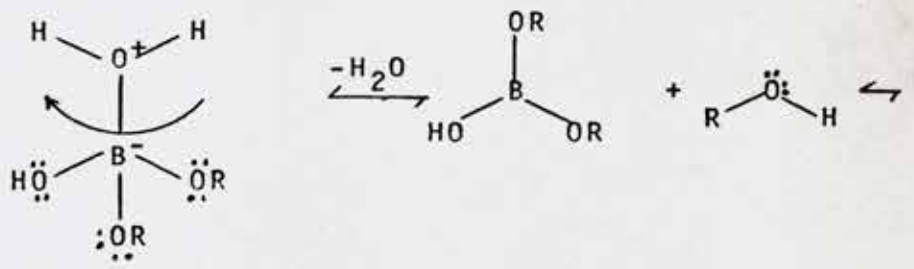


obtenemos un borato.

El mecanismo que se ha propuesto para su formación es el siguiente :

Fase inicial



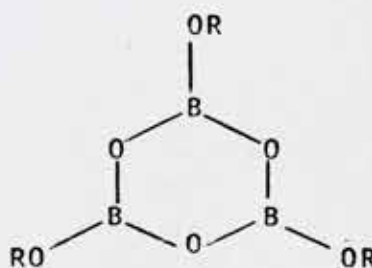
**Ortoborato**

### 1.3 Antecedentes Generales

#### Nomenclatura de las boroxinas y boratos<sup>(1)</sup>

##### 1.3.1 Boroxinas

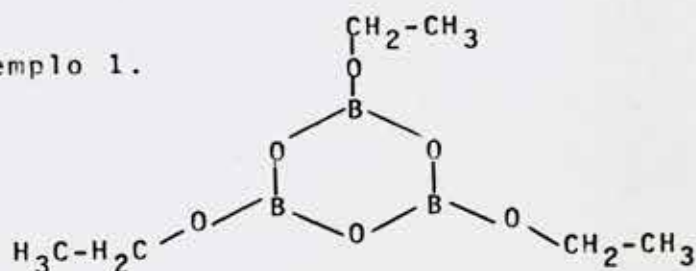
A estos compuestos también se les conoce como anhídridos borónicos, debido a que pueden obtenerse de la deshidratación de un ácido borónico, por calentamiento. Otro nombre que reciben es el de boroxoles, ésteres del ácido metabórico etc; lo cierto es que apesar de todas las denominaciones que estos compuestos puedan recibir, al consultar distintas bibliografías, la estructura de las boroxinas es siempre la de estructuras cíclicas, triméricas, con anillos planos en los que se encuentran átomos de boro y de oxígeno, dispuestos en forma alternada. Los grupos alquílicos también se hallan en el plano del anillo.



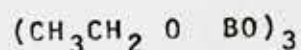
(I)

Como se muestra en la estructura (I) general para las boroxinas, hay triple repetición de la unidad BOBO por tanto antes de comenzar a nombrar estos compuestos se debe utilizar el prefijo numeral griego Tri . Ahora se procede a nombrar el bloque o unidad BOBO en que primero se da la denominación al radical P según la nomenclatura IUPAC continuando con el prefijo oxi y finalmente el nombre general del compuesto (boroxina) que da certeza de la presencia de tres enlaces boroxígeno unidos entre si formando un anillo de seis miembros.

Ejemplo 1.

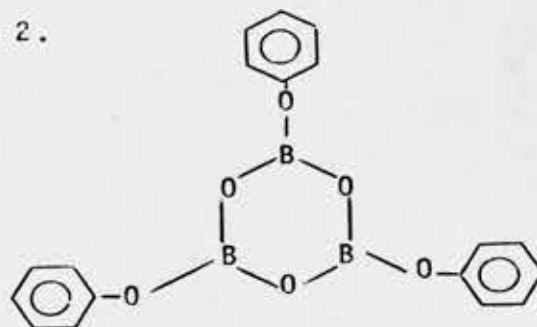


o en forma condensada



nombre: Trietiloxiboroxina

Ejemplo 2.

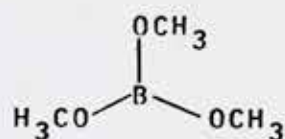


nombre : Trifeniloxiboroxina

### 1.3.2 Boratos (1)

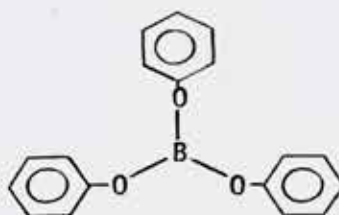
Para nombrar estos compuestos de boro se nombra el radical R anteponiendo a este el prefijo numeral tri y finalizando con la palabra oxiborano u oxiborato.

Ejemplo 1.



nombre : Trimetiloxiborato

Ejemplo 2.



nombre : Trifeniloxiborato

## 1.4 Antecedentes Específicos

### Caracterización de Compuestos

Una de las propiedades más características de los compuestos a los cuales se ha hecho referencia a boratos y boroxinas, es el punto de fusión; por ello esta constante se utiliza, siempre que el estado del preparado lo permita, como uno de los criterios para la identificación y su pureza.

El punto de fusión de las boroxinas está comprendido entre 83-167°C dependiendo fundamentalmente del tipo de radical que se encuentre unido al anillo. En los boratos el punto de fusión varía entre 90-130°C.

#### 1.4.1 Punto de Fusión<sup>(11)</sup>

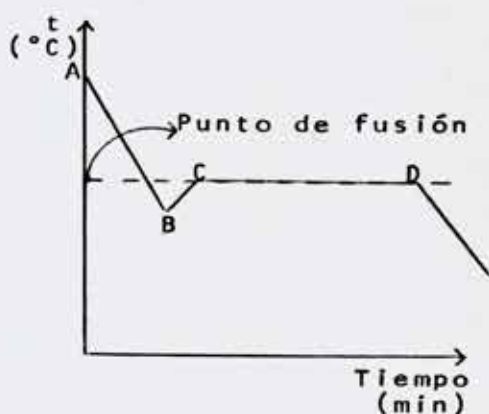
En la práctica el punto de fusión de un sólido cristalino se puede definir como la temperatura a la que el sólido se transforma en líquido a la presión de 1 atmósfera. En una sustancia pura el cambio de estado es generalmente muy rápido y la temperatura es característica, no afectada por un cambio moderado en la presión.

Cuando una sustancia pura en estado líquido se enfría de tal forma que se evite el sobreenfriamiento, solidifica a la misma temperatura a la que la fase sólida funde. Por tanto en una sustancia pura el punto de fusión y el punto de solidificación son idénticas. El punto de fusión (y solidificación) de una sustancia se define mejor como la temperatura en la que las fases sólida y líquida pueden existir en equilibrio, una en presencia de la otra, a la presión total de 1 atm.

Por esto, el punto de fusión es una buena constante muy utilizada en la identificación de sólidos. Además, debido a que el punto de fusión se altera sensiblemente por la presencia de impu



rezas, esta constante constituye un valioso criterio de pureza.



Punto de fusión en una sustancia pura.



Punto de fusión en una sustancia que contienen algunas impurezas.

Otra prueba ciertamente imprescindible en la caracterización de boroxinas y boratos es el análisis mediante la espectroscopía infrarroja.

#### 1.4.2 Espectroscopía Infrarroja (12a)

La parte del espectro electromagnético de mayor longitud de onda que la región visible y menor longitud que la región de las microondas recibe el nombre de región infrarroja. Sin embargo, la parte de la región infrarroja de mayor utilidad para el químico orgánico es la comprendida entre las longitudes de onda de  $2,5\mu$  y  $15\mu$  o las frecuencias entre  $4.000\text{cm}^{-1}$  y  $660\text{cm}^{-1}$ .

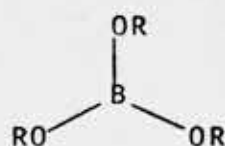
La región del espectro infrarrojo es de baja frecuencia y al ser absorbida por la molécula aumenta sólo su energía de vibración. La absorción está determinada por la masa de los átomos, su distribución espacial y la energía o tipo de enlace que los une, de ahí que los diversos grupos funcionales poseen absorciones características en esta región.

Los espectros infrarrojo son bastantes complejos, y para dos compuestos de estructuras muy similares siempre hay diferencias en sus curvas de absorción, ello da a esta técnica un valor extraordinario como método para identificación.

#### 1.4.2.1 Espectro infrarrojo en compuestos de boro.

Sobre las características de las bandas en espectroscopía infrarroja de los compuestos del boro, se ha estudiado desde hace más de 30 años atrás; nombres como los de Bellamy, Werner, Gerrard y otros aparecen durante las investigaciones bibliográficas que nos dan la posibilidad de poder asegurar la presencia de bandas de la unión boro-oxígeno en los espectros a realizar en el trabajo, de investigación<sup>(13)</sup>

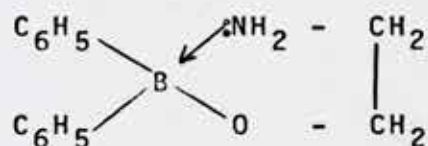
En el rango comprendido entre 1350 a 1310  $\text{cm}^{-1}$  y con el máximo de absorción entre 1346-1316  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra una fuerte absorción debida a la union B-O stretching y otra banda fuerte en 1340  $\text{cm}^{-1}$  relacionada con los boratos.



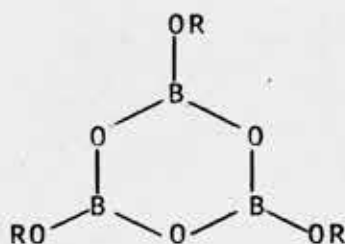
En el caso de la presencia de grupos donantes de electrones que den origen a que el boro complete su octeto, la banda en la frecuencia 1340  $\text{cm}^{-1}$  no está presente.

Ejemplo:

2-amino-etil difenilboronato, en que el boro está completando su octeto.



Al referirse el caso de las alquil oxiboroxinas de estructura general:



aquí se encuentran nueve uniones boro-oxígeno y por tanto mayor en cantidad que las uniones B-O en los boratos que solo son tres.

Como resultado del mayor número de enlaces B-O en las boroxinas, en el espectro infrarrojo se presentan bandas más anchas y que cubren un mayor rango de frecuencia.

En el rango de frecuencia del espectro infrarrojo  $720-735 \text{ cm}^{-1}$  tenemos vibraciones presente en las boroxinas pero no en los boratos, lo que hace evidente esta vibración debido a bandas desde fuera del plano vibratorio de la estructura  $B_3O_6$ .

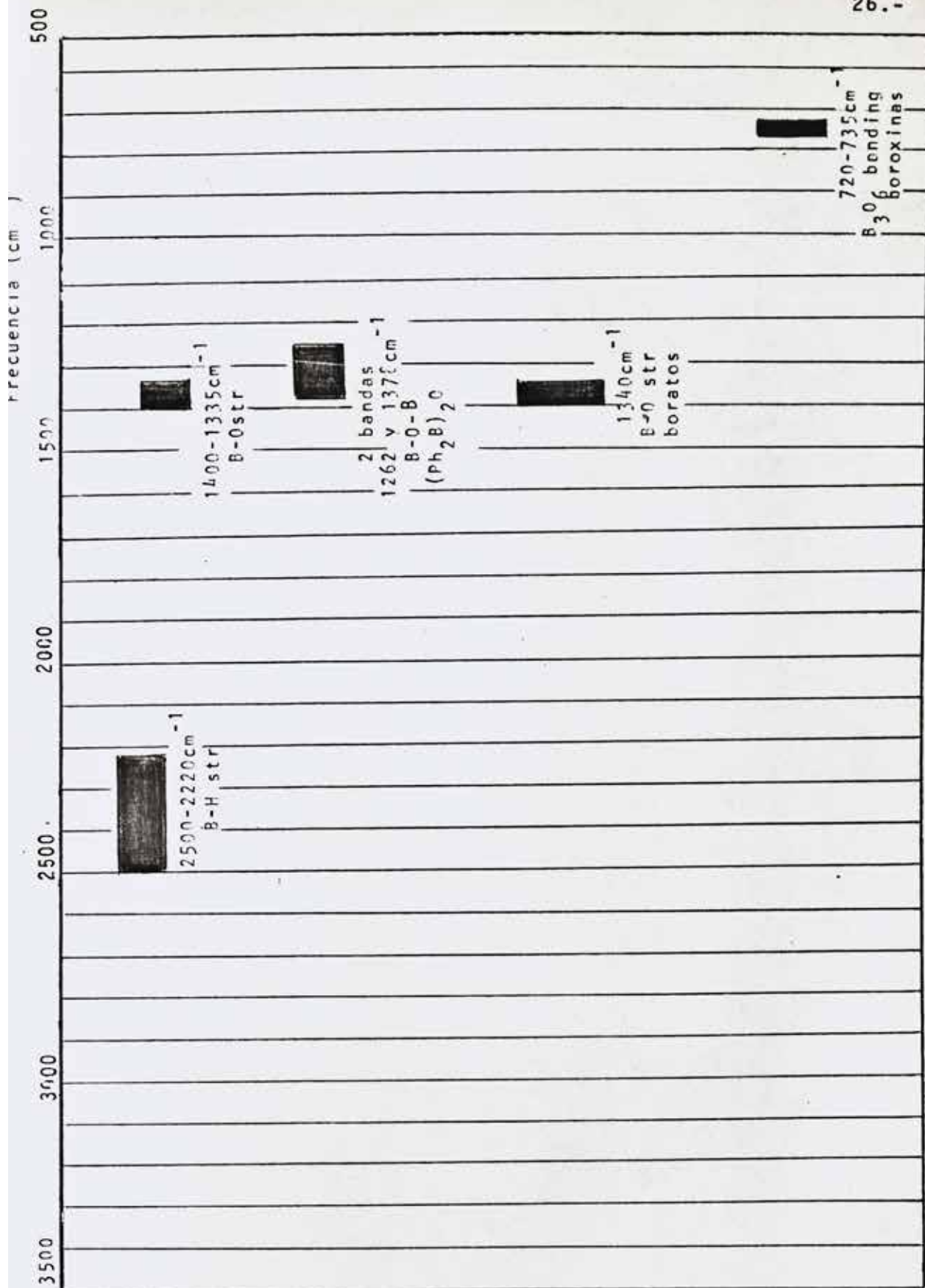
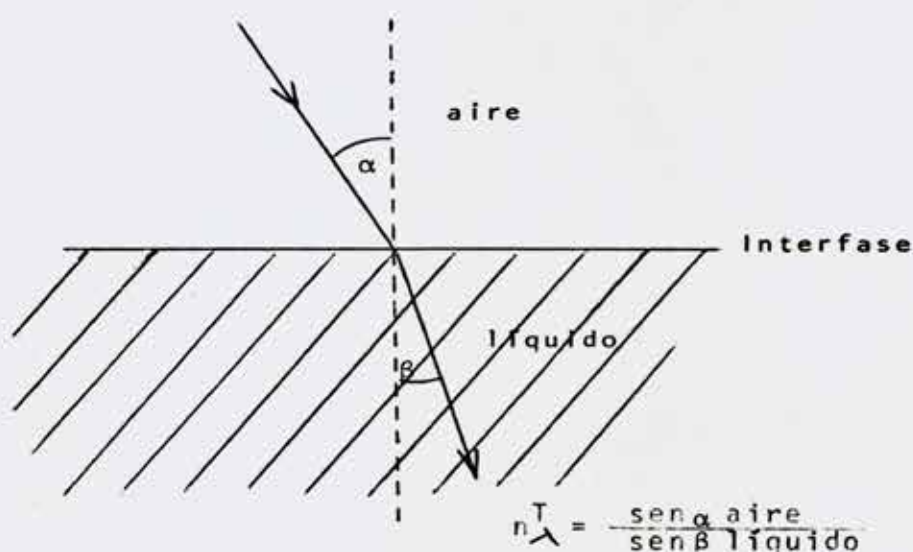


Fig. 1.- Frecuencias características en el infrarrojo de los grupos de ciertos compuestos de boro.

### 1.4.3 Índice de Refracción (n)<sup>12b</sup>

El índice de refracción en los líquidos se define por el cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción formado, cuando un rayo de luz pasa de un medio a otro diferente.



Las mediciones del índice de refracción se determinan a una temperatura de 20°C y con una longitud de onda correspondiente a la línea D de la luz de sodio; esto es con fines de estandarización de los resultados. Los valores obtenidos en la medición son constantes y característicos para cada sustancia por lo cual el índice de refracción lo utiliza el analista orgánico con fines de identificación y como criterio de pureza.

La forma en que se expresan los valores obte-

nidos en las mediciones es:

para el agua  $[n]_D^{20} = 1,33299$

#### 1.4.4 Pesos Moleculares<sup>(14) y (15)</sup>

Los métodos usuales para la determinación exacta del peso molecular son demasiado enojosos y lentos para ser usados en el trabajo de identificación rápida. En ciertos casos especiales, cuando no se ha preparado un derivado o es desconocido, el peso molecular puede determinarse convenientemente por medición de la depresión del punto de fusión del d-alcanfor natural (método de Rast). Este método no es apropiado para determinar pesos moleculares en los compuestos orgánicos con fines de identificación, pero si se trata de determinar pesos moleculares de compuestos de estructura desconocida su determinación es imprescindible.

El método de Rast es preferido por la sencillez en la medición y la rapidez en los cálculos. En él se utiliza la constante crioscópica del alcanfor ( $k=40$ ); depresión que se produce en el punto de congelación de 1000grs de solvente cuando en él se disuelve un mol de soluto cualquiera.

El peso molecular del compuesto a analizar se

calcula de la siguiente forma:

$$PM = \frac{k \cdot w \cdot 1000}{W \cdot \Delta T}$$

en que :

k = constante crioscópica del alcanfor

w = peso de soluto usado en la determi  
nación.

W = peso de alcanfor usado en la medi  
ción.

T = diferencia de temperatura de conge  
lación del alcanfor puro y de la so  
lución (alcanfor-muestra).

Este método presenta ciertas limitaciones pe-  
ro la fundamental es que no todos los compues-  
tos son solubles o no reaccionan con el alcan-  
for.


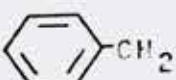
#### 1.4.4.1 Adecuación del método de medición de peso molecular a los compuestos de bo- ro.

Para determinar en una forma más cer-  
tera el peso molecular de los compues-  
tos de boro sintetizados se utilizan  
como solvente el dioxano, ya que en  
él dichos preparados presentan una  
mayor solubilidad que el alcanfor. A-



demás según estudios anteriores se obtiene el mínimo de porcentaje de error al medir el peso molecular por crioscopia con dioxano<sup>(16)</sup>.

Ejemplo:

	(ROBO) <sub>3</sub>	P <sup>m</sup> real	P <sup>m</sup> exp: alcanfor	dioxano
(a) R =		377,94	399,7	361
(b) R =		401,85	no lo disuelve	412.4

### 1.5 Objetivos del Seminario.

El objetivo general de este trabajo es la preparación, reconocimiento y caracterización de boratos y boroxinas.

La variedad de estos compuestos es grande y los métodos de preparación son numerosos y variados lo que hace muy interesante intentar obtener los preparados mediante el método adecuado por ello que los objetivos específicos de este seminario son los siguientes:

- 1.- Seleccionar el mejor método de preparación.
- 2.- Purificación de los preparados.

Al obtener los diferentes boratos y boroxinas se agruparen en tablas y se les determinará :

- 3.- Propiedades físicas de preparados líquidos y sólidos.

- 4.- Dilucidar estructuras a través del estudio de sus espectros infrarrojo.
- 5.- Determinación de pesos moleculares por método crioscópico.

C A P I T U L O I IDESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo de investigación en la línea de los compuestos orgánicos del boro sobre la base de la deshidratación de alcoholes con ácido bórico se realizó en el Laboratorio de Química Orgánica del Departamento de Química. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, desde Enero de 1987 hasta Noviembre de 1987 estuvo bajo la dirección del profesor Dr. Osvaldo Cifuentes P.

2.1 Reactivos Utilizados (17)

Nombre	PM gr/mol	Peb °C	PF °C	$n_D^{20}$	d gr/cc	Pureza %
Alcohol alílico	58,08	96-98	-129	1,4130	0,854	99
Alcohol bencílico	108,14	205	-15	1,5403	1,045	99
1,2 butanodiol	90,12	191-192	--	1,4380	1,006	98
1,4 butanodiol	90,12	230	16	1,4450	1,017	99
2,3 butanodiol	90,12	180	25	1,4306	0,990	99
n-butanol	74,12	117,70	-90	1,3985	0,810	99,9
ter-butanol	74,12	83	25-25,5	1,3860	0,786	99,5
p-ter-butyl-fenol	150,22	236-238	98-101	---	0,908	99
Catecol	110,11	245	104-106	---	--	99
Ciclohexanol	100,16	160-161	20-22	1,4641	0,963	99
Dietilenglicol	106,12	245	-10	1,4460	1,118	99
Etanol	46,07	79	-130	1,3600	0,785	99
Etilenglicol	62,07	196-198	-13	1,4310	1,113	99
Trietilenglicol	150,17	285	-7	1,4550	1,125	99
Fenol	94,11	182	40,5-41,5	---	1,071	99
Glicerol	92,09	182	20	1,4716	1,261	99,5

Tabla 4.- Alcoholes usados.

NOMBRE	PM gr/mol	Peb <sup>o</sup> C	PF <sup>o</sup> C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d gr/cc	Pureza %
m-hidroxiacetofenona	136,15	296	87-89	--	1,100	97
p-hidroxiacetofenona	136,15	147-148	109-111	--	--	99
m-hidroxi benzaldehído	122,12	191	103-105	--	--	97
p-hidroxi benzaldehído	122,12	--	117-119	--	--	96
Metanol	32,04	64,6	-98	1,3290	0,791	99,9
Metilciclohexanol	114,19	168	26	1,4585	0,919	96
O-metil fenol	108,14	191	32-33,5	--	1,048	99
m-metil fenol	108,14	203	8-10	1,5409	1,034	99
p-metil fenol	108,14	202	32-34	--	1,034	99
O-nitrofenol	139,11	--	44-45	--	--	98
m-nitrofenol	139,11	194	96-98	--	--	99
p-nitrofenol	139,11	279	113-115	--	--	99
sec-octanol	130,23	174-181	--	1,4234	0,819	98
n-pentanol	88,15	136-138	-78	1,4093	0,811	99
2-propanol	60,10	82,4	-89,5	1,3770	0,785	99,5
1,2-propilenglicol	76,10	187	-60	1,4320	1,036	99

Tabla 4.- Alcoholes usados (Continuación)

NOMBRE	PM gr/mol	Peb <sup>o</sup> C	PF <sup>o</sup> C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d gr/cc	Pureza %
Acido bórico	61,83	--	--	--	1,435	99,999
Dioxano	88,11	100-102	11,8	1,4215	1,034	99,8
Tolueno	92,14	110	-93	1,4968	0,867	99,9

Tabla 5.- Otros Reactivos.

## 2.2 Equipos :

- Espectrofotómetro Infrarrojo de registro de doble haz modelo Perkin Elmer 421 con rejilla reguladora.
- Medidor de punto de fusión con resistencia eléctrica Gallencamp para capilares.
- Medidor de punto de fusión con placa calefactora y microscopio.
- Criostato con motor recirculador para circulación exterior del solvente, marca Lauda PC-20.
- Refractómetro Bellingham y Stanley con lámpara que emite principalmente la línea D de la luz del sodio.
- Calefactor eléctrico con agitación magnética.
- Balones y matraces vidrio borosilicato con uniones esmeriladas.
- Dewars
- Refrigerantes
- Bomba mecánica rotatoria marca Edwards High vacuum Limited, 220 v.
- Balanza analítica marca Stanton. Unimatic.

## 2.3 Métodos Utilizados

### 2.3.1 Deshidratación de Alcoholes

Dentro de los métodos existentes para la preparación de boroxinas y boratos, se encuentra uno de fácil aplicabilidad, de gran rapidez y de alto rendimiento. Este método corresponde al de deshidratación de alcoholes con ácido bórico.

Para este proceso de síntesis en el caso de boroxinas y boratos se obtienen otro producto adicional que es el agua y debe ir siendo extraída a medida que va formándose; lo cual se efectúa por formación de una mezcla azeotrópica, es decir, de la mezcla de solvente-agua que será destilada llegando a alcanzar una fase en la cual la composición de la mezcla-vapor es la misma que la de la mezcla-líquido.

El solvente más adecuado para la extracción azeotrópica en este caso es el tolueno por no reaccionar con el producto sintetizado, por tener un punto de ebullición alto (110°C) que permite que se lleve a cabo la reacción de deshidratación, la cual tiene una temperatura de reacción por debajo de los 110°C, y porque su azeotropeo con el agua va retirándose del medio de síntesis a una temperatura adecua-

da que coincide con la temperatura de formación de producto, esto es que el agua obtenida no está mucho tiempo en contacto con el compuesto de interés.


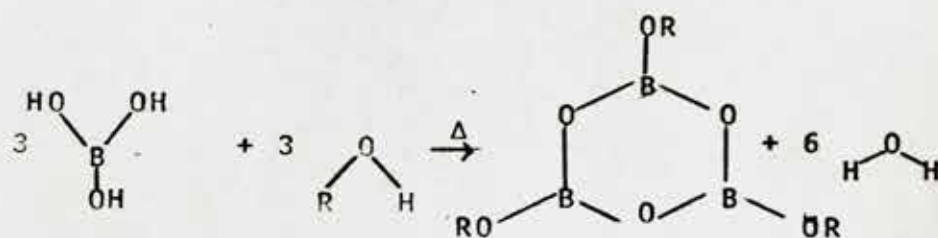
Compuesto	Peb(°C)	Peb(°C)Azeótropo
Tolueno CH <sub>3</sub> - 	110	84,1
Agua H <sub>2</sub> O	100	

Tabla 6.- Punto de ebullición del azeótropo y sus componentes.

Al sintetizar las boroxinas y los boratos se debe tener muy en cuenta las cantidades estequiométricas a utilizar, los cálculos se efectúan sobre la base de las ecuaciones, que a continuación se entregan.

#### Boroxinas



## Boratos

La obtención de los diferentes boratos se basa en la ecuación general.

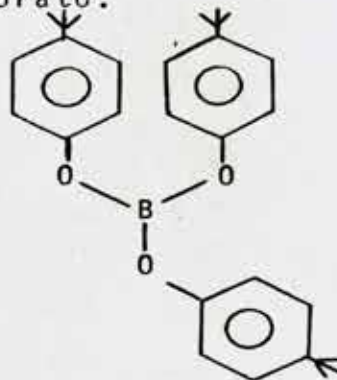


Ambas ecuaciones se presentan sobre la base del mismo método, deshidratación de alcoholes con la extracción azeotrópica del agua.

### 2.3.1.1 Ejemplo de Preparación

El procedimiento para la preparación de un compuesto es sencillo, pero a la vez requiere de una continua vigilancia por parte del operador o ejecutante.

Sigamos los pasos de una síntesis típica con el ejemplo de la reacción, de preparación del tri-*p*-ter-butil fenil oxiborato.





Para obtener este compuesto se mezclan 0,0129 moles de ácido bórico, 0,0388 moles de p-ter-butil fenol con aproximadamente 45 ml de tolueno en un matraz reactor el cual es calentado y sacudido mecánicamente estando conectado al siguiente sistema:

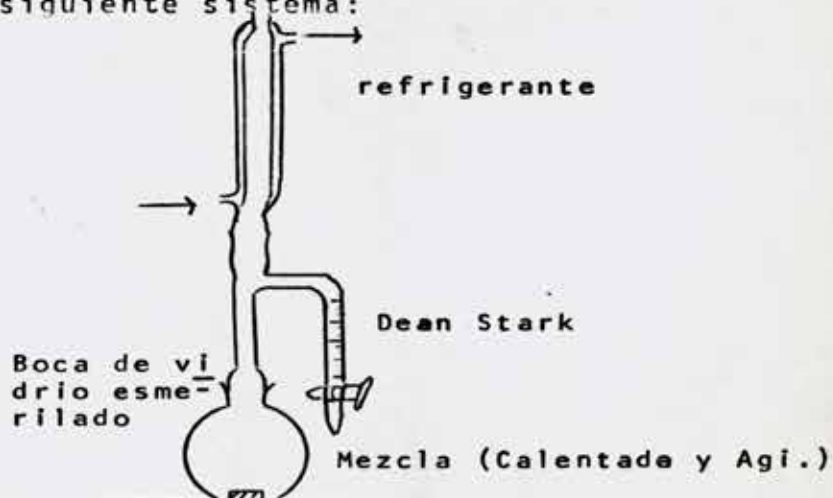


Fig. 2 Aparataje sencillo para la sí  
ntesis de los compuestos. La ex  
tracción del agua se realiza  
en un Dean Stark calibrado.

La formación de espuma en esta mezcla, que está siendo calentada y agitada, es un indicio de interacción entre los reactantes, además se observa la acum  
lación y separación del azeótropo to-  
lueno-agua en el Dean Stark a medida ,  
que se va enfriando. Cuando ya se han  
recolectado aproximadamente 0,7 ml de  
agua desde la reacción, mantenida en  
reflujo, se desconecta y se procede a

extraer el exceso de tolueno añadido, mediante destilación con un sistema de presión reducida.

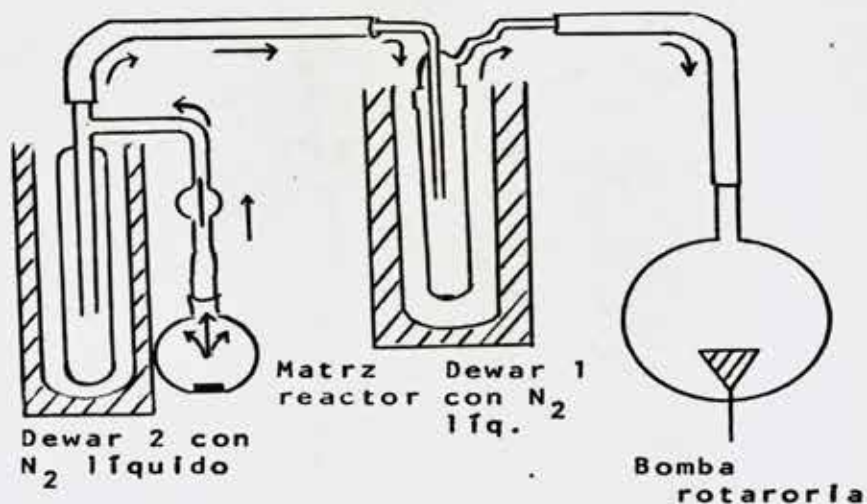


Fig. 3.- Sistema construido para la extracción del solvente en exceso.

### 2.3.2 Métodos para caracterización e identificación de los preparados.

Los productos obtenidos en las reacciones son identificados y caracterizados mediante los siguientes métodos:

#### 2.3.2.1 Punto de Fusión.

Cuando el compuesto obtenido es un sólido, es posible determinarle su punto de fusión, para ello se llenan los capilares que son introducidos en el medidor de punto de fusión y

calentados por resistencia eléctrica, la temperatura se aumenta en pequeños incrementos los cuales se miden adosando el bulbo del termómetro a la resistencia eléctrica obteniéndose el registro de la temperatura alcanzada.

#### 2.3.2.2 Espectroscopía Infrarroja.

Para la obtención de los espectros infrarrojo se utilizaron celdas de cloruro de sodio y portaceldas. Se realizan en un Espectrofotómetro Perkin Elmer 421, que entrega un barrido en el rango de frecuencia de 4000 a  $625 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2.3.2.3 Índice de Refracción.

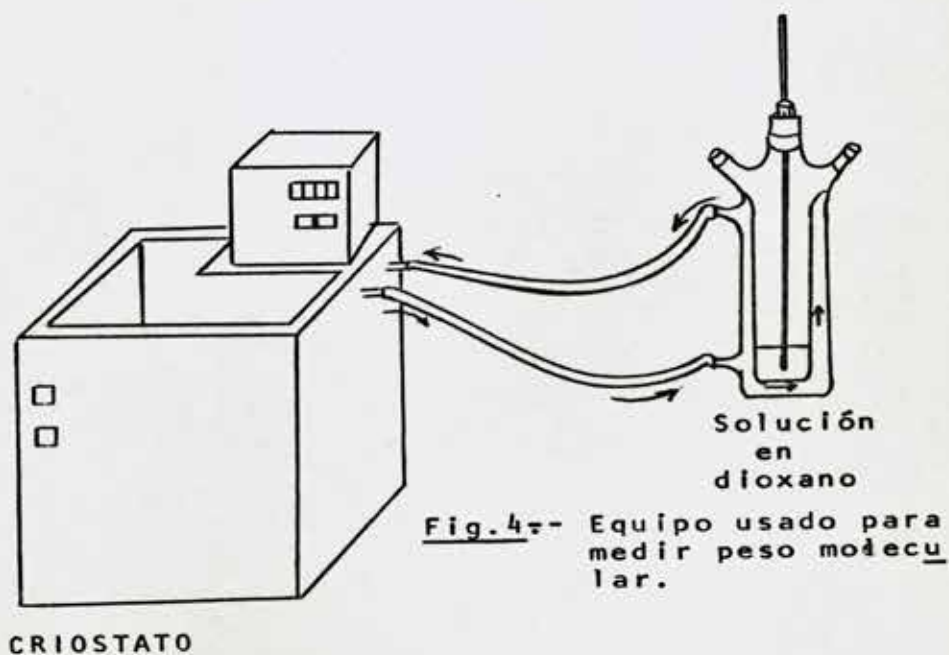
Cuando el estado de agregación del compuesto lo permitía, se logró medir el índice de refracción en un Refractómetro marca Bellingham y Stanley, en que bastaba depositar una delgada película del preparado sobre la superficie que sería irradiada con luz de sodio (lámpara que entrega principalmente la línea D).

#### 2.3.2.4 Peso Molecular

Para medir el peso molecular de los productos se seleccionó el método de Rast con la variación alcanfor-dioxano.

Se realizó usando el método crioscópico, como solvente se utilizó 1,4 dioxano y se emplearon vasijas de vidrio borosilicato equipadas con encamisado para la recirculación del líquido proveniente de un criostato marca Lauda RC 20.

El rango de temperaturas usado estuvo comprendido entre  $10^{\circ}\text{C}$  y  $-2^{\circ}\text{C}$ .



C A P I T U L O I I IRESULTADOS Y DISCUSION

Los diversos resultados obtenidos en la preparación y determinación de las propiedades físicas de los productos sintetizados así como la obtención de los pesos moleculares se entregán ordenadas en Tablas, en ellas se incluyen algunas boroxinas las cuales tienen propiedades, coincidentes con boroxinas sintetizadas y que se comunicaron en publicaciones anteriores (se entrega la cita bibliográfica correspondiente).

Sobre la base de los datos obtenidos que aparecerán en las Tablas se puede sacar bastante información. A continuación se entregarán los aspectos más relevantes, de tales observaciones.

La Tabla 7 muestra las propiedades de las boroxinas a partir de alcoholes con cadenas alifáticas en crecimiento.

NOMBRE	(R en (ROBO) <sub>3</sub> )	PM real	PM exp	PF(°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Aspecto
Tris-metiloxiboroxina	CH <sub>3</sub> -	173,538	--	--	1,4038	Líquido altamente higroscópico.
Tris-etiloxiboroxina	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	215,619	--	--	---	Líquido muy higroscópico.
Tris-isopropiloxiboroxina (16)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$	257,7	259,5	47-59	---	Masa compacta de aspecto cristalino amorfo.
Tris-2-propeniloxiboroxina	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	251,652	251,24*	--	1,4752	Siruposa
Tris-butiloxiboroxina (16)	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	299,781	274,8*	--	1,4314	Líquido denso incoloro.
Tris-t-butiloxiboroxina	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	299,781	Acetone inestable.	--	no visible.	Siruposa blanca, muy higroscópica.
Tris-pentiloxiboroxina	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	341,862	344,98*	--	---	Siruposa amarillenta, muy higroscópica.
Tris-s-octiloxiboroxina	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}- \end{array}$	468,105	453,63*	--	1,4356	Siruposa color amarillento.

Tabla 7.- Boroxinas a partir de alcoholes con cadenas alifáticas en crecimiento

\*Se observó descomposición después de varias determinaciones.

### 3.1 Determinación de índice de refracción y punto de Fusión.

En la Tabla 7 se observa que a medida que aumenta el peso molecular de las boroxinas, el índice de refracción de ellas no se altera salvo el caso de la tris-2-propeniloxiboroxina y ello parece deberse a la presencia de un doble enlace en el trímero del compuesto, con lo que se tiene una molécula de boroxina, más rígida que las otras con grupo alquilo saturado que no presentan el doble enlace carbono-carbono. Al tener esta boroxina tres enlaces dobles implica que la distribución electrónica entre los átomos de carbono no es simétricamente cilíndrica, y éstos no poseen libertad de giro el uno respecto al otro. Esto está de acuerdo con lo informado por la literatura, ya que se sabe, que el índice de refracción es afectado, por la estructura a nivel atómico.

En la Tabla 7 también se observa que las boroxinas provenientes de tres alcoholes, metanol, etanol y 2-propanol que en su estado natural, estas son líquidos incoloros y miscibles con el agua, dieron origen a boroxinas muy higroscópicas y el alcohol t-butílico que es un poco menos soluble en agua formó una boroxina aceitosa e inestable, por lo que se deduce que a medida que aumenta el número de carbonos en los alcoholes reactantes se puede ver que las boroxinas disminuyen su higroscopicidad y aumentan un poco

su estabilidad siendo aceitosas hasta obtenerse sólidas con un mayor número de carbonos.

Si las boroxinas obtenidas son sólidas, las fuerzas intermoleculares existentes son fuertes, y la posición de las moléculas es fija y están orientadas en forma definida unas respecto a otras.

El que estos alcoholes alifáticos sean solubles en agua indica que formarían enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las moléculas asociadas, o bien, por atracción intermolecular o fuerzas de Van der Waals debido a la polaridad de ellas, además estas fuerzas intermoleculares son débiles y las moléculas no tienen orientación fija. Por tanto al formar el producto por la deshidratación de estos alcoholes, el grupo hidroxilo no estará libre y ya no es posible formar u obtener enlaces por puentes de hidrógeno, lo que haría que las fuerzas intermoleculares disminuyen promoviendo el aspecto siruposo.

Debido a que las boroxinas, por su estructura no favorecen que sus grupos funcionales formen enlaces asociados; se estima que la presencia del boro en el anillo boroxina y la presencia del oxígeno exocíclico, favorecen la interacción con solventes polares más aún con solventes oxigenados, lo que favorece la solvólisis de la boroxina.



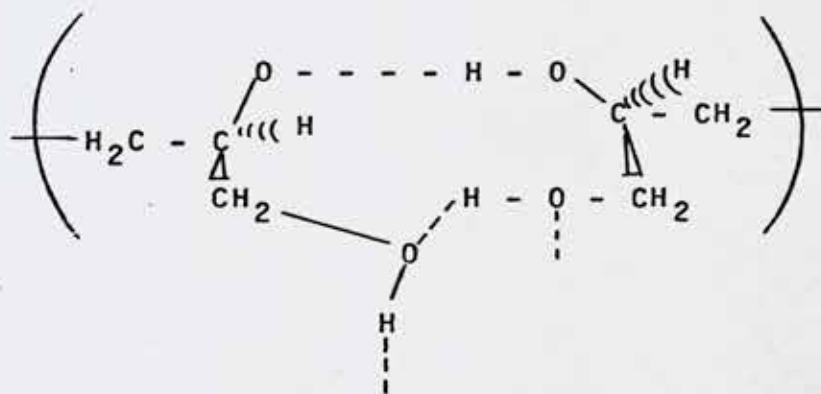
NOMBRE-(Oxiboroxina)	R en (ROBO) <sub>3</sub>	PM real	PM exp	PF (°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ASPECTO
Tris-2-hidroxi-1-butyl-( )	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -	347,781	357,2	--	1,4588	Líquido
Tris-4-hidroxi-butyl-( )	CH <sub>2</sub> (OH)(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	347,781	342,16*	--	---	Cristales amor- fos semitranspa- rentes y duros.
Tris-2-hidroxi-1-metil-propil-( )	CH <sub>3</sub> -CH(OH)-CH-   CH <sub>3</sub>	347,781	317,8*	--	1,4313	Acuosa amarilla
Tris-2-hidroxi-etil-( )	OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	263,619	--	--	---	Cristales higro- scópicos.
Tris-dietilenglicol-( )	OH   CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	395,781	400,0*	--	---	Turbio blanco
Tris-trietilenglicol-( )	CH <sub>3</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	570,024	458,0	--	1,4521	Líquido turbio
Tris-2,3-dihidroxi-propil-( )	OH OH     CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	353,685	--	--	---	Cristalino duro compacto
Tris-2-propil-( )	OH   CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	305,7	305,7*	--	1,4696	Siruposa turbia e higroscópica

Tabla 8.- Boroxinas a partir de alcoholes alifáticos dihidroxílicos.

\*Se observó descomposición después de varias determinaciones.

En la Tabla 8, también se aprecia que en general el índice de refracción no se altera mayormente a medida que aumenta el peso molecular. Se puede observar que las boroxinas que presentan grupos hidroxilos libres en carbonos primarios tienen índices de refracción inferiores a aquellos en que el grupo hidroxilo está unido a un carbono terciario.

Es importante referirse al hecho de que para la síntesis de las boroxinas a partir de los alcoholes dihidroxílicos fué necesario aumentar la temperatura de reflujo, esto se interpreta como el incremento necesario de energía para poder superar la atracción electrostática entre las moléculas debido fundamentalmente a enlaces de hidrógeno.



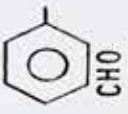
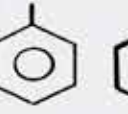
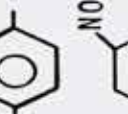
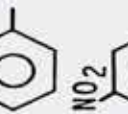

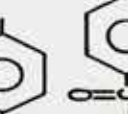
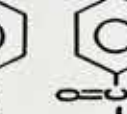
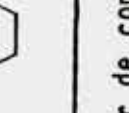
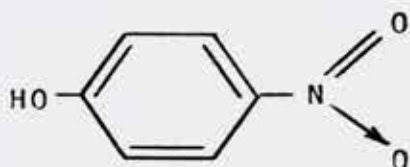
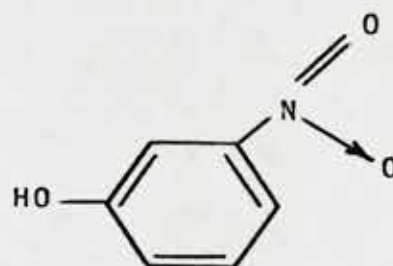
NOMBRE- (Oxiboroxina)	R en (ROBO) <sub>3</sub>	PM real	PM exp	PF(°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ASPECTO
Tris-fenil-( )		359,751	394,68	96-120	---	Polvo blanco
Tris-m-aldehid-fenil-( )		443,784	447,125	83-89	---	Sólido verde musgo grumoso con agujas finas.
Tris-p-aldehid-fenil-( )		443,784	441,772	109-112	---	Polvo amarillo
Tris-o-nitrofenil-( )		494,757	479,49	--	---	Sólido opaco café
Tris-m-nitrofenil-( )		494,757	489,69	94	---	Polvo color ocre
Tris-p-nitrofenil-( )		494,757	483,44	102-106	---	Polvo amarillo
Tris-m-aceto-fenil-( )		485,865	495,27	--	---	Polvo café y amarillo grumoso
Tris-p-aceto-fenil-( )		485,865	475,76	92-94	---	Polvo fino de aspecto suave color naranja.

Tabla 9.- Boroxinas a partir de compuestos con anillos aromáticos y grupos atractores de electrones.

En el caso de las boroxinas formadas a partir de alcoholes aromáticos disustituídos en el anillo aromático con grupos atractores de electrones, se puede observar que a medida que aumenta el volumen del grupo sustituyente en el anillo aromático incide en una mayor esfericidad en él, no importando el peso molecular, aproximadamente el punto de fusión disminuiría. Es de hacer notar que el punto de fusión de la tri-m-nitrofenil oxiboroxina, es menor que el punto de fusión de la tri-p-nitrofenil oxiboroxina y esto puede deberse a algo más que el efecto inductivo del grupo nitro sobre la acidez y podría deberse a la posición meta (más próxima al -OH).



p-nitrofenol

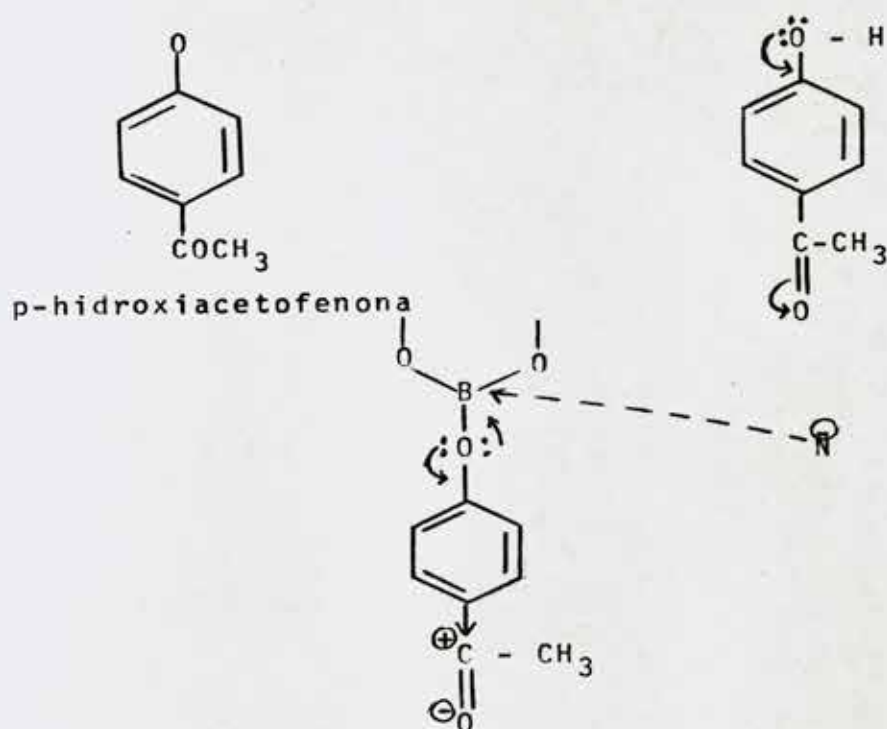


m-nitrofenol

Se debe dejar presente que el punto de fusión generalmente en los compuestos orgánicos no tiene comportamiento uniforme, con algunas excepciones se puede observar un cierto número limitado de representantes de una serie homóloga que su comportamiento es similar a lo que se observa para el punto de ebullición, es decir es directamente proporcional al peso molecular e inversamente proporcio-

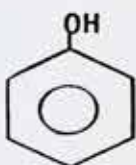
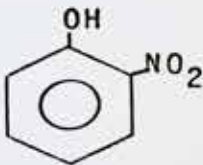
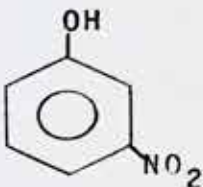
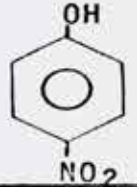
nal a la esfericidad de la molécula.

En la estructura de boroxinas que contienen derivados de fenoles con grupos atrectores de electrones tales como  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$  y por supuesto el  $\text{N}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{O}}$  que desactivan el anillo aromático.



Al desactivar el anillo aromático el átomo de oxígeno del grupo oxhidrilo tenderá a ceder con mayor fuerza los electrones, con esto el ataque nucleofílico sobre el átomo de boro del ácido bórico, se verá más favorecido, y si se compara el tiempo de reacción de la síntesis de la tris-fenil oxiboroxina con el tiempo de reacción de cualquier otra boroxina con grupos sustituyentes en el anillo aromático se verá que en estas últimas es menor, además la tempe-

ratura para la reacción es menor en estas. Es decir, la presencia de sustituyentes en el anillo aromático favorece la formación de la boroxina. Esto se puede verificar al observar la siguiente Tabla.

Alcohol <sup>1)</sup>	T <sub>Rg</sub> <sup>2)</sup> (min)	T <sub>RT</sub> <sup>3)</sup> (min)
	55	120
	45	100
	15	65
	15	80

**Tabla 10.-** Tiempos de reacción para síntesis de boroxinas.

- 1) Para sintetizar la boroxina se deshidrató con  $H_3BO_3$ .
- 2) Tiempo necesario para que aparezca la primera gota del azeótropo tolueno-agua y comience el reflujo.
- 3) Tiempo de reacción total hasta obtener la cantidad estequiométrica de agua.

Se puede observar además la diferencia en la velocidad de formación de la boroxina entre isómeros de posición, siendo la menos favorable cuando el grupo nitró se encuentra en posición orto, lo que se puede interpretar como un efecto desactivador para el nucleófilo por causa de la interacción intramolecular entre el grupo nitró y el oxígeno alcoxi. En cambio, entre los isómeros meta y para no se observó gran diferencia en la velocidad de formación.

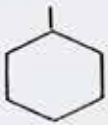

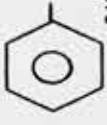
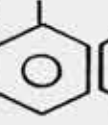
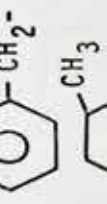
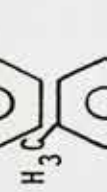
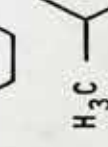
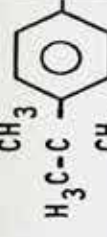
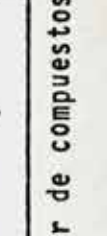
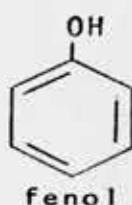
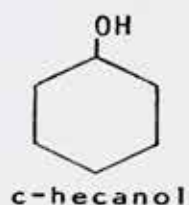
Nombre-(oxiboroxina)	R en (ROBO) <sub>3</sub>	PM real	PM exp	PF(°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Aspecto
Tris-c-hexil		377,90	285,8	165-167	---	Sólido polvo blanco suave
Tris-4-metil-c-hexil		419,43	329,26	--	---	Siruposa trasparente gomosa
Tris-fenil		359,75	394,68	96-120	---	Polvo blanco
Tris-o-hidroxi		407,75	399,6	110-112	---	Polvo fino suave color ceniza.
Tris-bencil		401,83	411,05	--	1,5469	Siruposo turbio amarillento
Tris-o-metil-fenil		401,83	400,27	--	1,5360	Líquido denso siruposo color café oscuro.
Tris-m-metil-fenil		401,83	401,61	--	--	Gomoso color rojo, siruposo e hidrosfópica suave y consistente.
Tris-p-metil-fenil		401,83	405,00	--	--	Acuosa compacta color naranja suave.
Tris-p-tert-butil-fenil		528,08	528,08	156-162	--	Polvo blanco granuloso

Tabla II. Boroxinas a partir de compuestos cíclicos que contienen grupos dadores de electrones.



Al analizar la Tabla 11 con datos de la boroxinas formadas a partir de compuestos con anillos aromáticos y en ellos grupos dadores de electrones, se puede observar que el punto de fusión de la tris-c-hexil oxiboroxina es mayor que el punto de fusión de la tris-o-hidroxi oxiboroxina aún cuando este tiene un punto de fusión mayor que la boroxina proveniente del fenol y esto puede deberse a que las diferencias entre ella y la que proviene del c-hexanol son muy grandes, el fenol tiene un carácter apreciablemente ácido ( $K_a = 10^{-10}$ ); por tanto, el carácter básico (carácter nucleofílico) del grupo hidroxilo está aumentando, en cambio en el c-hexanol es menos activo ya que su acidez es menor, lo que hace que la velocidad de formación de la boroxina sea menor.



y por tanto para poder transformar el compuesto de boro del estado sólido al estado líquido es necesario suministrar más energía para vencer las fuerzas intermoleculares presentes en la  $(C-C_6H_{11}OBO)_3$  que en la  $(C_6H_5OBO)_3$  ya que en esta última la nube  $\pi$  (aromaticidad) induce una mayor deslocalización de los electrones con lo que hace disminuir las fuerzas intermoleculares, con la consiguiente baja en el punto de fusión.

También en esta tabla se encuentra la boro

xina proveniente del p-tert-butilfenol (p-tert-BuOBO)<sub>3</sub>, que aunque tiene un grupo más voluminoso y de mayor peso molecular que la tris-c-hexiloxiboroxina (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OBO)<sub>3</sub> tienen punto de fusión casi similares, esto se debe también a que el efecto por mayor peso molecular es compensado por el efecto de deslocalización de electrones que tiene la (p-tert-BuOBO)<sub>3</sub> y tiene la (c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OBO)<sub>3</sub> y este efecto se observa aún mucho más marcado en la tris-o-hidroxiboroxina que teniendo menor peso molecular y deslocalización de los electrones por la aromaticidad, posee menor punto de fusión.

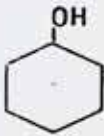
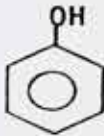
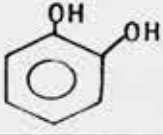
Alcohol <sup>1)</sup>	T <sub>Rg</sub> <sup>2)</sup> (min)	T <sub>Rt</sub> <sup>3)</sup> (min)
	40*	185*
	55	120
	60	155

Tabla 12.- Tiempos de reacción para la formación de boroxinas.

1), 2), 3) iden tabla 10.

\*Fué necesario aplicar mayor temperatura de reacción.



La Tabla número 12 muestra los tiempos de reacción para la obtención de tres boroxinas; como se aprecia la boroxina que requiere más tiempo para su formación es  $(C_6H_{11}OBO)_3$  y además requiere de mayor temperatura de reacción y ello parece deberse al menor carácter básico del grupo hidroxilo y por ende menor carácter nucleofílico de este grupo, lo que lleva a aplicar mayor cantidad de energía por un tiempo más prolongado con el fin de lograr la deshidratación del ciclo hexanol que es un alcohol de menor actividad que el fenol y de menor acidez que este.

En el caso del o-hidroxifenol, es un alcohol más activo que el ciclo hexanol por ser aromático y además porque el grupo hidróxilo es activante, es decir, tiende a ceder electrones hacia el anillo y activa en posición orto, lo que aumentaría la densidad electrónica alrededor del oxígeno alcoxi.

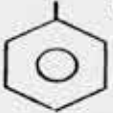
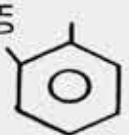
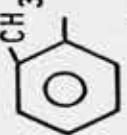
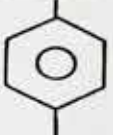
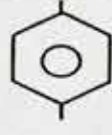
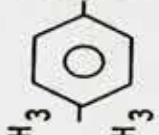
NOMBRE-(borato)	R en (RO) <sub>3</sub> B	PM real	PM exp	PF(°C)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ASPECTO
Tris-metil-( )	CH <sub>3</sub> -	103,92	161,07	--	--	Sólido polvo blanco
Tris-etil-( )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	146,00	--	--	1,4452	Líquido con finas partículas de sólido
Tris-fenil-( )		290,13	286,56	128-130	--	Sólido blanco
Tris-o-hidroxi-fenil-( )		338,13	326,20	--	--	Sólido blanco
Tris-o-metil-fenil-( )		332,21	279,00	--	--	Líquido denso siruposo, color café oscuro.
Tris-p-metil-fenil-( )		332,21	337,47	--	1,5265	Líquido denso siruposo color amarillo claro.
Tris-p-aceto-fenil-( )		416,24	418,30	90-94	--	Polvo blanco color naranja opaco
Tris-p-tert-butil-fenil-( )		458,45	450,39	92-94	--	Polvo blanco fino con agujas.

Tabla 13.- Serie de boratos.

Al observar la Tabla 13 que reúne los resultados obtenidos para una serie de boratos, no se encuentra una excepción en cuanto a lo discutido anteriormente, pues el índice de refracción aumenta al aumentar el peso molecular y además si el anillo aromático tiene grupos sustituyentes volúminosos el punto de fusión disminuye.

En cuanto al tiempo de reacción se observó que fué similar que para la formación de boroxinas.

De la experimentación con varios boratos, se obtuvieron similares resultados para tiempos y temperatura de reacción a los usados con las boroxinas.

### 3.2 Determinación del peso Molecular

En la medición del peso molecular de todos los compuestos de boro sintetizados se puede indicar que en el caso de la Tabla 7, cuando se mide el peso molecular de las boroxinas que tienen mayor número de átomos de carbono, la medición se ve favorecida ya que se logra visualizar mejor el punto de congelación de la solución dioxano-boroxina.

En la Tabla número 8 ocurre lo mismo

pero además se puede notar que cuando se tenía una boroxina que tiene más de seis átomos de oxígeno en su molécula, en algunos casos el dioxano fué incapaz de disolverlas.

En el caso de la Tabla 9 que reúne a boroxinas que tienen anillos aromáticos en su molécula, no hubo dificultad en la observación; además todas estas boroxinas fueron sólidas.

Para las boroxinas con anillos aromáticos con grupos dadores de electrones, el peso molecular calculado fué bastante próximo al real, en cambio la tris-c-hexiloxiboroxina tuvo un peso molecular lejano al real junto con la tris-metil-ciclohexiloxiboroxina, por tanto la presencia del anillo aromático en las boroxinas indudablemente favorece a las mediciones del peso molecular.

En los boratos se observó, como era lo esperado, pesos moleculares menores a los de sus homólogos boroxinas. Se obtuvieron resultados y conclusiones similares en ambos casos.

### 3.3 Análisis de Espectros Infrarrojo

Los espectros infrarrojo incluidos en el anexo Capítulo VI se confirman las frecuencias de absorción para boroxinas y boratos ya que como se ve todos los compuestos presentan la vibración B-O stretching, en un rango para todos entre  $1500\text{-cm}^{-1}$  y  $1270\text{cm}^{-2}$  siendo el máximo de esta absorción entre  $1400\text{-}1300\text{cm}^{-1}$  para las boroxinas, aunque en los boratos estas bandas no abarcan una zona muy grande, es decir no eran tan anchas y presentaban al máximo de absorción entre:  $1350\text{ cm}^{-1}\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ . Las boroxinas presentaban una vibración característica que no aparecía en los espectros realizados a los boratos y estas vibraciones corresponden a enlaces B-O bending que se encontraban en la frecuencia comprendida entre  $874\text{ cm}^{-1}$  y  $630\text{cm}^{-1}$  con el máximo de absorción alrededor de los  $720\text{ cm}^{-1}$ . Por supuesto que si se analizan las estructuras generales para las boroxinas y los boratos, se puede observar que estas vibraciones muestran absorciones a baja frecuencia en el espectro, corresponden a vibraciones fuera de la estructura anular  $\text{B}_3\text{O}_6$  es decir son vibraciones boro-oxígeno, fuera del plano que sólo poseen las boroxinas.

TIPO DE ENLACE		TIPO DE ABSORCIÓN Y FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )			
B-O	Boroxinas con R alifático	Boroxinas con R alifático dihidroxílico	Boroxinas con anillos aromáticos y cíclico.	Boratos con anillo aromático y con R alifático.	
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$ (-CH <sub>2</sub> -)	str 1440-1330 bend 810- 720 str 3203-2860 bend 1500-1400 rock 724- 720 str 2940-2870 bend 1470-1186	str 1494-1313 bend 867- 630 str 3200-2860 bend 1480-1390 rock 727- 720 str 3000-3200 bend 1474-1400	str 1500-1225 bend 874- 668 str 2950-2840 bend 1465-1415 rock 730- 720 str 3355-3205 bend 1460-1390	str 1490-1300 bend --- srt 3210-2850 bend 1470-1420 rock 725- 720 str 3387-3206 bend 1385-1375	
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$ (Cíclico)	-----	-----	str 3200-3000	str ---	
=C-H (Aromático)	-----	-----	bend 900- 690	bend 900- 690	
$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{C} \\   \end{array}$ (Alifático)	str 1500-600 débil (I)	srt 1500- 600 débil (II)	----- (III)	str 1500-600 débil. (IV.)	

Tabla 14.- Resumen de bandas I.R. más características




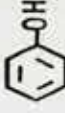
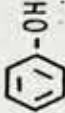


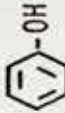
TIPO DE ENLACE					TIPO DE ABSORCION Y FRECUENCIA ( cm <sup>-1</sup> )				
		(I)	(II)	(III)	(IV)				
$\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix} - \begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ (cíclico) $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix} = \begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ (aromática) $\begin{matrix} \diagup \\ \text{A} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} = \begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ (Aromática con grupo atractor) A		-----	-----	bend 750-720 débil str 1500-1450 A.str 1540-1360 NO <sub>2</sub> str 1730-1715 -C(=O)H str 1720-1651 -C(=O)CH <sub>3</sub>	bend 750-720 débil str 1550-1400 A.str 1720-1650 -C(=O)CH <sub>3</sub>				
	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{D} \\ \diagdown \end{matrix} \text{C} = \begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ (Aromática con grupo dador) D		-----	-----	D.str 724  str 1256-1045 srt ~3600  srt 1400-1200  -----	D.str 1400-1210  str 1124-1037 str ~3600  str 1400-1200  -----			
	$\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix} - \text{O}$ C-O-H C-O-C	str 1190-1083 ----- -----	str 1185-1040 srt 1200-1140 3400-3200 Asociado. srt 1170-1130						

Tabla 14.- Resumen de bandas IR más características (Continuación)

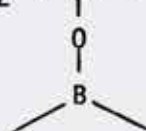
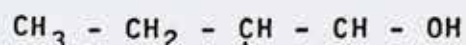
La vibración B-O la presentan todas las boroxinas, si se considera el rango comprendido entre 1500 y 1270  $\text{cm}^{-1}$ , por tanto hay evidencia de la formación de este enlace. Además se sintetizaron boroxinas a partir de dioles y solo una lo fué a partir de un triol. Fué de interés observar el efecto que produciría el OH libre que queda, ya que el diol se une solo con un oxígeno al boro boroxínico. Se puédo observar, como se esperaba, bandas correspondientes a vibraciones O-H libre en el espectro. Si se analizan estos espectros se encuentra que todas las boroxinas formadas a partir de un diol o triol presentan vibración de Tensión del enlace OH de un grupo hidroxilo libre en la región 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$ , aunque la apreciación o visualización de estas bandas no es clara ya que presentan enmascaramiento, con una banda característica que aparece en todos los espectros I.R., cuya identificación no es precisa aunque su rango ya es característico en las boroxinas, entre 3400 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente y corrientemente a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

Para las boroxinas sintetizadas a partir de diol o triol surge una interrogante, y esta es, las posibles uniones de hidrógeno intermoleculares. Estas uniones, aparecen en el espectro como una banda ancha en la región 3200-2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Otra interrogante que se plantea al ver la forma o fórmula estructural de estos dioles o triol y es a cual oxígeno se enlaza el átomo de boro

en ellos. Para la respuesta a esta interrogante se realizaron varias síntesis (ver Tabla 8). En ella, se puede observar mediante el análisis de los espectros I.R. que el boro se enlaza al átomo de oxígeno unido al carbono con menos átomos de hidrógeno sustituidos (carbono con más átomos de hidrógeno).

En el caso del 1,2 butanodiol, la boroxi na sintetizada a partir de este alcohol se forma a partir de la unión  $\text{>B} - \text{O} - \text{CH}_2 -$  y no de :



Esto se puede comprobar al analizar el espectro I.R. para ubicar la banda perteneciente a :  
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$  (según literatura entre  $1170-1100 \text{ cm}^{-1}$ ) y esta se observa, bien definida, a  $1124 \text{ cm}^{-1}$ , también se trató de ubicar una absorción perteneciente al grupo  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  (según literatura a  $1120-1150 \text{ cm}^{-1}$ ) y no aparece en el espectro que se obtuvo para este compuesto.

Para mayor información, se entregan además las bandas más características para otras boroxinas preparadas a partir de los dioles indicados:

Boroxina a partir del alcohol	Absorción observada	Absorción no observada
1,2 propilenglicol	$\begin{array}{c} -\text{CH}- (1170-1100\text{cm}^{-1}) \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{OH}$ ya que a este O se une el B boroxínico ( $1120-1105\text{cm}^{-1}$ debió aparecer).
Etilenglicol	$-\text{CH}_2-\text{OH} (1120-1105\text{cm}^{-1})$	Alcohol simétrico.
Dietilenglicol	$-\text{CH}_2-\text{OH} (1120-1105\text{cm}^{-1}).$	Alcohol simétrico.
Glicerol	$\begin{array}{c} -\text{CH}- (1170-1100 \\   \\ \text{OH} \text{ cm}^{-1}). \end{array}$	$-\text{CH}_2-\text{OH}$ a este O se une el B boroxínico.

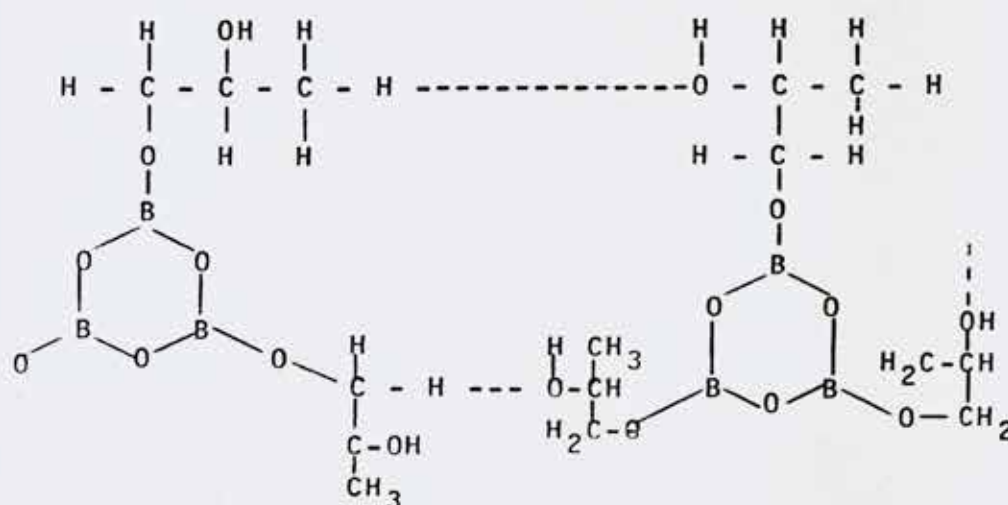
Tabla 15.- Absorciones características en los dióles.

En el espectro para la boroxina obtenida a partir del 1,2 propilenglicol no aparece la vibración  $1170-1100\text{cm}^{-1}$  de  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CH}- \end{array}$  pero sí hay una en  $1070\text{cm}^{-1}$  la que no puede considerarse traslapada ya que en esa región ( $1170-1100\text{cm}^{-1}$ ) no hay otras absorciones.

Para la vibración  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  tampoco se observan absorciones. Por lo tanto se ha estimado la posibilidad, de la formación de unión de hidrógeno intermolecular, para que ocurra esto, debe haber vibración entre  $3200$  y  $2500\text{cm}^{-1}$ , revisando el espectro I.R. se puede ver la existencia de

dos absorciones unidas en  $2960$  y  $2934\text{ cm}^{-1}$ , también en  $3200\text{ cm}^{-1}$ .

La posible forma de la molécula de boroxina sería :



Para el análisis de la boroxina, a partir del dietilenglicol cabe esperar la vibración del enlace  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  (de no haber unión intermolecular de hidrógeno); aparece una band fuerte en  $1130\text{ cm}^{-1}$ ; aunque no se descarta la formación de enlace de hidrógeno intermolecular ya que en la región  $3200-2500\text{ cm}^{-1}$  (en que aparece la vibración de este enlace de hidrógeno) hay una absorción a  $2960\text{ cm}^{-1}$ ; esta boroxina fué disuelta en dioxano. Para el espectro I.R. del dioxano hay vibraciones características entre  $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo aparece esta nueva

banda de absorción a  $2960\text{ cm}^{-1}$  sin ser enmascarada por bandas del dioxano, lo que indicaría la presencia de boroxina.

Para el etilenglicol en la región de  $1120\text{-}1105\text{ cm}^{-1}$  hay vibración de  $\text{CH}_2\text{-OH}$  y de  $\text{C-O-C}$  entre  $1250$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ .

Finalmente para el glicerol hay una absorción entre  $1170$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  específicamente a  $1115\text{ cm}^{-1}$  y posiblemente debida al grupo  $\overset{|}{\text{C}}\text{-OH}$ .

C A P I T U L O I VCONCLUSIONES

Del análisis y discusión de los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Para la preparación de diversas boroxinas se encontró que la velocidad del calentamiento es limitante para obtener buenos rendimientos.
2. La presencia de dobles enlaces en la estructura de la boroxina le infiere mayor rigidez, lo que produce un aumento en los valores de índice de refracción, y esto indudablemente porque el índice de refracción se ve afectado por la estructura a nivel atómico.
3. A medida que aumenta el número de carbonos en los alcoholes reactantes, las boroxinas que originan son menos higroscópicas y algo más estables.
4. Al formar los compuestos de boro por deshidratación de alcoholes monohidroxílicos, el grupo OH- ya no está libre, no pudiendo formar entonces la boroxina enlaces por puentes de hidrógeno, disminuyendo con esto las fuerzas intermoleculares y el aspecto siruposo de estas se ve favorecido.
5. Cuando las boroxinas presentan grupos hidroxílicos libres en carbonos primarios, tienen índice de refracción,

inferiores a aquellas boroxinas en que el grupo OH- está unido a un carbono terciario.

6. La presencia de grupos sustituyentes desactivantes en el anillo aromático unidos a boroxinas o boratos implica un menor tiempo y menor temperatura de reacción, mientras que los grupos activantes presentes en el reactivo implican un mayor tiempo de reacción para la obtención, de boroxinas o boratos.
7. La medición de los pesos moleculares se ve favorecida cuando aumenta la longitud de la cadena en los compuestos alifáticos, pero cuando aumenta el número de átomos de oxígeno en la cadena, la disolución en el dioxano disminuye, lo que desfavorece la medición de pesos moleculares.

La presencia de anillos aromáticos en la estructura de los boratos o de las boroxinas favorecen la medición del peso molecular.

8. Los espectros infrarrojo confirman la presencia de boratos y boroxinas. Se obtuvieron las bandas características.

boroxinas	vibración	B-O stretching	$1500\text{cm}^{-1}$ y $1270\text{cm}^{-1}$
			de intensidad fuerte y ancha.
	vibración	B-O bending	$874\text{cm}^{-1}$ y $630\text{cm}^{-1}$
			de intensidad media y variable.
boratos	vibración	B-O stretching	$1350\text{cm}^{-1}$ y $1490\text{cm}^{-1}$
			de intensidad fuerte aunque menos



anchas que las registradas en  
espectros de boroxinas.

9. Cuando se utilizan dioles como compuestos reactantes, el boro boroxínico o borónico se enlaza al átomo de oxígeno unido al átomo de carbono con mayor número de átomos de hidrógeno.

C A P I T U L O VBIBLIOGRAFIA

1. J.D. Roberts y M.C. Caserio, "Basis Principles of Organic Chemistry", Ed. W.A. Benjamin, U.S.A., (1965), págs.1216-1232.
2. L.O. Cifuentes. Apuntes de Química Orgánica.
3. F.A. Cotton y G. Wilkinson "Química Inorgánica Avanzada" Ed. Limusa, (1981) págs. (a) 288, (b) 303, (c) 305.
4. Monografía OEA, "Elementos Encadenados" págs. (a) 27, (b) 44, (c) 39, (d) 42, (e) 43.
5. W. Siebert, Dissertation, Universitat Marburg (1965).
6. E. Wiberg y W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 529, (1953).
7. J.M. Bahamondes C., Memoria de Titulación I.P.S., pág.16, (1984).
8. L.O. Cifuentes, "Versatilidad del Boro en Química", Apuntes del curso dictado en la Universidad Arturo Prat, Iquique, Junio, (1985).
9. W.P. Sholette y R.F. Porter, J. Phys. Chem., 67, 177.
10. (a) L.Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, Ithaca, N.Y., (1940).  
(b) G.W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry", John Wiley y sons, N.Y., (1955).
11. R.Q.Brewster, C.A. Vanderwerf y W.E. Mc Ewen, "Curso Práct

- tico de Química Orgánica", Ed. Alhambra, Madrid, Bs. A., Mexico, (1965) pág. 4.
12. R.L. Shriner, R.C. Fuson, D.Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", Ed. John Wiley, N. Y., (1964), pág, (a) 178, (b) 50.
  13. W. Gerrard, "The Organic Chemistry of Boron", Ed. Academic Press, N.Y.,(1961), págs. 223-232.
  14. G.M. Barrow, Físico-Química, Ed. Reverté, Madrid, (1968) pág. 674-678.
  15. A.I. Vogel, "Practical Organic Chemistry", Ed. Longmans, London, (1967), págs. 176 y 177.
  16. L.O. Cifuentes y J. Bahamondes, Bol. Soc. Quím. Perú, 52 (3), 189, (1985).
  17. Handbook of Chemistry and Physics Ed. CRC Press, 54<sup>th</sup> Ed (1973-1974).
  18. L.O. Cifuentes y J. Bahamondes, Bol.Soc.Chil.Quím.(Abstr. Annu. Meet.) 29 (1), 186, (1984).

## C A P I T U L O V I

## ANEXOS

Anexo 1

## 6.1 Bandas de Absorción IR características para boroxinas con cadenas alifáticas en crecimiento.

R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del enlace Stretching (cm <sup>-1</sup> )	Vibración del enlace Bending (cm <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> -	B-O 1440-1380 Fuerte ancha C-H 3200-3100 Ancha aguda C-O 1186 Mediana aguda	B-O (fuera del plano) 750-720 débil ancha
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	B-O 1439-1386 Fuerte ancha C-H 1433 Fuerte C-O 1184 Débil aguda	B-O (fuera del plano) 810-780 débil
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	B-O 1440-1320 Fuerte ancha C-O 1160-1140 Débil aguda	B-O (fuera del plano) 724 fuerte
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -	B-O 1430-1300 Fuerte ancha C-H 3277 Fuerte ancha C-O 1190 Débil	B-O (fuera del plano) 726 fuerte ancha
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C -	B-O 1400-1370 Fuerte ancha C-O 1182 Mediana aguda	B-O (fuera del plano) 723 mediana aguda

Tabla 16.

R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del Enlace Stretching cm <sup>-1</sup>	Vibración del Enlace Bending cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	B-O 1406-1323 C-H 2860 C-O 1089	B-O 730 fuerte
CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	B-O 1440-1330 C-H 3200	B-O 734 Fuerte
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}- \end{array}$	B-O 1438-1342 C-H 1420-1416 C-O 1100	B-O (amarillo) 723 mediana aguda

Tabla 16.- (Continuación)

6.2 Bandas de Absorción I.R. características para boroxinas de alcoholes alifáticos dihidroxilicos.

R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del enlace Stretching (cm <sup>-1</sup> )	Vibración del enlace Bending (cm <sup>-1</sup> )
(OH)CH-CH <sub>2</sub> -   CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	B-O 1468-1313	B-O
	C-H 3364	724 Mediana aguda
	1420	
	C-O 1220	
	O-H 3415-3200	
(OH)CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	B-O 1474-1328	B-O
	C-H 3200	726 Mediana ancha
	C-O 1185	
	1111	
	O-H 3400-3200	
CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -   OH	B-O 1410-1380	B-O
	1310	630 Fuerte
	C-H 2934	
	2860	
	C-O 1090-1040	
O-H 3400		

Tabla 17.-

R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del Enlace Stretching (cm <sup>-1</sup> )	Vibración del enlace Bending (cm <sup>-1</sup> )
OH   CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	B-O 1490-1386 C-H 3218 C-O 1185 1093 O-H 3223	B-O 716 Mediana ancha
CH <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	B-O 1460-1330 C-H 3200 C-O 1130-1070 O-H	B-O 720 Mediana aguda
OH OH     CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	B-O 1454-1340 C-H 3216 C-O 115 O-H 3220-3216	B-O 867 Mediana aguda
OH   CH <sub>3</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	B-O 1484-1436 C-H 3210 C-O 1020 O-H 3630-3210	B-O 633 Débil ancha

Tabla 17.- (Continuación)

6.3 Bandas de Absorción I.R. características para boroxinas a partir de compuestos con anillos cromáticos y grupos atrectores de electrones.

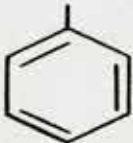
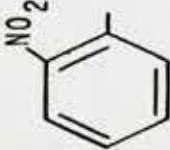
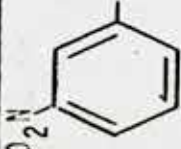
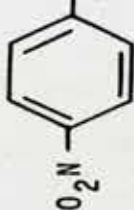
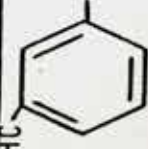
R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del Enlace Stretching (cm <sup>-1</sup> )	Vibración de] Enlace Bending (cm <sup>-1</sup> )
	B-O 1486-1400 C-H 3200 C-O 1184 1223	B-O 874 débil 802 mediana
	B-O 1464 C-H 3200 C-O 1244 C-N 1324 NO <sub>2</sub> 1416	B-O 806 débil
	B-O 1450-1400 C-H 3200 C-O 1203-1178 C-N 1340 NO <sub>2</sub> 1450	B-O 787 débil
	B-O 1500-1452 C-H 3194 C-O 1203-1175 C-N 1324 NO <sub>2</sub> 1434	B-O 750 mediana aguda
	B-O 1490-1270 C-H 3196 C-O 1205 CHO 1730	B-O 782 débil

Tabla 18.-



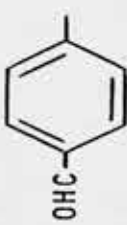
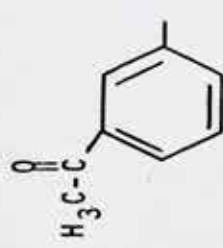

R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del Enlace Stretching (cm-1)	Vibración del Enlace Bending (cm-1)
	B-O 1225 C-H 3170 C-O 1045 CHO ~1715	B-O 675 675 débil
	B-O 1481-1440 C-H 3200 C-O 1254 1210  -C(=O)-CH <sub>3</sub> 1651	B-O 780 780 fuerte aguda
	B-O 1500-1402 C-H 3227 C-O 1280  -C(=O)-CH <sub>3</sub> 1650	B-O 780 780 débil

Tabla 18.- (Continuación)

6.4 Bandas de Absorción I.R. características para boroxinas a partir de compuestos cíclicos que contienen grupos dadores de electrones.

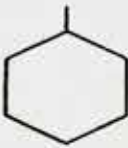

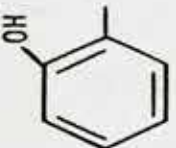
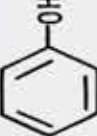
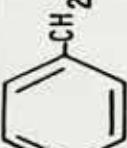
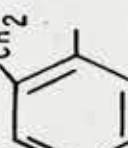
R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibraciones de Enlace Stretching (cm <sup>-1</sup> )	Vibración de Enlace Bending (cm <sup>-1</sup> )
	B-O 1457-1404 C-H 3205 C-O 1254 1072	B-O 725 fuerte aguda
 H <sub>3</sub> C	B-O 1490-1400 C-H 3250 C-O 1150 1245 1090-1070	B-O 724 fuerte aguda 697 mediana aguda
	B-O 1499-1330 C-H 3246 C-O 1120 	B-O 767 fuerte aguda
	B-O 1462-1322 C-H 3213 C-O 1190	B-O 720 fuerte aguda 694 fuerte aguda
	B-O 1482 1450-1332 C-H 3210 C-O 1225	B-O 775 fuerte aguda

Tabla 19.-

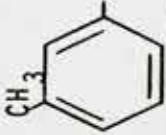
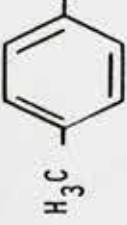
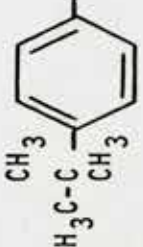
R en (ROBO) <sub>3</sub>	Vibración del Enlace Stretching (cm <sup>-1</sup> )	Vibración del Enlace Bending (cm <sup>-1</sup> )
	B-O 1490-1346 C-H 3200 C-O 1256 1146	B-O 810 fuerte aguda 710 fuerte aguda 668 fuerte aguda
	B-O 1500-1338 C-H 3355 C-O 1226	B-O 723 fuerte aguda
	B-O 1475-1339 C-H 3000 C-H 1450 C-O 1230	B-O 726 fuerte aguda

Tabla 19.- (Continuación)

## 6.5 Bandas de Absorción I.R. características para boratos.

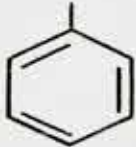
R en (RO) <sub>3</sub> B	Vibración del Enlace Stretching cm <sup>-1</sup>	Vibración del Enlace Bending cm <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> -	B-O 1450-1380 Fuerte ancha	B <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Exocíclico no presente en los boratos
	C-H 3206 Ancha aguda	
	C-O 1200-1185 Fuerte aguda	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	B-O 1450-1300 Fuerte ancha	-----
	1490-1480 Fuerte aguda	
	C-H 3387 Débil ancha	
	1430 Fuerte	
	C-O 1194 Mediana aguda	
1170 Mediana aguda	-----	
	B-O 1484 Fuerte aguda	-----
	1460 Fuerte aguda	
	1370-1330 Fuerte ancha	
	C-H 3296 Ancha mediana	
	C-O 1211 Mediana ancha	
	1060 Mediana aguda	
1012 Mediana aguda		

Tabla 20.-

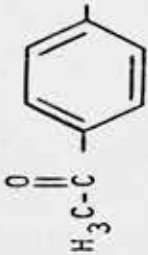
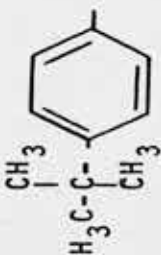
R en (RO) <sub>3</sub> B	Vibración del Enlace Stretching cm <sup>-1</sup>	Vibración del Enlace Bending cm <sup>-1</sup>
 <p>H<sub>3</sub>C-C(=O)-</p>	B-O 1480 1424 1346 C-H 3207 C-O 1250 1241 1210 1154	Mediana aguda Mediana aguda Fuerte aguda Fuerte ancha Mediana Mediana Mediana Mediana
 <p>CH<sub>3</sub>-C(=O)-</p> <p>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-R</p>	B-O 1340 C-H 3022 C-H 1414 C-O 1230 1170	Fuerte ancha Mediana ancha Mediana aguda Mediana ancha Mediana aguda

Tabla 20.- (Continuación.)

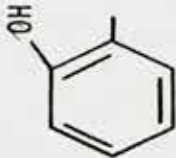
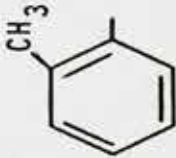
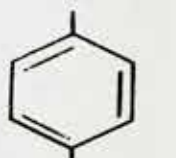
R en (RO) <sub>3</sub> B	Vibración del Enlace Stretching cm <sup>-1</sup>	Vibración del Enlace Bending cm <sup>-1</sup>
	B-O 1440 1353 C-H 3210 C-O 1260 1234 1190 1080	Mediana ancha Pequeña Mediana ancha Pequeña aguda Pequeña aguda Mediana aguda Mediana aguda
	B-O 1480 1441 1450-1326 C-H 3210 C-O 1240 1186 1094 1030	Fuerte aguda Fuerte aguda Fuerte ancha Fuerte ancha Mediana Mediana Mediana aguda Mediana aguda
	B-O 1487 1342 C-H 3358 C-O 1217 1098 1010	Fuerte aguda Fuerte ancha Mediana ancha Mediana ancha Mediana aguda Pequeña aguda

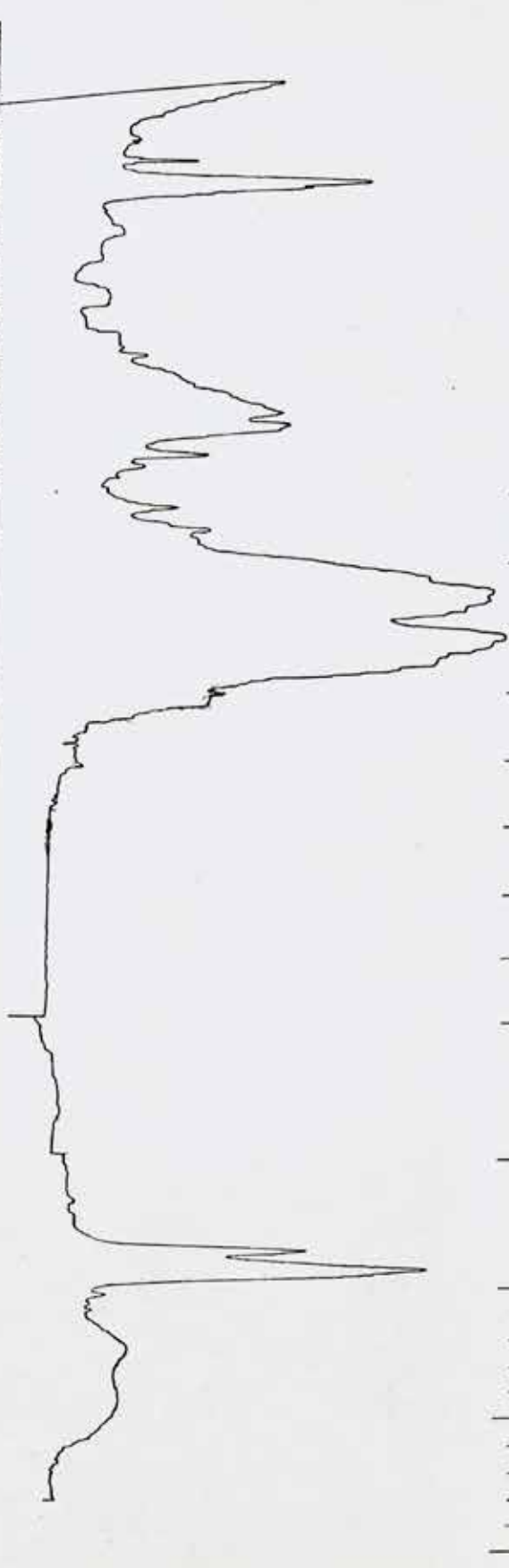
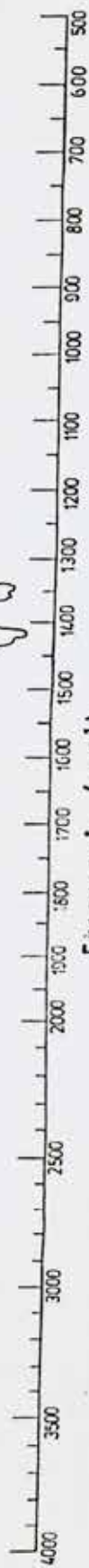
Tabla 20.- (Continuación).

Tris-4-metil-ciclohexil-oxiboroxina

Longitud de onda (Micrones)



Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)

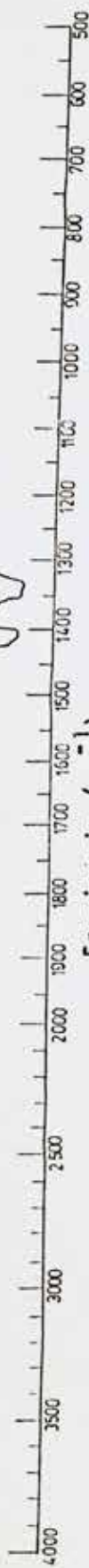


Tris-bencil-oxiboroxina.

Longitud de onda (Micrones)

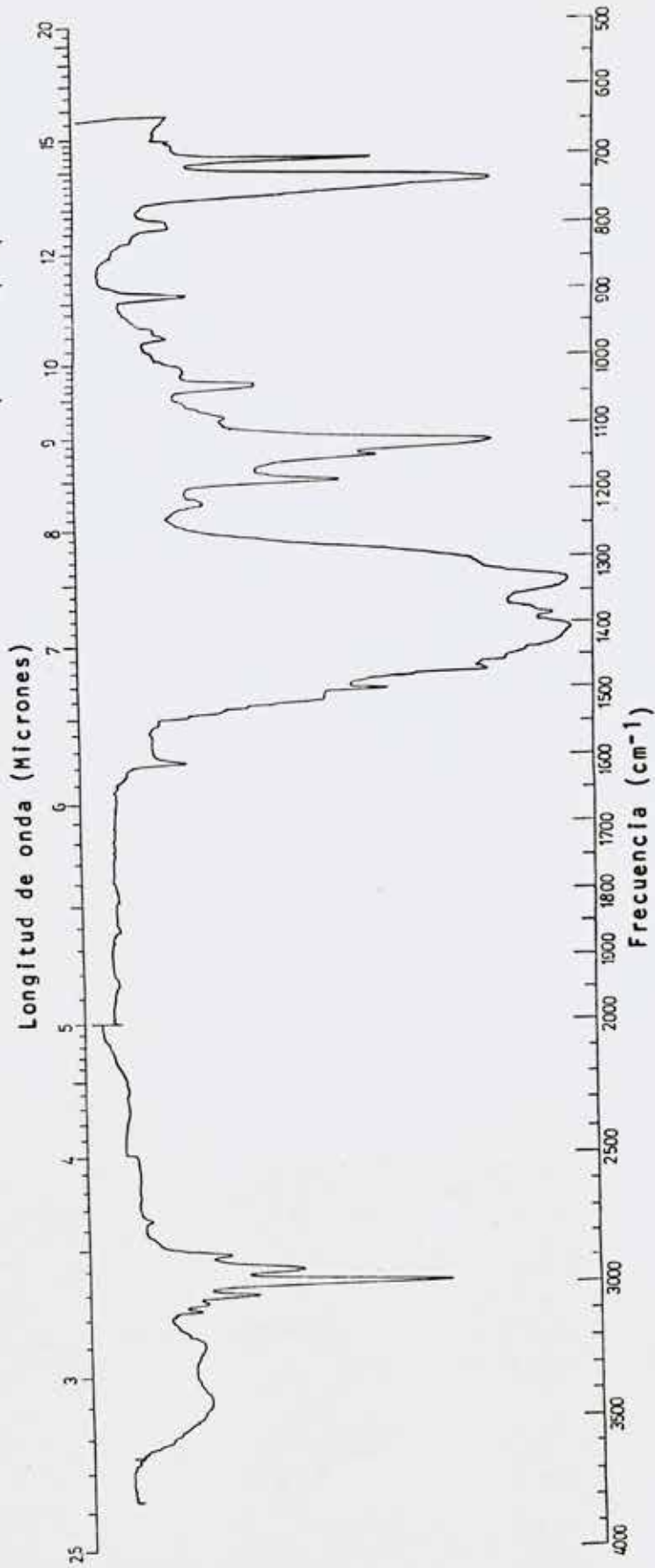


Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)

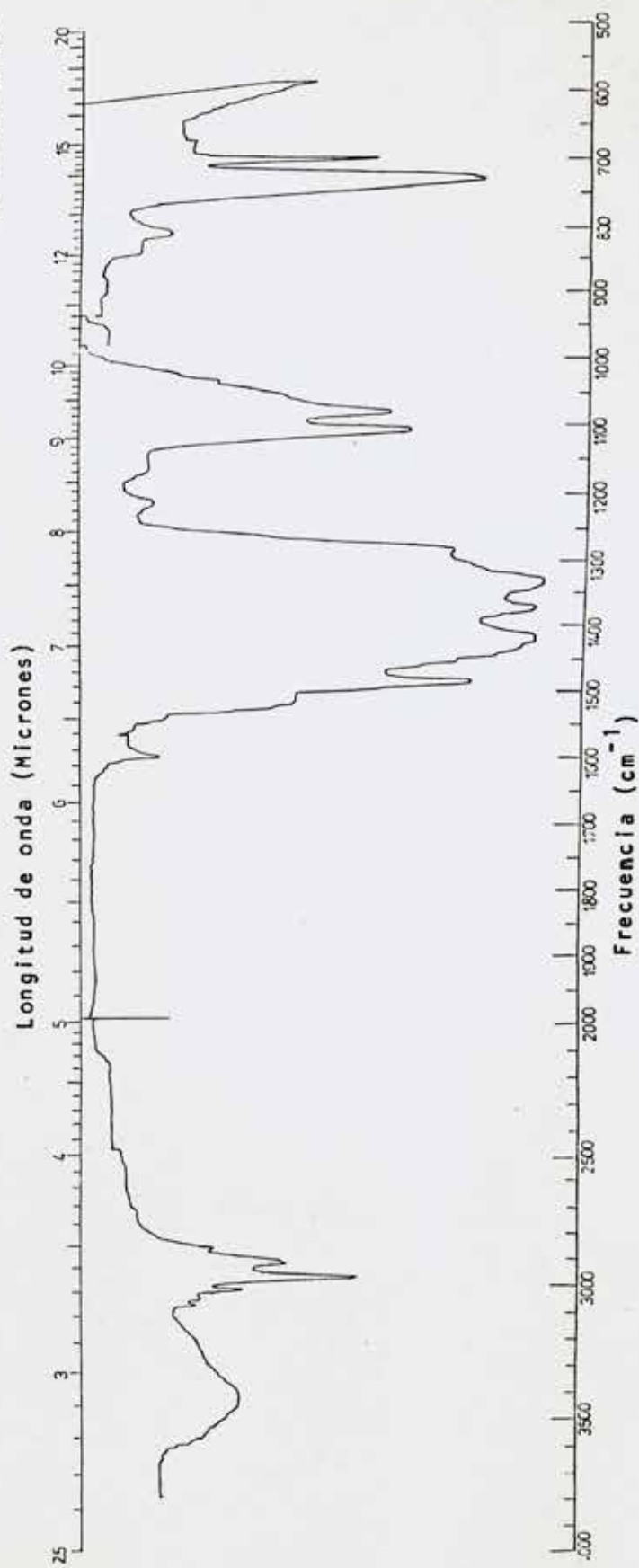




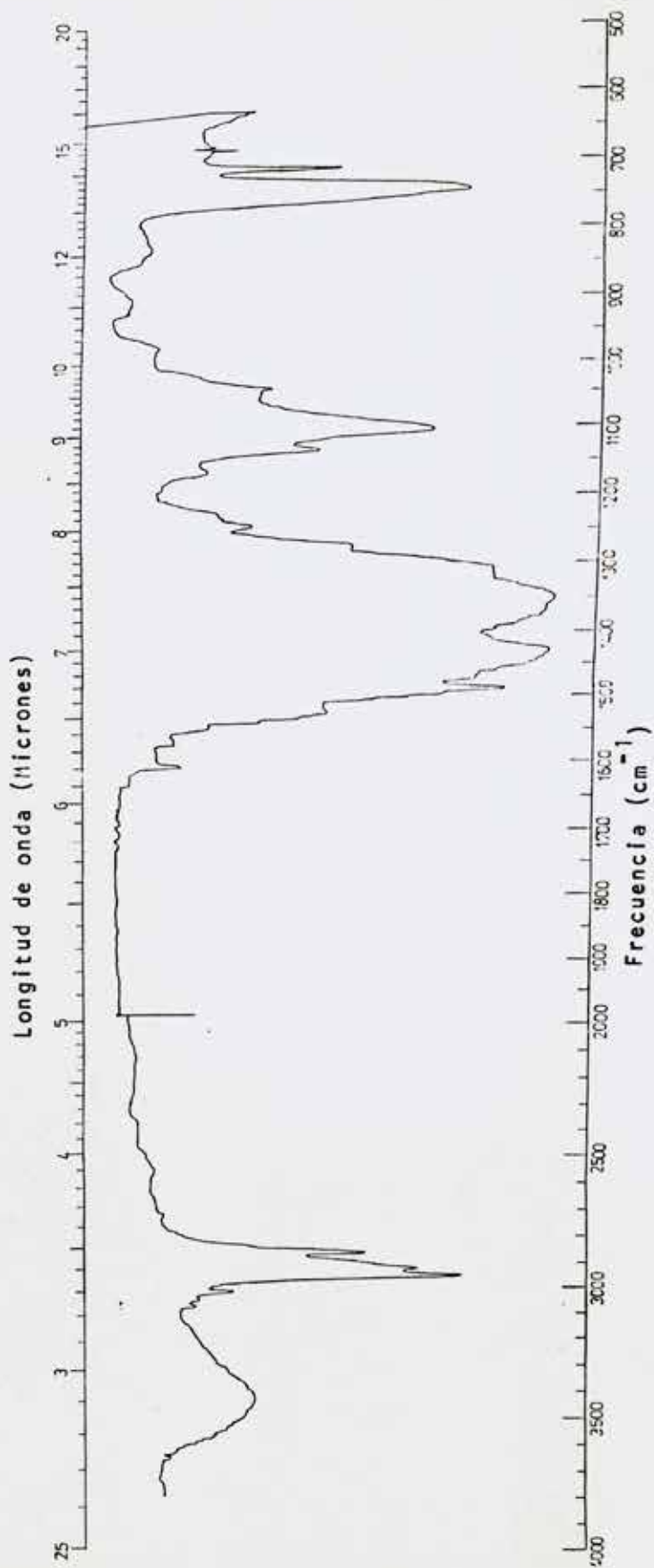
Tris-isopropil-oxiboroxina



Tris-etil-borato

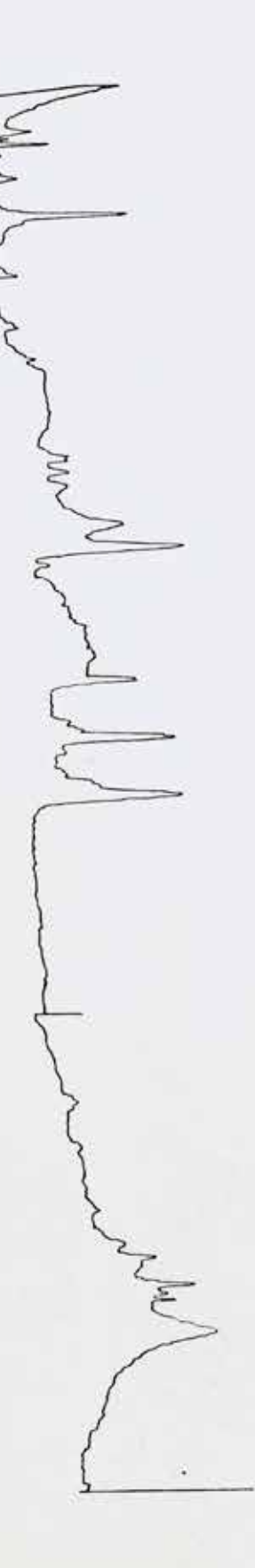


Tris-butil-oxiboroxina.



Tris-m-aldehid-fenil-oxiboroxina.

Longitud de onda (Micrones)



Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)

