

Tesis de Posgrado

Estudio de la reacción entre tetracloruro de diboro y diborano

Bartfeld de Rietti, Sara

1963

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Bartfeld de Rietti, Sara. (1963). Estudio de la reacción entre tetracloruro de diboro y diborano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1153_BartfelddeRietti.pdf

Cita tipo Chicago:

Bartfeld de Rietti, Sara. "Estudio de la reacción entre tetracloruro de diboro y diborano". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1153_BartfelddeRietti.pdf

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio de la reacción entre tetracloruro de diboro y diborano.

Sara Bartfeld de Rietti

Sara Bartfeld de Rietti



TESIS: 1153

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Año 1963

FCEN-BA

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Estudio de la reacción entre tetracloruro de diboro y diborano

Sara Bartfeld de Rietti

Sara Bartfeld de Rietti

W. R.

Resumen de la Tesis presentada para optar al título de

Doctor en Química

R de Tesis: **1153**

RESUMEN

Schlesinger y colab. mencionaron al estudiar las propiedades de tetracloruro de diboro, que su reacción con diborano era muy compleja y determinaron la formación de hidrógeno, tricloruro de boro, un líquido viscoso y una fase gaseosa inestable.

Los halogenuros de los hidruros de boro están aún poco caracterizados; de ahí el interés que ofreció, dado el sistema involucrado, la fase inestable mencionada por los autores citados.

Tetracloruro de diboro se descompone espontáneamente a temperatura ambiente, dando tricloruro de boro y sólido de composición $(Cl_n B)_x$. A 0°C ese proceso es poco apreciable, por lo que se eligió esa temperatura para estudiar la reacción, sin mayores interferencias debidas a tricloruro de boro. En esas condiciones y con cantidades equimolares de reactivos se obtuvo un sistema final formado por un sólido no estudiado y una fase gaseosa, en la que se determinó por condensación fraccionada y espectrometría infrarroja, la presencia de tricloruro de boro, dicloroborano y un compuesto cuya naturaleza no se podía establecer, aunque se tenía indicios sobre la misma.

Requirió un gran esfuerzo experimental obtener una masa tal de este compuesto, que permitiera realizar algunas determinaciones, dada su inestabilidad al separarlo del sistema en que se formaba.

Se obtuvo finalmente, por condensación fraccionada, 20

mg. del mismo, con lo que se determinó su peso molecular, espectro infrarrojo y presiones de vapor entre -110°C y -80°C . En base a la primera de estas determinaciones y comparación de su espectro IR con los de los monoalquildiboranos, se lo reconoció como monoclorodiborano.

Teniendo en cuenta la descomposición espontánea de Cl_4B_2 dando Cl_3B , se estudió simultáneamente la reacción entre tricloruro de boro y diborano. Schlesinger y Burg y posteriormente Stock, habían estudiado este sistema, encontrando como único producto a monoclorodiborano. Brown y Tierney en 1959 no encontraron a temperatura ambiente, ningún cambio significativo en el sistema al cabo de 24 horas. En el presente trabajo se llegaron a las siguientes conclusiones:

A 0°C no hay indicios de reacción, de tal forma que se puede descartar su influencia sobre la reacción entre tetracloruro de diboro y diborano, a esa temperatura.

A temperatura ambiente, el principal producto de la reacción es dicloroborano, mientras la formación de monoclorodiborano depende marcadamente de la concentración de diborano.

El hecho de que ambas reacciones dieran como resultado fases gaseosas semejantes, indujo a estudiarlas comparativamente. En experiencias exploratorias se habían obtenido indicios de formación de intermediarios, por lo que se decidió estudiar las dos reacciones en celda para gases, siguiendo el curso de las mismas por espectrofotometría infrarroja. Se realizaron experiencias con distintas concentraciones relativas de reactivos.

FOYB-BA.

Se determinó en ambas reacciones, la formación de compuestos que preceden a monoclorodiborano y que desaparecen del sistema o se conservan en muy baja concentración, al transcurrir la reacción. No se pudo aislarlos, pero se los obtuvo en fracciones de volatilidad conocida. En base al estudio comparativo de los espectros infrarrojos en que aparecen, con los espectros conocidos de derivados semejantes y teniendo en cuenta las posibilidades que permitía el sistema, se consideró a los intermediarios como monocloroborano y diclorodiborano.

Hacerlo así, permite explicar coherentemente el curso de las dos reacciones y entender la influencia de la concentración de los reactivos, sobre la composición del sistema final. Efectivamente, aparecen con la formación de esos intermediarios dos equilibrios que regulan esa composición: monocloroborano, monoclorodiborano y dicloroborano, diclorodiborano.

En base a los datos obtenidos y teniendo en cuenta la diferente velocidad de las dos reacciones, se sugiere un mecanismo común a ambas, apoyado en la formación del radical $\text{Cl}_2\text{B}\cdot$.

AGRADECIMIENTO :

Al Dr. Rodolfo H. BUSCH, forjador de lo que es nuestro Departamento de Química Inorgánica, creador de las condiciones y el clima que hacen amable y fructífero el trabajo, por sus ajustadas observaciones e inteligente guía.

Al Dr. Gerardo VIDELA, por iniciarnos pacientemente en las técnicas de vacío, por proponernos el tema de este trabajo, por su constante apoyo y sus expertas sugerencias.

Al Sr. Juan LOMBARDO, con quien juntos recorrimos las duras etapas de la iniciación, con quien hemos discutido y valorado todo lo realizado y a cuya capacidad, habilidad e imaginación mucho debe este trabajo y nuestra formación.

FCI y B.A.

INDICE

Resumen

Introducción	1
a) Compuestos con unión B-B	2
b) Hidruros de boro	4
Discusión de resultados. Conclusiones.	9
Métodos experimentales	18
Preparación de reactivos	22
Sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ (0°C, 12 h.) I.	27
Descomposición de Cl_4B_2 a 0°C.	34
Sistema $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$ (0°C).	36
Sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ (0°C, 12 h.) II.	37
Aislamiento y caracterización de monoclorodiborano	42
a) Presiones de vapor.	44
b) Espectro IR	46
c) Descomposición.	50
Estudio espectrofotométrico del sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ en celda termo para gases	51
Estudio espectrofotométrico del sistema $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$ en celda para gases	66

RESUMEN

1) Se estudió la reacción entre Cl_4B_2 y B_2H_6 a 0°C , en fase gaseosa. Al cabo de 12 horas de reacción con cantidades equimolares de reactivos, se estableció la presencia de un sistema final formado por un sólido no estudiado y una fase gaseosa en la que se identificó Cl_3B , Cl_2BH y ClB_2H_5 .

2) La identificación de ClB_2H_5 , compuesto muy inestable al separarlo del sistema en que se forma, requirió su aislamiento previo. Se lo obtuvo con pureza mayor de 99 %, caracterizándolo entonces por su peso molecular y comparación de su espectro IR con los de los monoalquildiboranos. Se correlacionaron sus bandas en el IR con las de esos compuestos.

3) La descomposición espontánea de Cl_4B_2 dando Cl_3B y polímeros $(\text{Cl}_n\text{B})_x$ obligó a estudiar el sistema $\text{Cl}_3\text{B}-\text{B}_2\text{H}_6$.

A ese respecto se concluyó:

a) A 0°C esta última reacción no influye sobre el sistema en estudio.

b) A temperatura ambiente, el producto principal de la misma es Cl_2BH , formándose también ClB_2H_5 en menor proporción.

4) Se siguió el curso de las reacciones mencionadas por espectrofotometría infrarroja, variando las concentraciones relativas de reactivos. Se infirió la presencia de dos intermediarios comunes a ambas, a los que se caracterizó como monocloroborano y diclorodiborano.

5) Se propone un mecanismo común a ambas reacciones basado en la formación del radical $\text{Cl}_2\text{B}^\bullet$.

INTRODUCCION.

El primer potencial de ionización para boro es elevado y lo son más aún los dos siguientes, de tal forma que la energía total requerida para formar B^{3+} es mayor que la que podrían proporcionar la hidratación o la energía reticular de estas iones. De ahí, que la unión covalente sea la que juega el papel de mayor importancia en sus compuestos, y que estos recuerden a los de los elementos no metálicos, en especial los de silicio.

A pesar de su estructura electrónica ($2s^2 2p$) nunca actúa como monovalente. En los compuestos BX_3 se presenta con hibridización del tipo sp^2 . Resultan planares con ángulos de unión de 120° .

Representantes típicos son los halogenuros de boro, en los cuales se encuentra que las longitudes de las uniones, resultan más cortas que las calculadas teóricamente; se explica esta contracción en base a la formación de uniones π , entre los orbitales p ocupados del halógeno y el orbital p vacante del boro.

Este hecho muestra una característica que se repite a través de los compuestos de este elemento: la aparición de fenómenos estructurales y de valencia por la presencia de ese orbital vacante, la interacción correspondiente con el mismo y la consiguiente deficiencia electrónica resultante.

Para los halogenuros mencionados esa deficiencia se traduce en su comportamiento como ácidos fuertes de Lewis los cuales en presencia de la base correspondiente, forman compuestos en que el boro alcanza su máxima coordinación, con hibridización aproximadamente sp^3 .

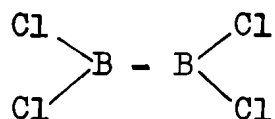
Señaladas esas características generales, se pasará a describir los dos grupos de compuestos que interesan en especial

a los fines de este trabajo y que muestran particularmente exaltadas, las propiedades especiales de los derivados de boro.

Compuestos con unión B-B.

En ellos la unión entre átomos de boro se hace únicamente por uniones simples B - B. Dentro de este grupo, los subhaluros de boro son hasta ahora los más estudiados. Responden a la fórmula general $B_x X_z$ (siendo X un halógeno; $z < 3y$).

El primer subhaluro identificado y el que más atención ha recibido hasta el presente es tetracloruro de diboro:

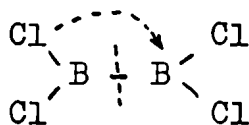


Por difracción de rayos X se le atribuye, en estado sólido, estructura planar (1); en estado gaseoso y líquido el método de difracción de electrones indicó que las unidades BCl_2 están en planos perpendiculares entre sí, lo cual fué posteriormente confirmado por espectroscopía infrarroja y Raman (2)(3). La barrera de potencial que se opone a la libre rotación alrededor de la unión B-B se calcula en 1.7 ± 0.6 Cal/mol. (4).

Se acepta que en el Cl_4B_2 los átomos de boro forman tres uniones coplanares usando orbitales sp^2 , tal como ocurre en Cl_3B ; como en éste se sugiere que la contribución de electrones π del cloro estabilizan el compuesto. Apoya esta afirmación el hecho de que hasta ahora, no se hayan podido aislar derivados de este tipo en que el sustituyente no tuviera pares libres de electrones. Esta donación produciría la estructura aceptada para el estado gaseoso y líquido; en el sólido actuaría intermolecularmente permitiendo

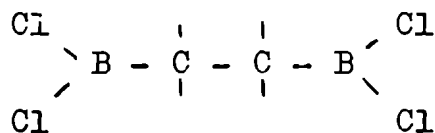
la estructura planar. Es de señalar que la distancia B-B, obtenida experimentalmente, resultó significativamente mayor que la calculada en forma teórica.

Cl_4B_2 es un compuesto muy reactivo, fácilmente inflamable e hidrolizable; se descompone en forma apreciable por encima de cero grado, produciendo Cl_3B y sólido $(\text{Cl}_n\text{B})_x$; en estos últimos, se ha podido identificar Cl_4B_4 , Cl_8B_8 y una porción no volátil $(\text{Cl}_{0.6}\text{B})_x^*$. Para esta descomposición se sugiere un proceso unimolecular, involucrando coordinación interna y posterior ruptura de la unión B-B así debilitada (4)



Aparece, en cambio, un grupo muy importante de reacciones derivadas de la presencia de los dos átomos de boro directamente unidos, cada uno de ellos con su orbital vacante y que les confiere propiedades específicamenteceptoras hacia moléculas con uniones

(5). El debilitamiento de la unión se debe aquí a la donación simultánea a los dos átomos de boro, produciéndose una ruptura simétrica. Se forman compuestos como:



En el curso de este trabajo se sugiere, que la reacción en estudio se realiza a través de una ruptura de este tipo.

* En dos artículos recientes (45,46) se comunican nuevas conclusiones acerca de estos sólidos.

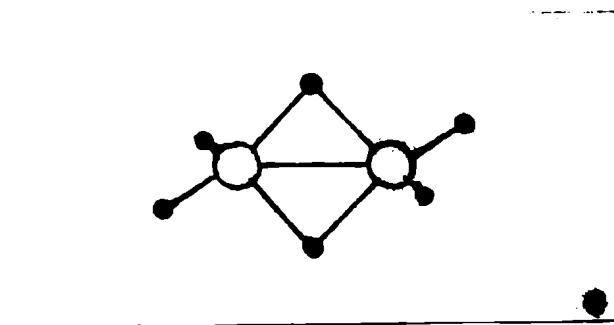
Hidruros de Boro.

Diborano, (B_2H_6), es el representante más simple, aislado, de una familia de compuestos que responden a la fórmula general B_nH_m , y en que aparecen magnificadas las características señaladas para los derivados de boro.

Se acepta, que en ellos la configuración del boro puede ser representada por tres electrones de valencia y cuatro orbitales hibridizados sp^3 . Al formar compuestos con átomos o grupos carentes de electrones no compartidos, resultan moléculas con deficiencia electrónica. En ellas, las uniones están deslocalizadas, haciendo uso de todos los orbitales de baja energía. Como consecuencia, exhiben propiedades estructurales extremadamente interesantes.

En la determinación de esas estructuras, la mayor parte del esfuerzo inicial se volcó en la dilucidación de la correspondiente a diborano, en la suposición de que su determinación arrojaría luz sobre las de los hidruros superiores.

Actualmente, en base a espectrometría infrarroja (6) y difracción de electrones (7), se asigna a diborano una estructura tipo puente, con los hidrógenos del mismo, en un plano perpendicular al que contiene a los átomos restantes.



En base a difracción de rayos X se atribuye a los hidruros de boro superiores, ordenamientos octaédricos o icosaédricos con puentes BHB en las partes abiertas de las moléculas, número de coordinación hasta cinco o seis para el boro y una fuerte tendencia a la formación de triángulos con boro en los vértices (8). La geometría aproximada de la molécula de diborano aparece en ellos, sugiriendo para el boro una hibridización semejante a la que tiene en ese compuesto.

Lipscomb (9) elaboró una teoría de valencia que ordena y hace comprensibles estas estructuras geométricas y los momentos dipolares obtenidos experimentalmente. Introduce en ella el concepto de unión tricentrada; tres átomos proporcionan tres orbitales (uno por átomo) los que interaccionan para dar un orbital ligante y dos antiligantes; dos electrones ocupan el orbital ligante, resultando el tipo de unión mencionada. Esta, aparece como un caso particular de lo que se conoce como orbital molecular policentrado, obtenido por combinación lineal de orbitales atómicos.

Lo especial de este planteo es que en él los orbitales exteriores de un átomo no están exactamente dirigidos hacia los átomos con los cuales está unido. La densidad de carga aparece concentrada aproximadamente en el centro de los triángulos formados por esos átomos.

En particular, para diborano, los dos puentes quedan explicados por la interacción de dos orbitales sp^3 , uno de cada boro y un orbital s del hidrógeno; éste proporciona un electrón mientras que cada boro contribuye, en promedio, con medio electrón.

El más simple de los hidruros de boro (diborano) es un gas incoloro, inflamable e hidrolizable, de punto de ebullición $-92,5^{\circ}\text{C}$;

se lo considera en equilibrio con BH_3 con $K = 1.73 \times 10^{18} \text{ atm}^{-1}$, a $273^\circ K$. De acuerdo con este valor, sólo ha sido posible detectar BH_3 indirectamente, aunque hay evidencia de su papel como intermediario en numerosas reacciones (10).

No ha sido aislado ningún hidruro conteniendo tres átomos de boro, aunque se postula su existencia para explicar mecanismos de reacción (11)(12); se conoce en cambio el anión $B_3H_8^-$ (13).

Los otros hidruros volátiles, claramente caracterizados, son B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_9H_{15} (14), $B_{10}H_{14}$; se han comunicado otro hexaborano, un heptaborano (15), un octaborano, un dodecaborano (16).

La pirólisis de los hidruros volátiles conduce a sólidos de composición variable $(BH_x)_n$, cuyas estructuras y características químicas son virtualmente desconocidas.

Todos los hidruros de boro volátiles, a una velocidad que depende de las condiciones de reacción, se transforman en productos no volátiles e hidrógeno. Comparando con alguno de los otros hidruros, el diborano es relativamente estable: en un año, a temperatura ambiente, se descompone un 10 %.

Es de señalar que este proceso de interconversión de los hidruros es análogo, en algunos aspectos, al cracking de los hidrocarburos, aunque tiene lugar a temperatura más baja (17).

Dado el carácter hídrico del hidrógeno de estos compuestos (en diborano claramente concentrado en los hidrógenos del puente (18)), todos ellos en contacto con agua desprenden hidrógeno, aunque la susceptibilidad a la hidrólisis varía marcadamente de un miembro a otro.

Parry y Edwards (19) correlacionaron las reacciones más

simples de los hidruros de boro clasificándolas en cuatro tipos principales:

1) Clivaje simétrico de un puente doble dando BH_3 . Este reacciona nuevamente con B_2H_6 , por ejemplo, como primer paso en la condensación que produce hidruros superiores; o aparece como compuesto coordinado con alguna base de Lewis.

2) Clivaje asimétrico de un puente doble produciendo BH_2 . El caso típico aparece en la reacción de diborano con amoníaco.

3) Reacciones involucrando el carácter ácido de los hidrógenos del puente.

4) Reacciones con pérdida de hidrógeno, frecuentes en las condensaciones.

Lipscomb (20), a través del conocimiento adquirido de las estructuras de los hidruros, clarificó el alcance e interpretación de las reacciones antedichas y agregó los siguientes tipos:

5) Reacciones con pérdida de H^+ de un puente y reemplazo, en consecuencia, de éste por la unión B-B.

6) Adición de H^+ a una unión B-B expuesta (inversa de la anterior).

7) Intercambio de hidrógeno intramolecularmente. El mecanismo no está fehacientemente establecido, pero se sabe que resulta en adición de hidrógenos de puente a grupos terminales BH y consiguiente transformación del tipo de unión.

8) Reacciones de polimerización, sobre cuyo mecanismo recién ahora se están obteniendo algunos indicios (16).

9) Reacciones por sustitución de átomos de hidrógeno por halógeno. Stock ya señaló la existencia de B_2H_5X , $B_{10}H_{12}X_2$; otros halogenuros fueron preparados a partir de los hidruros superiores

más estables, sugiriéndose que la sustitución tiene lugar en los átomos de boro más negativos, por analogía con las reacciones orgánicas.

Queda por señalar, en este esquema de las propiedades de estos compuestos, la inestabilidad y fácil desproporción de los halogenuros de los hidruros inferiores; de ello deriva la dificultad para aislar, identificar y estudiar el comportamiento químico de los mismos. Y de ahí, el interés que presentó analizar un sistema en que podrían aparecer derivados de este tipo. Se inició pues, el presente trabajo como parte de un plan más amplio tendiente a estudiar los halogenuros mencionados.

DISCUSION DE RESULTADOS. CONCLUSIONES.

En el trabajo en que Schlesinger y colab. (21) describen las propiedades de Cl_4B_2 , mencionan que su reacción con B_2H_6 , a temperatura ambiente, es compleja con formación de Cl_3B , H_2 , un líquido viscoso y una fase gaseosa inestable.

La intención al encarar el estudio del sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ fué aclarar la naturaleza de esta fase inestable, pues se supuso que podría estar formada por derivados clorados poco caracterizados.

Se eligió 0°C como temperatura de trabajo, para evitar en lo posible la descomposición espontánea de Cl_4B_2 , sin disminuir excesivamente la velocidad de reacción. Utilizando cantidades equimolares de reactivos y efectuando la reacción en fase gaseosa, al cabo de 12 horas se obtuvo un sistema formado por un sólido, constituido por H, B y Cl, cuya naturaleza no fué investigada, y una fase gaseosa en la que se caracterizó B_2H_6 , Cl_3B , Cl_2BH , reconociéndose además, la presencia de un compuesto, cuya identificación ofreció particular dificultad, dada su inestabilidad. Repetidos y cuidadosos fraccionamientos permitieron obtenerlo con pureza mayor de 99 %. Se lo caracterizó como monoclorodiborano (ClB_2H_5), en base a su peso molecular y estudio comparativo de su espectro IR con los de los alquilderivados de diborano.

El estudio mencionado permitió observar una buena concordancia de las frecuencias características de monoclorodiborano con las de monometildiborano (22). Con monoetildiborano (23), la correlación aunque evidente está oscurecida por la mayor complejidad del espectro. La comparación con los espectros IR de otros derivados clorados

dos de boro (24) permitió asignar las frecuencias correspondientes a vibraciones B-Cl. Posteriormente, el espectro IR de monobromodiborano (25) prestó apoyo a las correlaciones efectuadas (ver Tabla de frecuencias, pag.49).

A. Burg (28), en 1934, había aislado ClB_2H_5 identificándolo por análisis. Señaló su gran inestabilidad, debido a la cual obtuvo su presión de vapor únicamente a -78°C . En el presente trabajo se observó que en el estado de pureza alcanzado, su inestabilidad disminuye considerablemente; el espectro IR mostró que los primeros signos de descomposición aparecen luego de una hora a temperatura ambiente (ver nota pag.72).

La descomposición de Cl_4B_2 en Cl_3B y polímeros $(\text{Cl}_n\text{B})_x$, aún a 0°C , obligó a encarar paralelamente el estudio del sistema $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$. Burg (26) y Stock (27) habían encontrado ClB_2H_5 como único producto de esta reacción.

El presente estudio de ese sistema permitió obtener las siguientes conclusiones:

1) A 0°C no hay indicios de reacción pasadas 18 horas; de tal forma que se puede afirmar que no influye sobre el sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$, a esa temperatura.

2) A temperatura ambiente, el principal producto de la reacción es Cl_2BH ; ClB_2H_5 aparece en muy pequeña cantidad y su formación depende sensiblemente de la concentración relativa de B_2H_6 . La semejanza que mostraron los sistemas resultantes de las dos reacciones mencionadas, sugirió la conveniencia de estudiarlas comparativamente.

Se siguió el curso de ambas reacciones ($\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ a 0°C y $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$ a temperatura ambiente) por espectrofotometría

infrarroja variando las concentraciones de reactivos. Se pudo determinar la presencia de iguales intermediarios en ambos casos, a los que no se pudo aislar, pero sí obtener en determinadas fracciones. Se los caracterizó por grupos de bandas de absorción en el infrarrojo, que mostraban un comportamiento común para cada uno de ellos. Se concluyó que esos intermediarios debían ser monocloroborano (ClBH_2) y diclorodiborano ($\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$) respectivamente, hasta ahora, no aislados ni identificados.

Los argumentos que apoyan esta afirmación son los siguientes:

Respecto a monocloroborano

1) Con baja concentración de B_2H_6 no se forma ClB_2H_5 , mientras persisten las bandas que caracterizan al compuesto en cuestión. Con elevada concentración de B_2H_6 desaparecen y se forma ClB_2H_5 .

Es posible imaginar para este último un equilibrio :

$\text{ClB}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{ClBH}_2 + \text{BH}_3$, similar al de diborano e incluso desplazado respecto al de este, en el sentido de la disociación, debido al debilitamiento de los puentes BHB, que pueden producir el efecto dador de los pares de electrones p, libres, del Cl.

2) La comparación de los espectros de las secuencias Cl_3B , Cl_2BF , ClBF_2 (29) y Cl_3B , Cl_2BH , ClBH_2 , en las que uno y dos átomos de Cl son reemplazados por átomos más livianos, F e H respectivamente, permite suponer que las bandas caracterizadas, pueden deberse a estiramientos B-Cl y B-H de BClH_2 . En Cl_3B las bandas de absorción más intensas, entre 3 y 16 μ , corresponden a la vibración degenerada ν_3 (30); aparece en 995 y 955 cm^{-1} ,

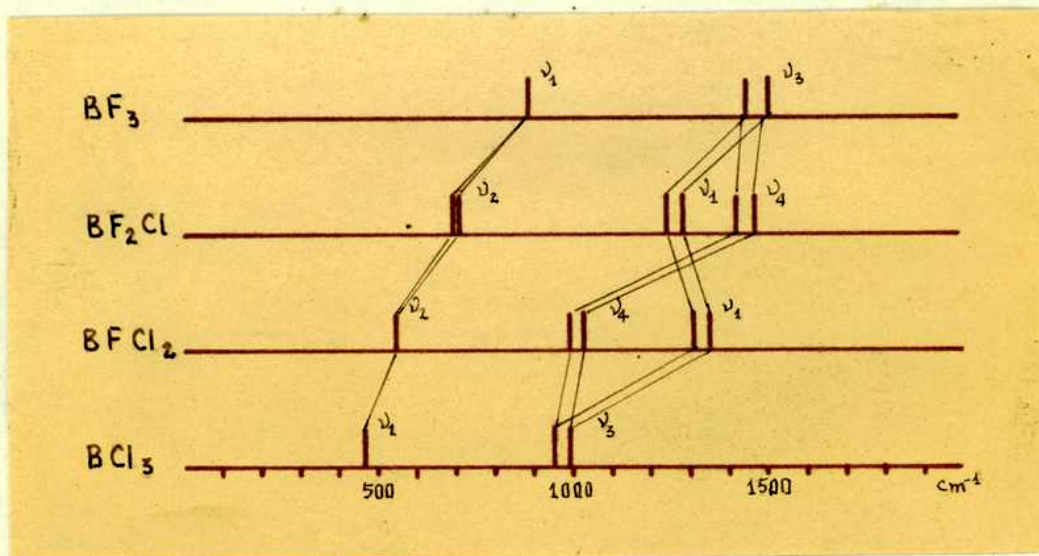
para B^{10} y B^{11} , respectivamente. Este modo pierde su degeneración en Cl_2BH dando lugar a ν_1 y ν_4 , que fueron asignadas (31) a 2625 cm^{-1} y $1100, 1115\text{ cm}^{-1}$ respectivamente, la última apareciendo con el correspondiente desplazamiento isotópico.

En este caso se observa que ν_4 se mantiene en la zona de la frecuencia propia del estiramiento B-Cl en Cl_3B , mientras que ν_1 se acerca mucho a la frecuencia característica de BH.

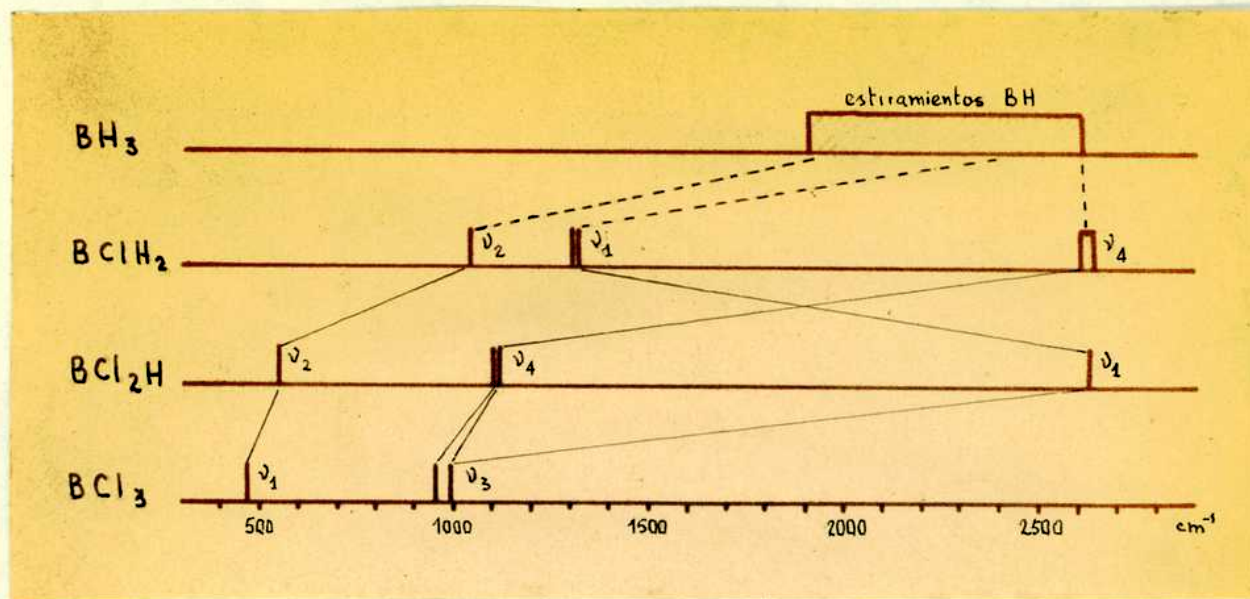
El hipotético $ClBH_2$ se puede suponer originado por sustitución de un Cl en BH_3 y por lo tanto, ν_4 correspondería a estiramiento B-H, mientras que ν_1 a B-Cl. Resultaría concordante con lo que se observa en la secuencia de los fluor-cloroboranos, atribuir esa última vibración a $1305, 1315\text{ cm}^{-1}$. (Fig. pag. 62 y 70).

ν_4 tendría que aparecer, con menos intensidad que la anterior, en la zona de BH de Cl_2BH ; por lo tanto, en presencia de éste en concentración apreciable, podría no distinguirse.

ν_2 , un estiramiento BH de baja energía, aparecería corrido respecto al similar B-Cl, hacia la zona de frecuencias más altas y podría corresponder a 1040 cm^{-1} . En los gráficos a y b se resumen las relaciones señaladas, para las dos series de compuestos.



a) Correlación de frecuencias para los fluor-cloroboranos.



b) Correlación de frecuencias para los cloroboranos.

Con respecto a diclorodiborano ($\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$), los argumentos a favor de esa designación son los siguientes:

Se lo caracteriza fundamentalmente, por una banda en la zona típica del puente de diborano y sus derivados; se ha demostrado que ésta sufre muy poco desplazamiento por sustitución (32). Se puede descartar que sea debida a diborano o monoclorodiborano, por comparación de la intensidad de la banda señalada, con las otras de estos compuestos. Es decir, que en presencia de trazas de ellos se comprueba la persistencia de esta banda y su forma característica. Siendo un derivado de diborano y que por la composición del sistema solo puede ser clorado y descartando ClB_2H_5 , que ya está identificado, quedaría la posibilidad de que fuera di-, tri- o tetracloro diborano. De los tres mencionados, se puede preveer teóricamente, que el más estable sería el diclorodiborano, pues a medida que aumentara la sustitución con Cl, decrecería

fuertemente la estabilidad del puente. Además, en el fraccionamiento se verifica la presencia de este compuesto en la zona - 130°/ -150°C, lo cual disminuye la posibilidad de que se trate de un derivado más pesado .

Aceptando que sea diclorodiborano, quedan aún dos posibilidades: simétrico o asimétrico. Respecto a esto se usarán dos tipos de argumentos:

1) La experiencia con los derivados metilados de diborano indica una mayor estabilidad para dimetil-diborano asimétrico (33). Conservando el isómero simétrico, a temperatura ambiente, termina reordenándose totalmente en el asimétrico.

2) La desaparición de diclorodiborano es acompañada por la formación correspondiente, de Cl_2BH y B_2H_6 ; resulta más razonable que estos productos se formen a partir del derivado asimétrico.

Se podría agregar para confirmar esta suposición, que la banda que correspondería a estiramiento B-H terminal aparece como un doblete. Para el derivado simétrico se debe esperar un singulete así como para el derivado triclorado. El tetraclorado no presentaría ese modo de vibración. Finalmente, la comparación de las bandas ya mencionadas con las de los alquildiboranos.(32), confirma el atribuir las a $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$ asimétrico, (ver Fig. pag. 63).

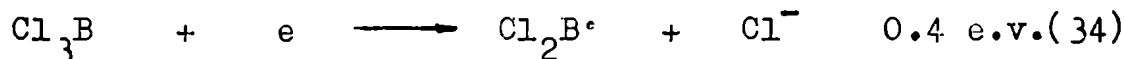
Aceptar la formación de ClBH_2 y $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$ en las dos reacciones estudiadas, permite explicar coherentemente el curso de las mismas y las modificaciones que sufren los sistemas por variación en la concentración de reactivos; aclara el efecto de desplazamiento hacia los derivados clorados de diborano, en presencia de exceso

de diborano y hacia los derivados de borano, en el caso opuesto.

Los hechos señalados hasta aquí, inducen a pensar en un mecanismo común para ambas reacciones basado en la formación del radical $\text{Cl}_2\text{B}^\bullet$ y que explicaría:

- Mayor velocidad de la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ respecto a la correspondiente a $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$.
- Efecto catalítico del Hg finamente dividido sobre $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$ (señalado por Burg (26)).

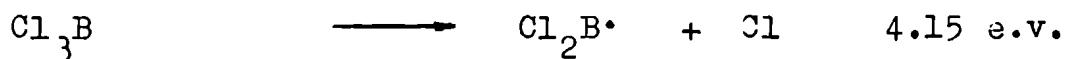
Evidentemente, la aparición de un radical $\text{Cl}_2\text{B}^\bullet$, por disociación directa de Cl_3B , requeriría una energía de activación superior a las involucradas en reacciones posibles a temperatura ambiente. El único dato que permite deducir la energía de disociación del primer cloro de Cl_3B , es el potencial de aparición de Cl^- en :



que asociado a :



da como resultado:



Es decir, que se aprecia la energía de esa disociación en 95 Kcal.

Se puede suponer, sin embargo, que posiblemente la presencia de B_2H_6 facilita tal disociación, resultando un proceso de menor

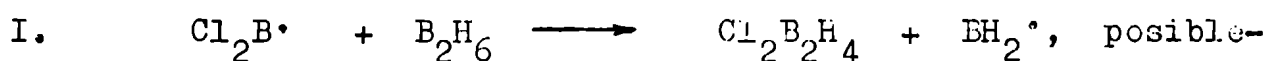
E. De todos modos, este valor debe ser elevado, puesto que se encontró experimentalmente que una variación de 26°C (de 0° a 26°C) modifica enormemente la velocidad de reacción. A 0°C, al cabo de 18 horas no se pudo observar reacción, mientras que a temperatura ambiente la velocidad resultó apreciable. Se sabe que se cumple:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = e^{\frac{E}{RT^2} \Delta T}$$

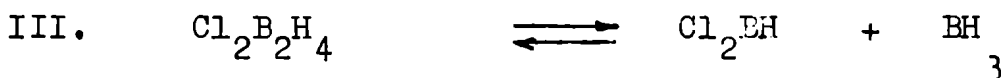
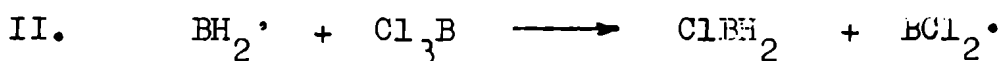
y, por lo tanto, para que con ΔT pequeño la relación $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$ adquiriera un valor considerable, E debe ser grande.

Para Cl_4B_2 la energía de disociación en radicales $\text{Cl}_2\text{B}^\bullet$ es menor : 79 Kcal. (36). Además, la unión B-B es muy lábil y en numerosas reacciones tiene lugar esa disociación, previa coordinación con los átomos de B.

En consecuencia, se propone el siguiente mecanismo:

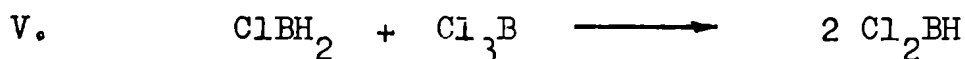


mente : través de la formación de un derivado de triboro y posterior descomposición.

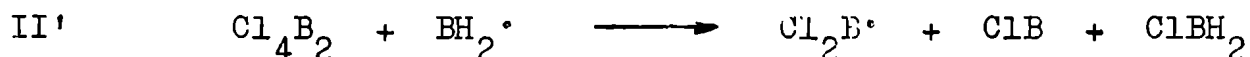




además,



Para Cl_4B_2 la variante fundamental sería una mayor provisión inicial de $\text{Cl}_2\text{B}^\bullet$ y además, la modificación de II en :



que explicaría la formación de sólidos a partir de la polimerización de ClB sobre la pared.

(III) y (IV) aclararían el efecto de la variación de concentración de B_2H_6 y,

(V) el debido a Cl_3B .

El estudio cinético de estos sistemas, con agregado de compuestos capaces de proporcionar el radical $\text{Cl}_2\text{B}^\bullet$ podría agregar elementos decisivos, a lo hasta aquí realizado.

METODOS EXPERIMENTALES.

Stock, en sus estudios ya clásicos acerca de los hidruros de boro y silicio, desarrolló las técnicas de vacío. La imposibilidad de manipularlos en presencia de aire y humedad lo condujo a la creación de un método prácticamente original y con el cual llegó a resultados extraordinarios, si se tiene en cuenta la época en que se obtuvieron. Es de señalar como uno de los aspectos básicos del mismo, el que permite trabajar cuantitativamente con pequeñas cantidades de sustancias volátiles (del orden del mmol) al abrigo del aire y aún de lubricantes, en este último caso empleando válvulas de mercurio. Se puede agregar que permite, utilizando determinaciones de presión de vapor y densidades, identificar rápidamente las sustancias conocidas. Las características de los compuestos que forman el sistema en estudio requirió estas técnicas. Las empleadas en este trabajo, salvo modificaciones particulares y que se señalan en la parte experimental, son las desarrolladas por Stock (37,38). Se resumirán aquí, algunos aspectos importantes.

I. Aparatos.

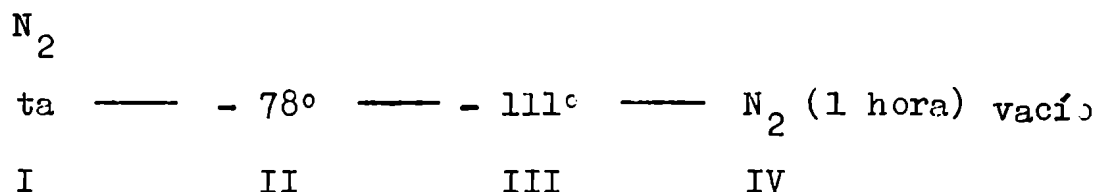
Se empleó una línea de vacío convencional equipada con una difusora de mercurio. La porción dedicada a fraccionamientos constaba de ocho trampas, separadas por válvulas de mercurio para evitar los lubricantes, pues los compuestos clorados son sensibles a ellos. Tres de estas trampas, conectadas a manómetros de mercurio, se calibraron con un gas puro (CO_2) y se utilizaron para medir reactivos y productos.

En la parte de la línea, en que era imprescindible el uso de

lubricantes (conexiones al exterior) se utilizó grasa de halocarbon, que se mostró muy estable frente a los compuestos utilizados.

II. Condensación fraccionada.

Se llevaba a cabo pasando los vapores de una mezcla, a través de una serie de trampas enfriadas a temperaturas diferentes y sucesivamente inferiores. En el relato de las experiencias se indican los fraccionamientos mediante el siguiente esquema:



que ejemplifica el caso en que un sistema ha sido llevado en la trampa I, desde la temperatura del N_2 líquido hasta temperatura ambiente y ha pasado por trampas a $- 78^\circ$, $- 111^\circ$ y temperatura del N_2 líquido, mientras se hacía vacío a través de la última trampa, durando la operación una hora.

III. Baños refrigerantes.

Se obtenían enfriando con N_2 líquido, hasta sus temperaturas de fusión, sustancias apropiadas. No contando con ninguna que tuviera ese valor por debajo de $- 20^\circ\text{C}$, se enfriaba éter de petróleo (rango de destil. $40^\circ - 60^\circ\text{C}$) contenido en vasos térmicos. En estos casos, las precauciones a tomar eran más severas,

para asegurar el mantenimiento de la temperatura durante el curso del fraccionamiento. Se trataba de no prolongar excesivamente los mismos y se aislaba la boca de los termos con lana de vidrio. En estas condiciones se operaba a temperaturas de hasta -160°C .

IV. Medición de temperaturas.

Se realizaban con termocuplas calibradas con sustancias de punto de fusión conocido. En los casos que requerían una determinación más precisa, se utilizaba un termómetro de presión de vapor de anhídrido carbónico, con un ámbito útil de temperatura entre -120°C y -80°C .

V. Medición de presiones.

En la primera parte del trabajo se utilizó para este fin la deflexión de una espiral de vidrio Pyrex calibrada (39). Posteriormente, se midieron con un manómetro de mercurio en que las diferencias de altura en las ramas se leían con catetómetro. El error de la medición resultaba del orden de 0.1 mm de Hg.

VI. Determinación de pesos moleculares.

Se usaba para este fin un balón muy liviano (aprox. 35 g. y 420 cm^3) provisto de llave y junta esmerilada, que se conectaba a un dedo frío y a un manómetro de mercurio de la línea de vacío. El compuesto en estudio, condensado en el dedo frío, se dejaba posteriormente expandir al balón. Una vez equilibradas las temperaturas, se medía la presión. La exactitud del método dependía,

por supuesto, de las masas y presiones determinadas. La aplicación para el cálculo de las leyes de los gases ideales hacía inconveniente la utilización de presiones mayores que 100 mm Hg. Trabajando (para aire, p.ej.,) con 30 mg y presiones del orden de 50 mm Hg se obtenían errores menores que 1 %.

VII. Sólidos.

Para la manipulación de sólidos o reactivos sensibles al aire húmedo, fuera de la línea de vacío, se utilizó un "dry-box" secado con P_2O_5 .

VIII. Espectros infrarrojos.

Se utilizó un espectrofotómetro Beckman (Modelo IR-5), empleándose una celda para gases standard, de 10 cm de longitud, con ventanas de NaCl. En los casos en que se trabajó a temperatura inferior a la ambiente, se usó una celda-termo que se describe en la parte experimental correspondiente. Para determinar la composición de muestras formadas por sustancias conocidas, se utilizaron las calibraciones obtenidas para cada una de ellas pura y haciendo uso de la ley de Beer. Este procedimiento era válido en los casos en que en la mezcla se podía obtener, para cada una de las sustancias, una banda suficientemente libre de otras contribuciones.

PREPARACION DE LOS REACTIVOS.

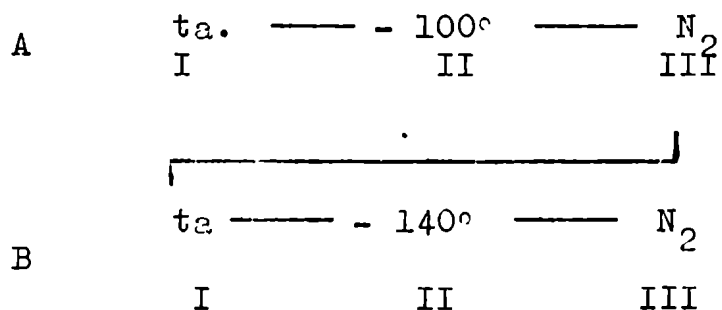
(a) Diborano.

Se preparó por reducción de eterato de trifluoruro de boro con hidruro de litio (40). Se eligió este método que no es el más rápido, ni el de mayor rendimiento, por contarse con los reactivos necesarios.

El trifluoruro de boro se obtuvo por descomposición térmica a 360°C de fluoborato de calcio, purificándose por pasaje repetido a través de una trampa a - 112°C. Se hizo reaccionar, posteriormente, con éter etílico (destilado sobre sodio) haciéndolo burbujear lentamente sobre este a - 80°C,

El eterato obtenido se destiló utilizando una columna de fraccionamiento, rellena con hélices de vidrio. Se trabajó en atmósfera de nitrógeno seco para evitar la hidrólisis y se recogió la fracción media con p.e. 126,5°C.

En una operación típica de preparación de diborano se introdujo 10.0 g. de $F_3B \cdot Et_2O$ en una ampolla de decantación, operando dentro del "dry-box". Ahí mismo, se pesó 3.0 g. de HLi, previamente molido; se transfirió al balón de reacción y se agregó 124 ml de éter secado sobre HLi. La ampolla y el balón se montaron en el aparato, en corriente de N_2 seco. El agregado del eterato sobre el HLi se prolongó durante 1 hora. Se calentó a reflujo por espacio de 2 horas, al cabo de las cuales se fraccionó el producto:



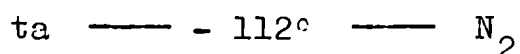
El rendimiento fué de 35 %, de acuerdo a lo esperado.

En la determinación de peso molecular, 0.0346 g. ejercieron una presión de 52 mm de Hg a una temperatura de 289,5°K. Resultó un PM = 28.5 (teórico : 27.6).

Antes de su utilización, se efectuaban sucesivas purificaciones, reteniéndose las impurezas a - 155°C, hasta obtener un espectro IR que revelara pureza satisfactoria.

(b) Tetracloruro de diboro.

Se preparó haciendo pasar Cl_3B (a 4 mm de Hg de presión) a través de una descarga entre electrodos de mercurio; para la recirculación del reactivo se utilizó una bomba difusora de Hg de dos etapas. El Cl_3B se purificaba previamente :

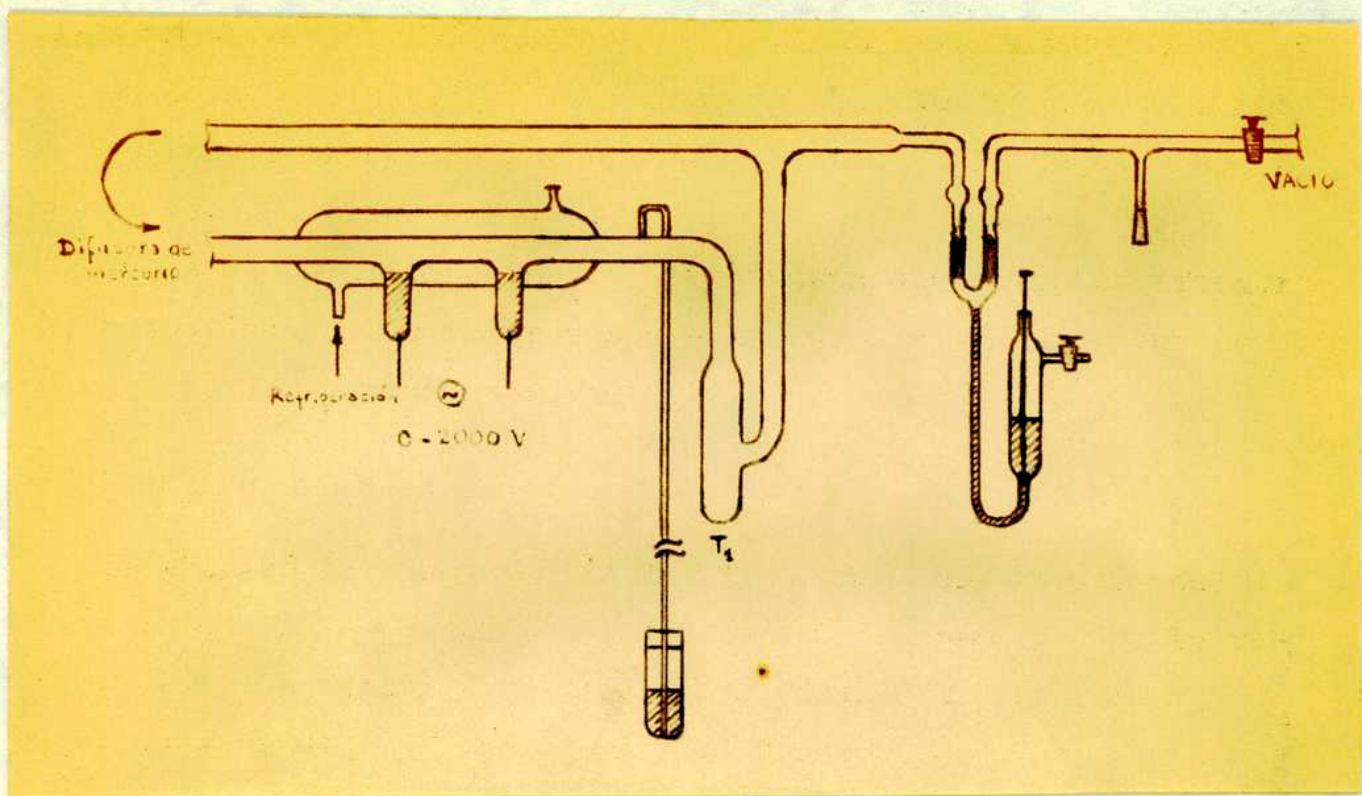


Se siguió la técnica descrita por Holliday y Massey (41) con algunas modificaciones. La celda de reacción se construyó en vidrio Pyrex con un diseño que permitía su fácil limpieza y efectiva refrigeración, (ver pag. 24).

Los autores mencionados emplearon 4000 V y 0.5 Amperes. En el presente trabajo : 1600 V y 0.2 A. Se obtuvieron rendimientos semejantes : aproximadamente 0.1 g/h.

La trampa T_1 del aparato se sumergía en un baño a - 78°C, temperatura a la cual el Cl_3B tiene 4 mm de presión de vapor. El Cl_4B_2 que se formaba quedaba condensado en esa misma trampa.

Sucesivas experiencias mostraron que no era conveniente prolongar excesivamente el tiempo de circulación, pues alcanzada una



Esquema del aparato utilizado para la obtención de Cl_4B_2 .

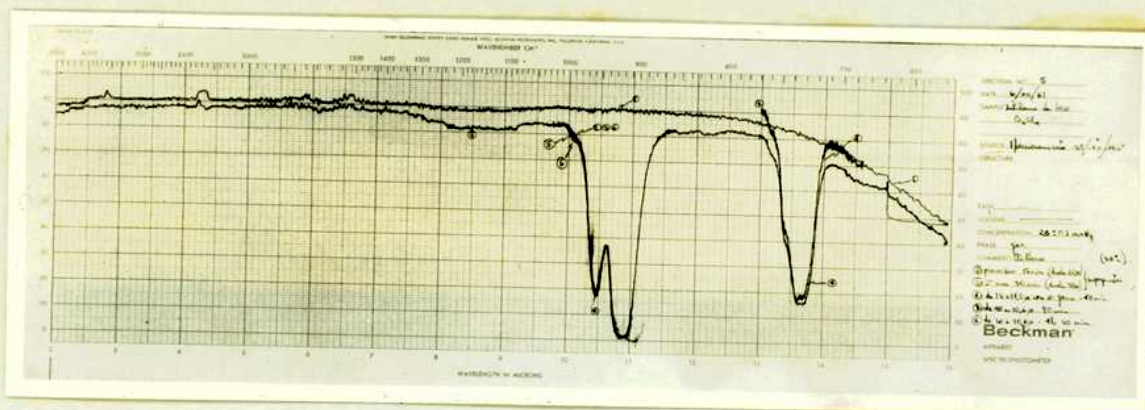
cierta concentración de Cl_4B_2 en el Cl_3B (aproximadamente 5 % en peso), el arrastre de tetracloruro a través de la descarga producía su descomposición.

La mezcla, $\text{Cl}_3\text{B} - \text{Cl}_4\text{B}_2$ obtenida se fraccionaba:

ta.	—	- 23°	—	- 78°	—	- 112°	—	- 196°
I		II		III		IV		V

Luego de sucesivas purificaciones 0.0935 g. del producto condensado en III, ejercieron a 293.8°K una presión de 24.8 mm de Hg. El peso

molecular calculado con esos datos resultó : 163.5 (teórico: 163.5). El proceso de purificación se controló por espectrofotometría infrarroja, observándose la disminución de Cl_3B hasta desaparición total. Aún en esa situación persistió la absorción en 955 cm^{-1} , frecuencia que en trabajos anteriores se atribuía a Cl_3B (2,3).



Espectro IR de Cl_4B_2

Los sucesivos trazos muestran su descomposición a temperatura amb.

Para una intensidad de absorción en 955 cm^{-1} como la señalada, la banda de 995 cm^{-1} de Cl_3B debiera ser apreciable, lo cual no ocurre. 955 cm^{-1} se atribuye, entonces, a Cl_4B_2 y muy presumiblemente, haciendo uso de las asignaciones ya realizadas (2), a ν_7 para B^{10} (estiramiento asimétrico B-Cl).

La relación de las intensidades de absorción para este modo de vibración, para los dos isótopos de boro, tendría que ser la de la relación de abundancia para estos isótopos e igual a la que se observa para esa misma vibración en Cl_3B . Se encuentra que

efectivamente se cumple esta condición. Además, el desplazamiento observado de las frecuencias para B^{10} y B^{11} cumpliría la regla empírica de Noether (42), ya que la relación de ellas sería aproximadamente igual a la de las vibraciones correspondientes, para una molécula semejante, por ej., para $BrB^{10}Cl_2$ y $BrB^{11}Cl_2$ (24).

$$\frac{\nu_4(BrB^{10}Cl_2)}{\nu_4(BrB^{11}Cl_2)} = \frac{\nu_7(BCl_2 - B^{10}Cl_2)}{\nu_7(BCl_2 - B^{11}Cl_2)}$$

$$\frac{991}{951} = \frac{955}{917}$$

(c) En el presente trabajo se utilizaron además los siguientes reactivos:

- Hidruro de litio (Lithium Corp. of America), malla 30, pureza: 90 %.
- Fluoberato de calcio, previamente secado al vacío a 110°C durante 10 horas.
- Tricloruro de boro, obtenido por síntesis directa a partir de sus elementos

Estos reactivos fueron cedidos por el Dr. G.I. Videla, de la Comisión Nacional de la Energía Atómica.

SISTEMA $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ (0°C . 12 h.) I.

El Cl_4B_2 se descompone espontáneamente a temperatura ambiente (21 % en 72 horas (43)), dando Cl_3B y un sólido amarillo $(\text{ClB})_x$ de naturaleza poco conocida. Para reducir razonablemente la descomposición, las experiencias se realizaron a 0°C .

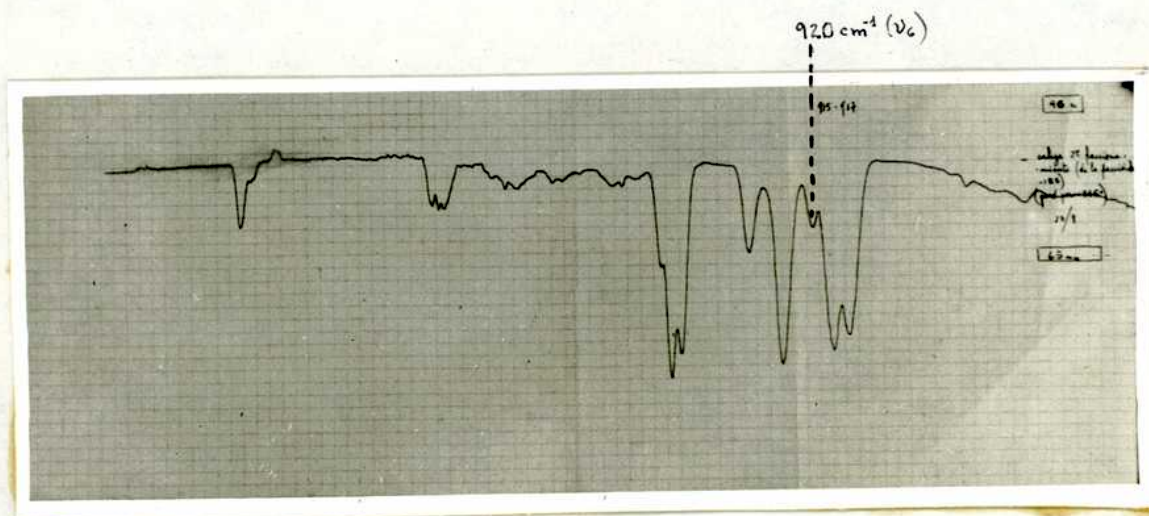
B_2H_6 y Cl_4B_2 , medidos en trampas calibradas se pasaban sucesivamente a la celda de reacción, condensando con N_2 (líq.). Luego se dejaba elevar la temperatura hasta 0°C . Los reactivos quedaban en contacto alrededor de 12 horas, considerando que la reacción era relativamente lenta.

En una experiencia tipo se utilizaron 81 mm de diborano a $26,6^\circ\text{C}$ (0.81 mmoles) y 82 mm de Cl_4B_2 a $26,2^\circ\text{C}$ (0.82 mmoles), medidos en una trampa de 168 ml. (se aplicó una corrección de 1.7 ml. por el desplazamiento del Hg en el manómetro). Dadas las cantidades de reactivos y el volumen de la celda de reacción (170 ml.) se trabajaba en presencia de fase líquida (presión de vapor de Cl_4B_2 a 0°C : 44.5 mm de Hg). Suspendida la reacción se separaba la fase volátil, quedando un sólido amarillo de aspecto esponjoso. Se determinó la presencia de trazas de no condensable (H_2): 1 mm en un volumen de 117 ml. (0.005 mmoles). El fraccionamiento del producto gaseoso reveló la ausencia de compuestos condensables a -27° y -80°C .

	- 27°	—	- 80°	—	- 125°	—	N_2	90 min.
A	I		II		III		IV	
	trazas		trazas					

El espectro infrarrojo de lo condensado en III mostró la presencia de una fracción muy rica en Cl_3B y bandas que se podían asignar a Cl_2BH (44). Sucesivas purificaciones por -115°C condujeron a un sistema con una relación $\text{Cl}_3\text{B} / \text{Cl}_2\text{BH} = 1$.

Los intentos repetidos de obtener Cl_2BH puro fracasaron. Aparentemente, se desproporciona en forma rápida dando Cl_3B y B_2H_6 . Con todo, se cree que se ha llegado a la máxima relación de Cl_2BH a sus productos de descomposición, obtenibles por condensación fraccionada. Esa concentración relativamente elevada permitió caracterizar una nueva banda que fué asignada (31) en base a ese espectro, como ν_6 para B^{10} .



Espectro IR de $\text{Cl}_2\text{BH} - \text{Cl}_3\text{B}$.

La dificultad en separar Cl_2BH del Cl_3B , se cree que proviene además, de la formación de un azeótropo. En efecto, se observó en numerosas purificaciones por condensación fraccionada, que Cl_3B acompañado por Cl_2BH no era retenido por baños de hasta -120°C .

Estando puro o en otros sistemas se opera una buena retención. En diversas experiencias, además, se obtenía una relación constante de las concentraciones de los dos compuestos. El Cl_3B no correspondía, en estos sistemas, al que se hubiera podido formar por desproporción de Cl_2BH , dado que sólo se observaban trazas de diborano.

Los productos volátiles a -125°C de la operación A (A_{IV}) se fraccionaron según el siguiente esquema:

B	ta	—	- 155°	—	- 196°
	I		II		III

Se determinó en la fracción B_{II} la presencia de Cl_3B , Cl_2BH y un compuesto que no se pudo caracterizar. Se reconocía su existencia por algunas bandas en el espectro IR.

La fracción B_{III} era B_2H_6 puro.

El balance de masas de esta reacción se obtuvo en base a los datos de presión total de cada fracción en la celda, el volumen de la misma (154 ml.) y la temperatura ($23^\circ \pm 1^\circ\text{C}$). Es necesario aclarar que este balance sólo se pudo concluir cuando, a posteriori, se aisló e identificó ClB_2H_5 ; se utilizó para comparar con los valores obtenidos en otras experiencias.

En base a los datos antes mencionados, p, V y T, fué fácil calcular la masa de las fracciones, definidas como puras a partir de sus espectros. En cuanto a aquellas que no lo eran, se determinaba la presión parcial de cada una de los componentes de la misma, haciendo uso de calibraciones obtenidas con compuestos puros. A ese fin se obtuvieron curvas de absorbancias de determinadas bandas en el espectro IR, en función de la presión de los compuestos en la celda.

Se hicieron tales determinaciones para:

Cl_3B : entre 2 y 10 mm de Hg y entre 20 y 70 mm de Hg. En el primer caso utilizando las absorbancias en 1420 cm^{-1} y 995 cm^{-1} , y en el segundo caso únicamente 1420 cm^{-1} .

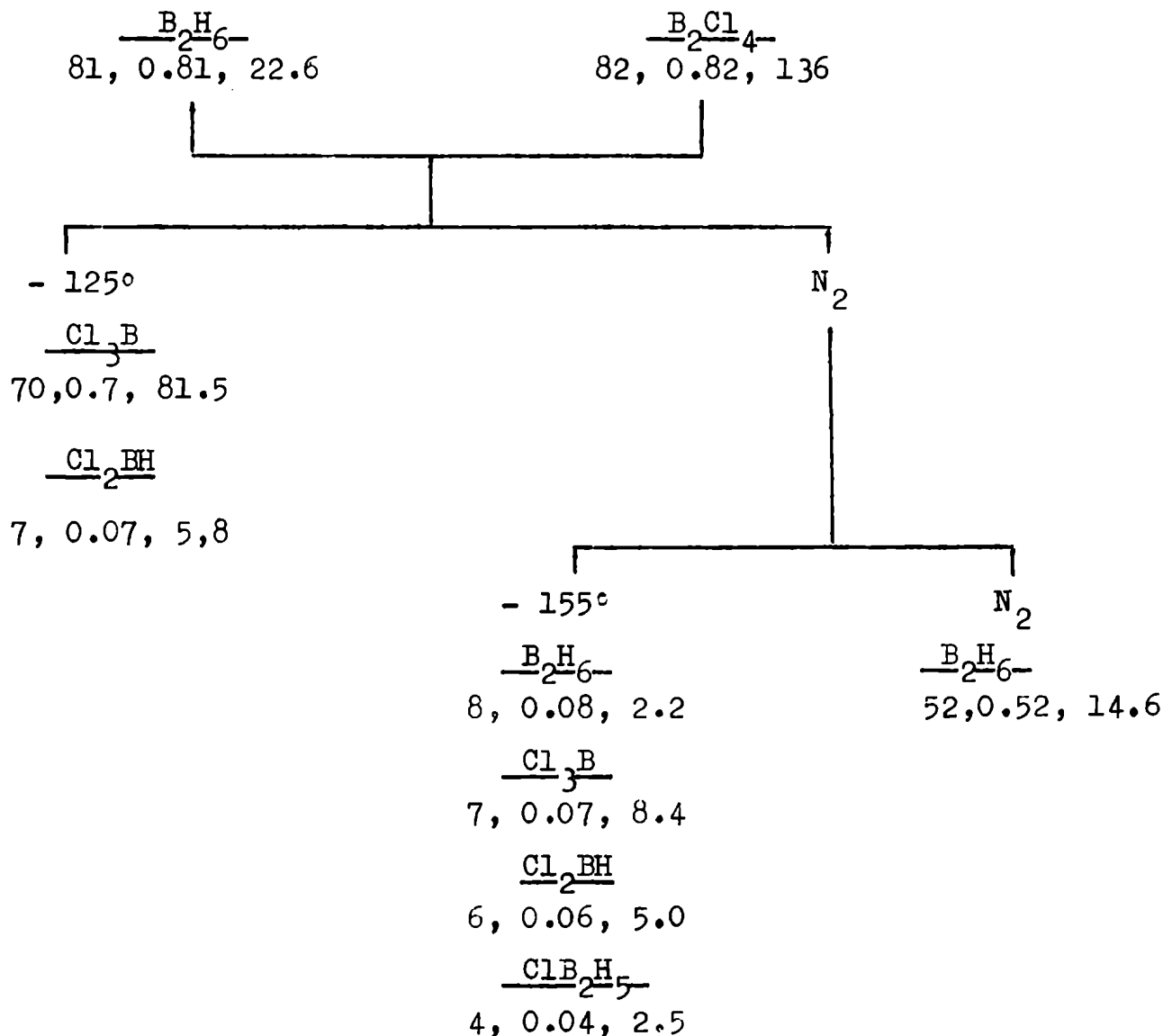
B_2H_6 : entre 1 y 10.5 mm de Hg, trabajando en 1602 cm^{-1} ; entre 30 y 90 mm de Hg se utilizó 1882 cm^{-1} .

ClB_2H_5 : entre 4 y 14 mm de Hg para 847 cm^{-1} y 1073 cm^{-1} .

Se eligieron para las calibraciones bandas que en las mezclas aparecían libres de otras contribuciones; de estas se usaban, según la presión del compuesto en la mezcla, aquella cuya absorbancia fuera menor que uno (transmitancia 10 %).

Las concentraciones de Cl_2BH se deducían por diferencia.

El esquema que sigue, resume los resultados obtenidos. Muestra las diversas etapas del fraccionamiento llevado a cabo e indica los compuestos que formaban cada una de las fracciones ; debajo de la formula de cada compuesto, y siguiendo el orden que se indica, se dan los números que corresponden a : presión en la celda en mm de Hg, milimoles y miligramos, para cada uno de ellos.



De acuerdo a estos datos, el sistema final tenía la siguiente composición:

Cl_3B	=	0.77	mmoles
B_2H_6	=	0.6	"
Cl_2BH	=	0.13	"
ClB_2H_5	=	0.04	"

Se partió de:

$$\text{B}_2\text{H}_6 = 0.81 \text{ mmoles}$$

$$\text{Cl}_4\text{B}_2 = 0.82 \text{ mmoles}$$

Los porcentajes de los compuestos hidroboraos computados respecto a B_2H_6 inicial son los que siguen:

$$\text{B}_2\text{H}_6 = 74 \%$$

$$\text{Cl}_2\text{BH} = 16 \%$$

$$\text{ClB}_2\text{H}_5 = 5 \%$$

El balance para Cl, B e H, llamando r al de los reactivos y p al de los productos, y expresado en mmoles es:

	Cl_4B_2	B_2H_6	Cl_3B	Cl_2BH	ClB_2H_5	total	Diferencia
Cl r	4x0.82	-	-	-	-	3.28	
Cl p	-	-	3x0.77	2x0.13	0.04	<u>2.61</u>	
						= 0.67	= 23.7 mg.
B r	2x0.82	2x0.81	-	-	-	3.26	
B p	-	2x0.6	0.77	0.13	2x0.04	<u>2.18</u>	
						= 1.08	= 11.4 mg.
H r	-	6x0.81	-	-	-	4.86	
H p	-	6x0.6	-	0.13	5x0.04	<u>3.93</u>	
						= 0.93	= 0.9 mg.
							<u>36.0 mg.</u>

El sólido, a temperatura ambiente, desprendió en diez días aproximadamente 4 mg de gases, Cl_2BH y Cl_3B en una relación 2/1 y pesaba 16 mg.

Este balance reveló una diferencia de 10 %, que resultó razonable, teniendo en cuenta las presiones involucradas y el método empleado para determinarlas.

La crítica de esta experiencia sugirió las siguientes precauciones:

1) Era necesario descartar la posibilidad de que la reacción observada fuera debida al Cl_3B , proveniente de la descomposición espontánea del Cl_4B_2 .

2) Los ámbitos de temperaturas utilizados para fraccionar los productos habían sido excesivamente amplios. Una reducción de los mismos permitiría obtener, desde el comienzo, una mejor separación, a lo que habría que sumar la conservación de las fracciones en N_2 líquido hasta su estudio.

Descomposición del Cl_4B_2 a 0°C .

Se analizó este aspecto para apreciar, hasta que punto, el Cl_3B obtenido en el sistema anterior, podía provenir de la descomposición del Cl_4B_2 .

Se purificó cuidadosamente Cl_4B_2 hasta obtener una muestra cuyo espectro IR no mostró concentración visible de Cl_3B , (presión de vapor a 0°C = 42.5 mm de Hg). 0.7 mmoles de Cl_4B_2 se dejaron durante 16.5 horas, en una trampa de la línea de vacío (aprox. 170 ml.) a 0°C . En esas condiciones se tenía fase líquida. Al cabo de ese tiempo la presión de vapor a 0°C era de 45.5 mm de Hg.

Transferidos los productos volátiles no se observó sólido en la trampa de reacción.

Se fraccionó el sistema resultante:

ta. ———	- 80°	———	- 120°	———	N_2
I	II	III	IV		

Fracción II : p = 36 mm de Hg

Cl_4B_2 con trazas de Cl_3B

Fracción III: p = 48 mm de Hg

Cl_4B_2 con aproximadamente 0.5 mm de Cl_3B

Fracción IV : p = 8 mm de Hg

4 mm de Cl_4B_2 y 4 mm de Cl_3B

Las presiones indicadas corresponden a los valores medidos en la celda de IR para gases, a $26^\circ \pm 0.5^\circ\text{C}$. Es decir, que de los 92 mm

de presión total, 4.5 correspondían a Cl_3B . Eso indicó una descomposición del 5 %.

Quedó así descartado que el Cl_3B que se obtenía al reaccionar Cl_4B_2 con B_2H_6 , proviniera de esta descomposición espontánea.

Sistema $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$ (0°C).

Se analizó este sistema en condiciones semejantes a las utilizadas para $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$, a fin de conocer la influencia que podría tener sobre la reacción en estudio. Se utilizó Cl_3B obtenido por doble descomposición entre F_3B y Cl_3Al , purificado como se indicó en la preparación de Cl_4B_2 .

Presión de vapor a 0°C (Cl_3B) = 478 mm de Hg. Se utilizó aproximadamente 1 mmol de cada uno de los reactivos, que se mantuvieron a 0°C durante 12 horas, al cabo de las cuales, el fraccionamiento y análisis espectrofotométrico de las fracciones reveló que no se había producido reacción apreciable.

Sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2, \text{B}_2\text{H}_6$ (0°C , 12 horas). II.

Se utilizaron en este caso condiciones parecidas a las descritas en pag. 27, variando fundamentalmente las temperaturas de fraccionamiento y el cuidado de las fracciones una vez aisladas, para evitar su descomposición. Estrictamente, se perseguía la identificación del compuesto cuya presencia había quedado revelada en la experiencia anterior.

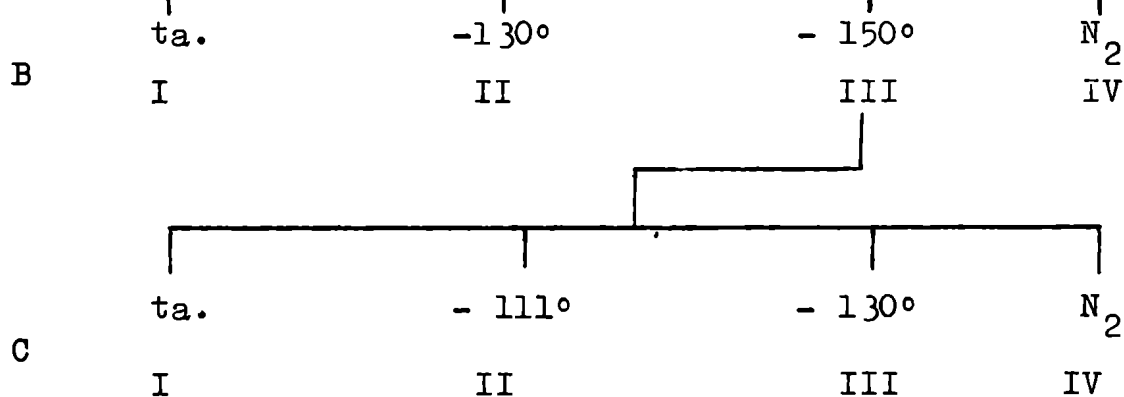
Se usó aproximadamente 1 mmol de cada uno de los reactivos en una trampa de 117 ml. La presión inicial en la celda de reacción, a 0°C , fué de 191 mm de Hg. La presión final a 0°C : 320 mm de Hg. Condensados los productos con N_2 líquido, al cabo de 12 horas, la presión de los gases no condensables fué de 1.5 mm de Hg. Transferida la porción volátil a otra trampa, quedó en la de reacción un sólido amarillo.

Los productos volátiles se fraccionaron ; se da el esquema de la operación indicando debajo de la temperatura de cada fracción, los componentes que la forman y el número que da, en mm de Hg, la presión parcial de cada uno de ellos en la celda de infrarrojo, (pag. 38).

Como se puede apreciar, A_{IV} resultó relativamente rica en el compuesto que luego se identificó como ClB_2H_5 ; el espectro IR de esta fracción mostró una banda, asignable al compuesto en cuestión, en la zona característica del puente de diborano, y otra, muy típica, alrededor de los 12μ . Al cabo de 20 minutos, el espectro IR reveló la rápida descomposición de este compuesto. Los fraccionamientos B y C estaban dirigidos a su concentración. Se obtuvo finalmente una pequeña muestra (11 mm de Hg en la celda IR) libre

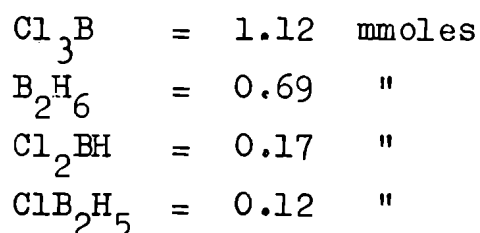
de Cl_2BH , pero que aún contenía Cl_3B y B_2H_6 , presumiblemente provenientes de su descomposición. El peso molecular medio de esta fracción resultó 48. El espectro IR de la misma permitió caracterizarlo algo mejor y dió los primeros indicios acerca de su identidad.

	ta.	-80°	- 111°	-150°	$\text{N}_2(\text{líqu.})$
A	I	II	III	IV	V
		p < 1 mm	Cl_3B	Cl_3B	B_2H_6
			62.5	52	67.0
			Cl_2BH	Cl_2BH	Cl_2BH
			3.5	11.5	2.2
				B_2H_6	
				4.0	
				ClB_2H_5	
				12.4	

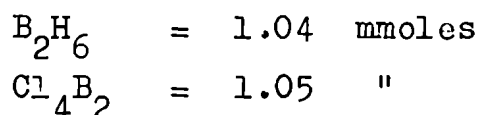


(

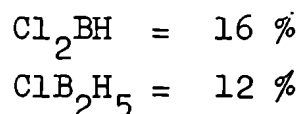
Teniendo en cuenta las presiones parciales de cada uno de los componentes (que figuran en el esquema del fraccionamiento), el volumen de la celda IR (154 ml.) y la temperatura ($20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$) la composición del sistema final es la siguiente:



Se partió de



Respecto al diborano inicial los porcentajes para los compuestos hidrohalogenados son :

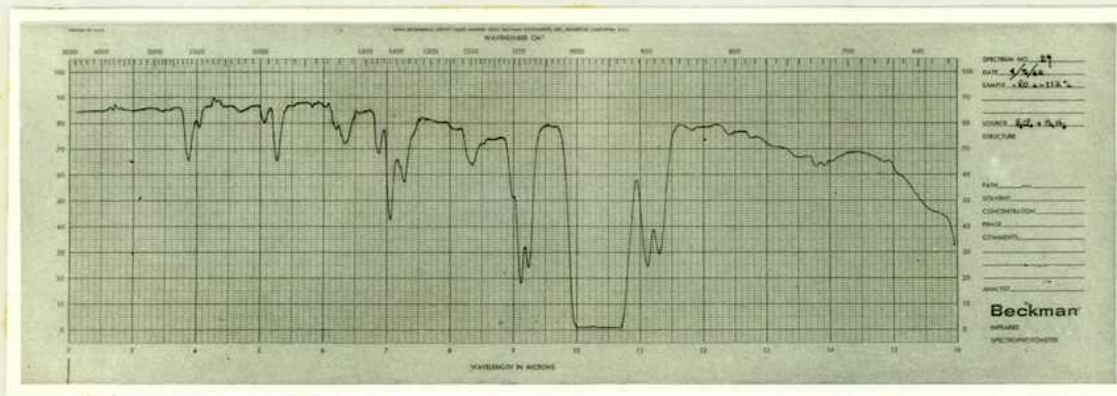


El balance para B, Cl e H expresado en mmoles y llamando r al de los reactivos y p al de los productos es:

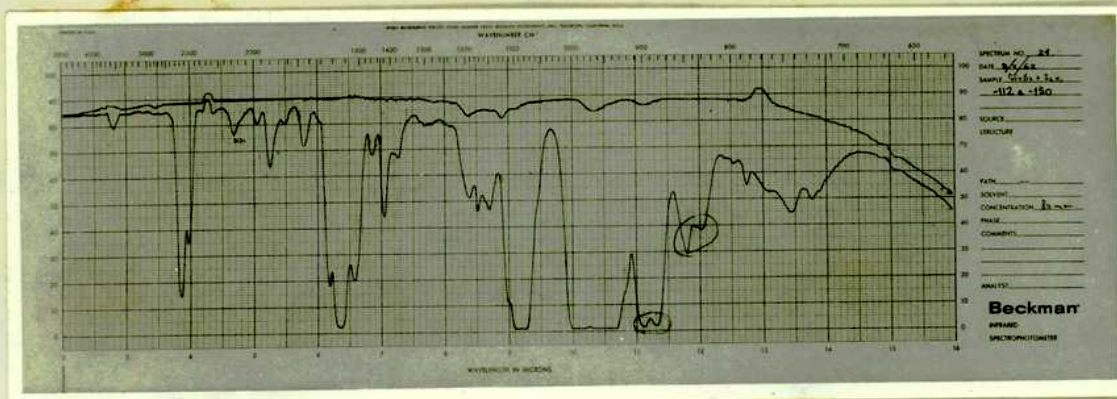
		Cl_4B_2	B_2H_6	Cl_3B	Cl_2BH	ClB_2H_5	total	Δ
Cl	r	4×1.05	-	-	-	-	4.20	
	p	-	-	3×1.12	2×0.17	0.12	<u>3.82</u>	= 0.38
B	r	2×1.05	2×1.04	-	-	-	4.18	
	p	-	2×0.69	1.12	0.17	2×0.12	<u>2.91</u>	= 1.27
H	r	-	6×1.04	-	-	-	6.24	
	p	-	6×0.69	-	0.17	5×0.12	<u>4.91</u>	= 1.33

En la trampa de reacción quedó 50 mg. de un sólido amarillo conteniendo B, H y Cl. Este fué intensamente evacuado a temperatura ambiente; al cabo de 5 días se determinó la presencia de una fase gaseosa en equilibrio con el sólido. Condensando con N_2 (líq.) quedó una presión residual de 3 mm de Hg en un recinto de 168 ml. Se atribuyó a H_2 . La porción condensable ejerció, a temperatura ambiente, una presión de 8 mm de Hg en una trampa de 117 ml. El espectro infrarrojo de la misma reveló la presencia de Cl_3B , Cl_2BH y B_2H_6 . La formación de tales compuestos puede dar un primer indicio para la determinación de la naturaleza de este sólido. Sólidos, posiblemente similares, provenientes de la descomposición del Cl_4B_2 están recibiendo en este momento intensa atención. Mientras se estaba redactando este trabajo, se publicaron dos artículos muy importantes a este respecto, (45,46).

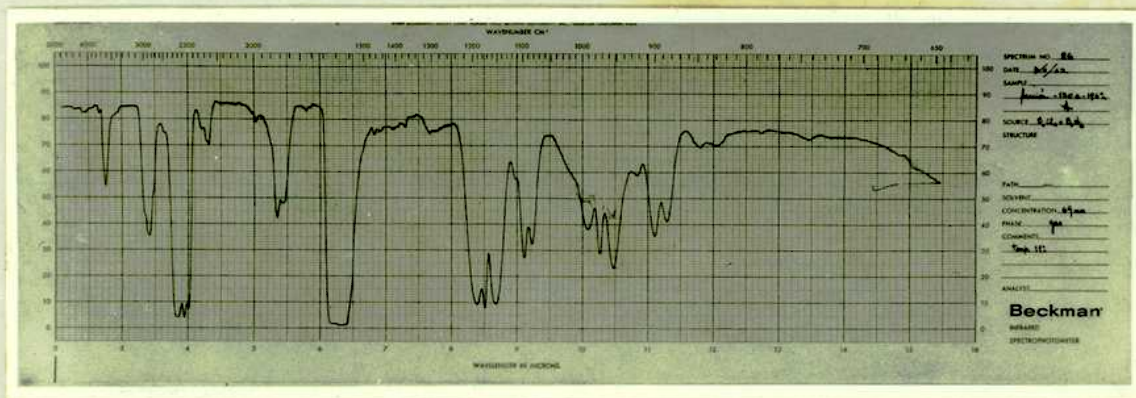
Para ilustrar el curso de una experiencia como la descripta, se dan las fotografías de los espectros obtenidos de las fracciones de la operación A y el obtenido de la C_{IV} , resultante de los dos fraccionamientos subsiguientes.



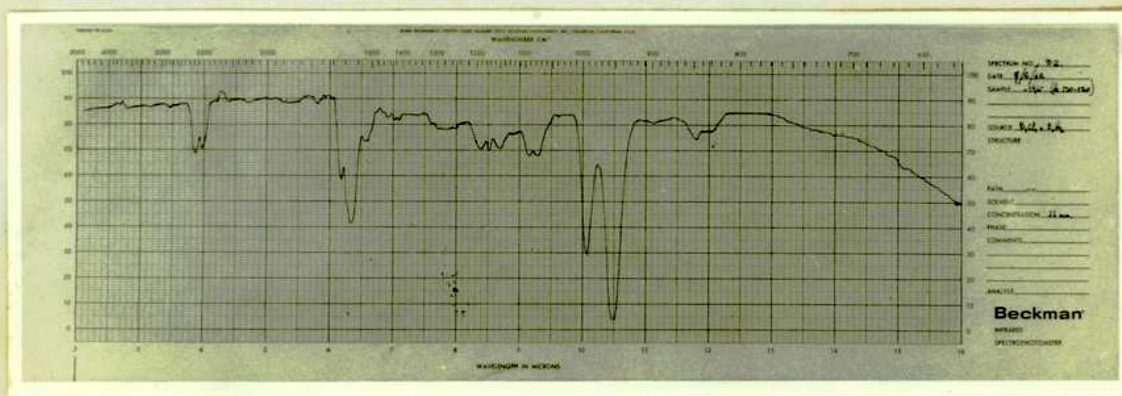
Espectro IR de A_{III} , 66 mm.



Espectro IR de A_{IV}, 80 mm.



Espectro IR de A_V, 69 mm.



Espectro IR de C_{IV}, 11 mm.

Aislamiento y caracterización de monoclorodiborano.

El estudio de los productos de la reacción en cuestión indicó la presencia de un compuesto del que se conocían algunas bandas de absorción en el infrarrojo, el ámbito aproximado en que quedaba retenido en el fraccionamiento y su poca estabilidad al separarlo del sistema en equilibrio.

Los restos de las experiencias realizadas se acumulaban en un balón. Eran fundamentalmente Cl_3B y B_2H_6 , pues los compuestos inestables se descomponían en forma considerable, mientras se estudiaban. Analizados esos residuos, mostraron un sistema parecido al obtenido como resultado de la reacción entre Cl_4B_2 y B_2H_6 . Se utilizaron estos restos como materia prima para el aislamiento.

Se hicieron dos series de purificaciones. En ambas se hacían dos fraccionamientos previos entre -145° y -125°C , y luego se ajustaba la temperatura sucesivamente por ambos extremos, hasta llevar a -150° y -130°C .

En la primera serie de fraccionamientos, al cabo de cinco de ellos, se obtuvieron 6.4 mg. de un compuesto que ejerció una presión de 4.03 mm de Hg, a una temperatura de $23,6^\circ\text{C}$, en un volumen de 421 cm^3 . Su peso molecular resultó 69.8. El espectro infrarrojo obtenido al finalizar esta determinación mostró aún la presencia de Cl_3B ; esto indicó que el peso molecular del compuesto debía ser aún menor. Por condensación de esa misma fracción y expansión a la celda de gases, sin esperar que se produjera equilibrio, se obtuvo un espectro del compuesto sin trazas de Cl_3B ; se consideró que correspondía a un grado muy apreciable de pureza.

Ese procedimiento de purificación fué empleado, posterior-

mente, en forma habitual. Al impedir que se alcance equilibrio, la pequeña cantidad de impureza pesada queda retenida en el dedo frío, desde el cual se expande. Si bien es necesario perder la porción del sistema que lo ocupa, como la relación de ese volumen respecto al de la celda en que se recoge el compuesto puro es muy pequeña, esa pérdida no es significativa. En la segunda parte de este aislamiento, destinada a obtener una masa mayor de compuesto, se concentraron, por separado, varias porciones ricas en el mismo. Reunidas estas, se las purificó 10 veces según el siguiente esquema :

ta.	—	- 130°	—	- 155°	—	N ₂ (líq.)
I		II		III		IV

En la última operación la temperatura de la trampa III se llevó a - 150°C a fin de eliminar las últimas trazas de diborano. Cada fraccionamiento se prolongó por 40 minutos.

Finalmente se obtuvo alrededor de 20 mg. del compuesto en cuestión que se expandió simultáneamente, a la celda de gases y al balón de pesos moleculares.

Esto ofrecía la ventaja de permitir la verificación de la pureza de la muestra contenida en el balón, al comenzar la experiencia. La descomposición producida mientras se pesaba, no afectaba los resultados. Se encontró que 11.7 ug. ejercieron una presión de 7.7 mm de Hg. a 18°C. Se calculó un peso molecular = 65.4. El espectro obtenido con la muestra recogida en la celda mostró trazas de Cl₃B.

El valor obtenido para el peso molecular, y la comparación

con los espectros de derivados monosustituídos de diborano (diborano monodeuterado (47), monometil- (22), y monoetildiborano (23)), permite afirmar que se trata de monoclorodiborano (ClB_2H_5). Para este compuesto el peso molecular teórico es 62.2. La diferencia con el observado : 5 %, lo cual representa un error razonable, teniendo en cuenta las masas y presiones medidas.

Presiones de vapor

Se hicieron determinaciones de presión de vapor entre -110° y -80°C . Algunos de los valores obtenidos se dan en la tabla siguiente:

Tabla

Temperatura $^\circ\text{C}$	Presión (mm de Hg)
- 111.8	24.3
- 104.9	33.1
- 94.9	44.2
- 89.8	49.4
- 84.4	55.8
- 79.5	61.5

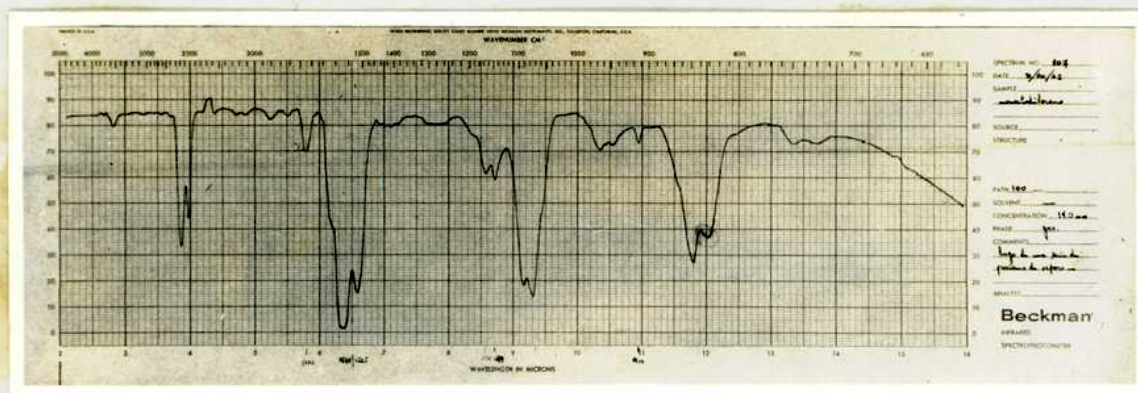
Comparando el dato de la literatura (28), (18 mm para -78°C) con el correspondiente valor obtenido en estas experiencias, se encuentra que este último es más elevado.

Las determinaciones de este trabajo pueden estar afectadas, en especial a medida que aumenta la temperatura, por la descomposición que sufre el ClB_2H_5 . De todos modos, la extrapolación permite suponer que a -130°C tendrá una presión de vapor de 1 mm.

Extrapolando, en cambio, el dato de la literatura (en $\log. p = f(1/T)$) y asignándole una pendiente intermedia entre Cl_3B y B_2H_6 , resulta que tendría esa presión a $-115^\circ C$. Se concluye, que la extrapolación realizada con las determinaciones obtenidas en este trabajo, da un valor más acorde con el ámbito en que se retiene el ClB_2H_5 (pasa por un baño a $-130^\circ C$ y queda retenido por otro a $-150^\circ C$.), por lo que se les asigna cierta validez aún teniendo en cuenta la salvedad acerca de su descomposición.

Espectro infrarrojo de monoclorodiborano.

Los espectros de monoclorodiborano se obtuvieron a temperatura ambiente, con presiones entre 3 y 15 mm de Hg. La fotografía reproduce uno de ellos.



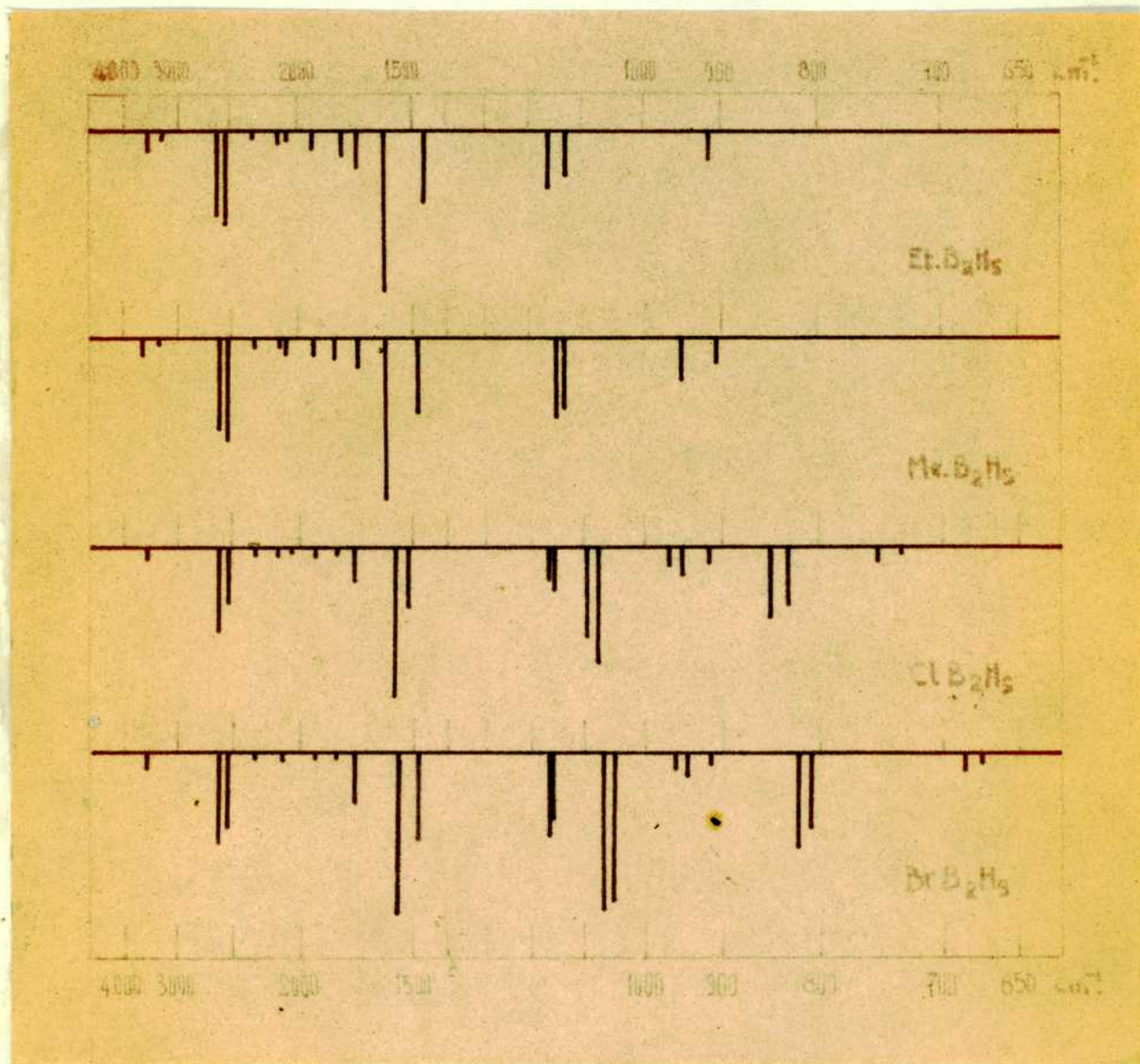
Espectro IR de monoclorodiborano, 14 mm.

En la Tabla que figura en la pag. 49 se dan las frecuencias de las bandas de absorción en el IR de ClB_2H_5 , junto a las correspondientes a monometil- y monoetildiborano.

Estas últimas fueron tomadas de un trabajo de Lehmann, Wilson y Shapiro (22,23), en el que indican el interés que presentaría contar con los espectros de los derivados halogenados, a fin de confirmar las asignaciones correspondientes a los alquil diboranos. La comparación de los espectros de los tres compuestos mencionados

pone de manifiesto una evidente correlación para las bandas correspondientes al resto $-B_2H_5$.

Entre 3500 y 1500 cm^{-1} la correlación no ofrece dificultad.



Correlación de frecuencias para algunos derivados monosustituídos de diborano.

Entre 1200 y 1000 cm^{-1} aparecen en ClB_2H_5 cuatro bandas de absorción. Los derivados alquilados presentan en esa zona dos absorciones atribuidas a deformación BH_2 . Teniendo en cuenta las intensidades relativas y los desplazamientos observados, 1170 y 1149 cm^{-1} se asignan a esas vibraciones.

1092 y 1073 cm^{-1} se hacen corresponder a estiramientos B-Cl, dentro de la zona característica para otros derivados clorados de boro (24). La intensidad que muestran estas bandas concuerdan con la gran absorción asociada a esas vibraciones.

Empleando el mismo criterio se asignaron las bandas entre 1000 y 800 cm^{-1} .

La comparación posterior del espectro de ClB_2H_5 con el de monobromodiborano (25) dió especial apoyo a estas asignaciones. Efectivamente, las frecuencias correspondientes a $-\text{B}_2\text{H}_5$ muestran pequeñas diferencias; en cambio las correspondientes a B-X las presenta en la medida que es de esperar para la sustitución de Cl por Br.

Bandas de Absorción en el IR para derivados no-sustituídos de diborano.*

ν_C ClB ₂ H ₅	ν_B BrB ₂ H ₅	ν_M MeB ₂ H ₅	ν_E EtB ₂ H ₅	Asignaciones
3580	3565	3623	3636	-B ₂ H ₅
-	-	3333	3271	comb. -B ₂ H ₅
2609	2615	2571	2597	estiramiento asim. BH ₂
2529	2530	2513	2519	estiramiento sim. BH ₂
2300	2315	2299	2315	-B ₂ H ₅
2132	2114	2110	2114	vibr. BH' sim. en fase
2035	-	2062	2049	-B ₂ H ₅
1915	1906	1919	1923	vibr. BH' sim. fuera de fase
1825	1822	1815	1767	vibr. BH' asim. fuera de fase
1733	1733	1710	1701	comb. -B ₂ H ₅
1578	~1565	1592	1593	vibr. BH' asim. en fase
1525	~1490	1481	1466	-B ₂ H ₅
1170	1163	1143	1156	deform. BH ₂
1149	1150	1130	1124	deform. ang. BH en el plano.
1092	~1066	-	-	B-X
1073	~1051	-	-	B-X
966	956	946	913	'wagging' de BH ₂
948	942	-	-	
913	907	901	913	
847	818			B-X
831	807			B-X
~748	683			
~730	668			

* Para MeB₂H₅ y EtB₂H₅ se dan solo las frecuencias correspondientes al resto -B₂H₅ (22,23).

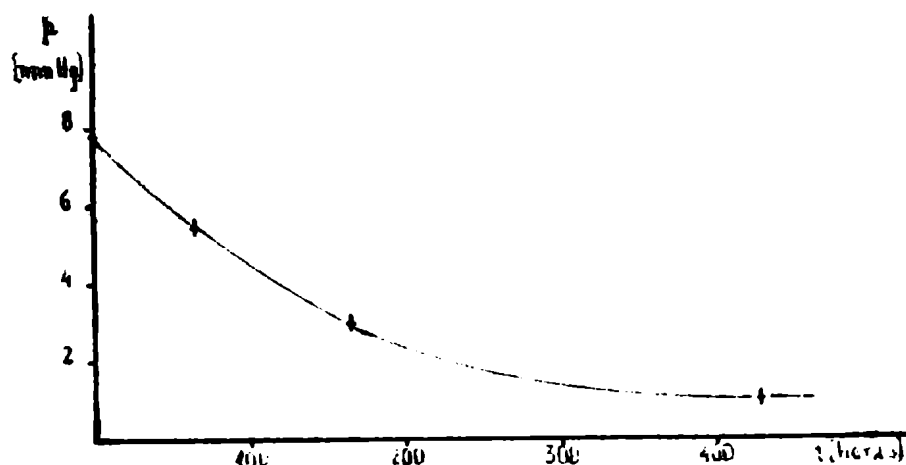
Descomposición de monoclorodiborano.

ClB_2H_5 se descompone a temperatura ambiente, dando Cl_3B y B_2H_6 . Se determinó, además, la formación de pequeñas cantidades de dicloroborano, lo que será útil tener en cuenta, al pretender aclarar el probable mecanismo de esa desproporción.

Para determinar el grado de descomposición en función del tiempo, se tomaron sucesivos espectros infrarrojos de una muestra inicialmente pura. Se determinó la concentración de ClB_2H_5 en los sistemas formados, en base a la calibración previa obtenida con muestras de compuesto puro, a distintas presiones.

Se utilizó la banda de 830 cm^{-1} , la cual, dada la presencia de los productos mencionados de la desproporción, es la única que aparece libre de otras contribuciones, si bien no es la más sensible a la variación de presión.

T (horas)	p (mm de Hg)
0	7.8
65	5.5
165	3
429	1



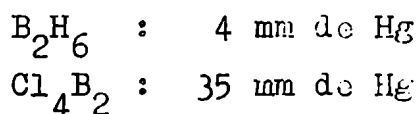
Descomposición de monoclorodiborano.

Estudio espectrofotométrico del sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ en celda termo para gases.

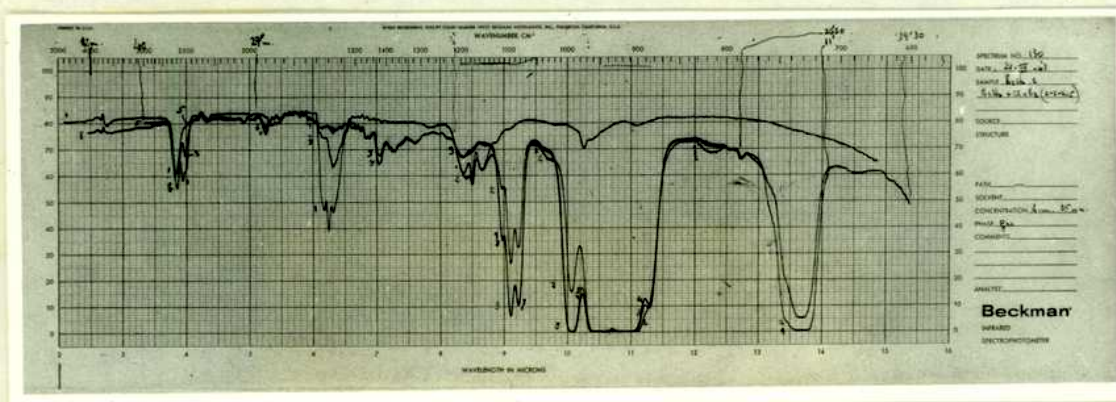
La interrupción de la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ a 0°C , al cabo de 2 hrs. 30 min., resultó en la obtención de un sistema distinto al observado en las experiencias antes descritas.

No se pudo determinar la formación de ClB_2H_5 ; realizado un fraccionamiento como los ya indicados, se observó en la fracción recogida en la trampa a -150°C , la presencia de un compuesto no caracterizado anteriormente. El espectro IR de esta fracción mostró bandas en la zona correspondiente al puente de diborano. Los intentos de aislamiento fracasaron, pues rápidamente se descomponía. De todos modos, fué el primer indicio de formación de compuestos intermedarios en esa reacción. Esta comprobación impulsó a utilizar una técnica que permitiera estudiar el curso de la reacción, desde el comienzo de la misma. Así se hizo, llevando a cabo las reacciones en la celda de IR para gases y obteniendo espectros de los sistemas, en forma continuada, desde su iniciación.

Los primeros ensayos se realizaron a temperatura ambiente. En esas condiciones, la reacción es demasiado rápida como para poder seguir con cuidado las etapas de la misma. Sin embargo, una de esas experiencias resultó muy fructífera. En ese caso se trabajó con las siguientes presiones de reactivos, en la celda para gases:



Se obtuvo en sucesivos barridos espectros como el que se reproduce en la figura.



⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮
⋮	⋮	⋮	⋮
13	4	3	3
31	3	4	1
	1		2

Espectros IR obtenidos durante la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$
(1 : 1 ; t.amb.)

Los números señalan los distintos barridos. El orden en que están colocados es el de las trazas obtenidas para cada uno de ellos y para la frecuencia en que están ubicados. En este caso el 1 corresponde a B_2H_6 puro (4 mm).

A los 5 minutos de iniciada la reacción se comenzó a tomar un espectro del sistema, barriendo desde 1200 cm^{-1} . Se observó entonces la formación de Cl_2BH (bandas entre 1070 y 1110 cm^{-1}), Cl_3B (995 cm^{-1}) y ausencia de ClB_2H_5 (850 cm^{-1}).

A los 12 minutos se inició otro barrido, 3, observándose como hechos sobresalientes : aumento de Cl_2BH , Cl_3B y fuerte disminución

de B_2H_6 , acompañada por la aparición de un doblete en la zona de B-H terminal ($2500 - 2700 \text{ cm}^{-1}$) y de una banda en la zona típica del puente de diborano y sus derivados (1600 cm^{-1}). Mientras tanto persistía Cl_4B_2 en apreciable cantidad.

El barrido 4, iniciado a los 27 minutos, mostró desaparición total de B_2H_6 y del compuesto que había dado las bandas señaladas en la etapa anterior. El doblete había sido reemplazado por un singulete de menor intensidad (correspondiente a Cl_2BH) y había desaparecido la absorción en la zona del puente.

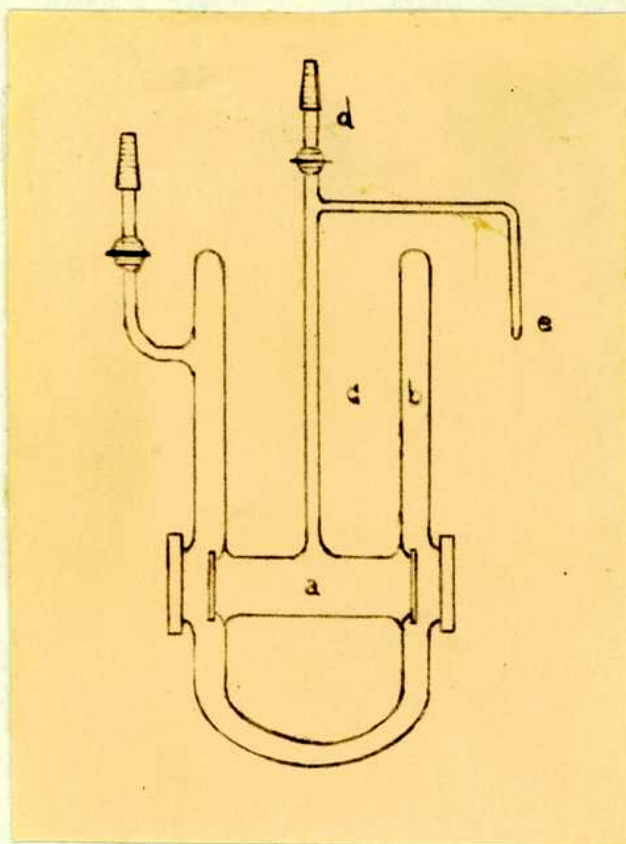
Si bien la experiencia había sido demasiado rápida como para seguir su curso, se sumó a las pruebas que se estaban acumulando acerca de la formación de intermediarios.

Los ensayos que se describen a continuación se llevaron a cabo a $0^\circ C$ con el objeto de limitar la velocidad de reacción. La descripción se hace con cierto detalle, pues se cree que la introducción de una técnica tal, de baja temperatura y en el infrarrojo, puede ser muy útil para el estudio de reacciones con compuestos volátiles poco estables.

Se utilizó a este fin, una celda termo para infrarrojo ; su diseño imita el de una de cuarzo para ultravioleta. Con posterioridad a su construcción se describió una, de características semejantes (48).

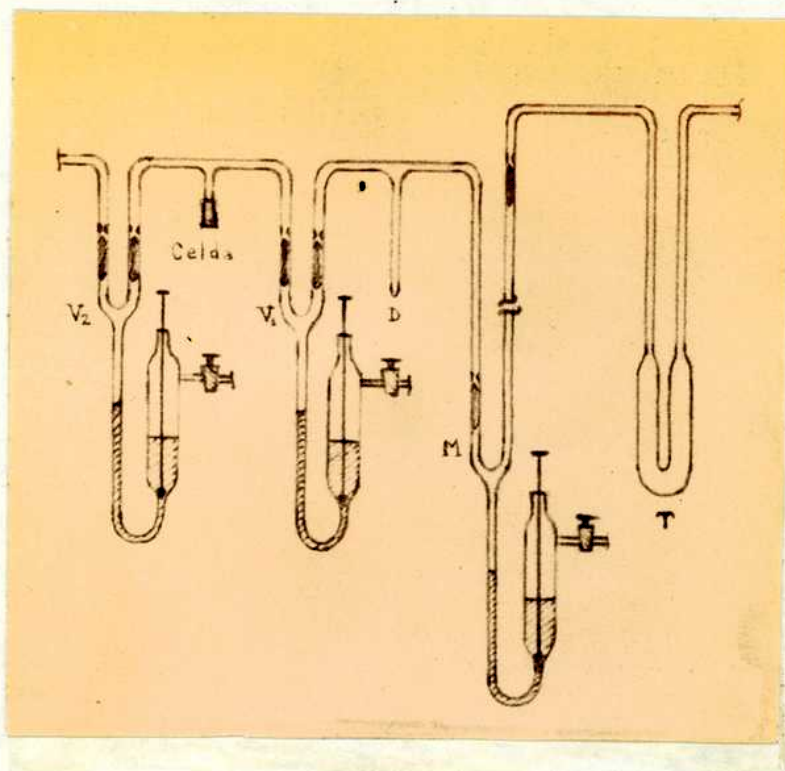
La celda utilizada en este trabajo consta de un tubo a de 65 mm de largo, soldado a la pared interior de un vaso Dewar ; ambas paredes del vaso tienen orificios, que enfrentan al tubo mencionado y que se cierran con ventanas de cloruro de sodio. El espacio b está evacuado ; el recinto c contiene el baño re-

frigerante ; por d se carga la celda y e es el dedo frío de la misma. Estos dos últimos tubos se llevaron a su mínima longitud y diámetro, para reducir en lo posible el volumen no sumergido, en el baño a temperatura constante.



Celda térmica IR para gases.

Las ventanas interiores se fijaron con cera Halocarbon y las exteriores con Apiezon N. La disposición descripta evita la condensación de humedad atmosférica sobre las ventanas interiores frías; la aislación térmica hace que las exteriores estén a temperatura ambiente. La celda se conecta a la línea de vacío en la forma que muestra la figura.



Se comunica con un pequeño dedo frío (D) a través de válvula a mercurio (V_1) y éste a su vez, con una trampa (T) de la línea, por medio de una válvula que actúa, dado su diseño especial, como manómetro diferencial (M).

Cl_4B_2 y B_2H_6 fueron cuidadosamente purificados en la línea de vacío, antes de cada experiencia, tal como ya se describiera; con el agregado que de la fracción considerada pura, se utilizaba una pequeña porción, la más pesada y la más volátil, respectivamente.

Se tomaron especiales precauciones para la transferencia de reactivos a la celda, a fin de evitar su descomposición y contar

así con un sistema inicial conocido.

Se dejaba expandir el reactivo condensado en el dedo (D), estando el manómetro M cerrado y abiertas la válvula V_1 y la llave de la celda. Cuando se alcanzaba la presión deseada, se cerraba la llave de la celda ; el exceso se volvía al reservorio correspondiente.

Se obtenía un espectro IR del contenido en la celda, a fin de verificar su pureza ; luego, se lo transfería a una trampa de la línea donde se conservaba a -196°C . Se procedía de igual forma con el otro reactivo, con la diferencia que una vez obtenido su espectro se lo condensaba en el dedo frío de la celda y sobre este se recogía el que ya se había espectrado. En esta operación siempre se utilizó en primer término B_2H_6 y luego Cl_4B_2 , a fin de evitar, que el más inestable de ellos sufriera dos transferencias. Para obtener los espectros era necesario separar la celda de la línea, quedando la porción comprendida entre las válvulas V_1 y V_2 en contacto con aire. A pesar de que se evacuaba intensamente antes de cada pasaje, persistía el efecto producido por la humedad retenida en el vidrio. Para obviar esto, se introdujo el uso de un "lavado" de la zona con pequeña cantidad de Cl_3B gaseoso. El agua adsorbida se consumía en la hidrólisis de ese Cl_3B ; se formaba B_2O_3 y ClH ; el primero inerte, el segundo fácilmente evacuable.

Teniendo los dos reactivos condensados con $\text{N}_2(\text{líqu.})$ en el dedo de la celda, se llevaba ésta al espectrómetro ; se cargaba el recipiente térmico con hielo y agua; se permitía entonces la expansión del condensado retirando el baño de $\text{N}_2(\text{líqu.})$; se iniciaba el barrido del espectro cuando aparentemente se había completado la expansión. Se controlaba el tiempo al iniciarse cada barrido y se conocía además

la velocidad de los mismos para cada zona del espectro.

En este grupo de experiencias se trabajó variando las concentraciones relativas de reactivos. Se logró así, acentuar la formación de ciertos productos en detrimento de otros, aclarando sus relaciones; además, cuando se tenía un reactivo en pequeña concentración, desaparecía rápidamente, liberando sus zonas de absorción en el espectro.

Las relaciones utilizadas fueron las siguientes:

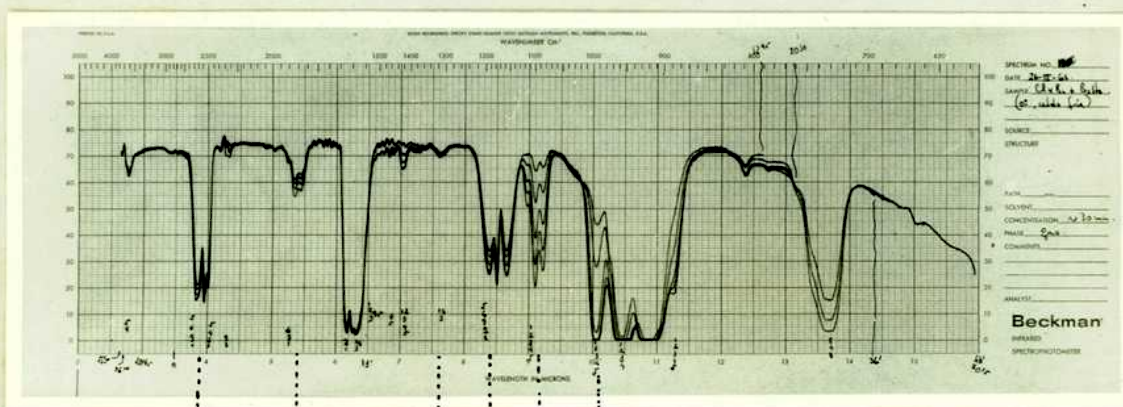
- a) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 1 : 1$
- b) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 5 : 10$
- c) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 3 : 10$
- d) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 10 : 1$

La presión total en la celda osciló entre 30 y 40 mm de Hg, en los diversos ensayos.

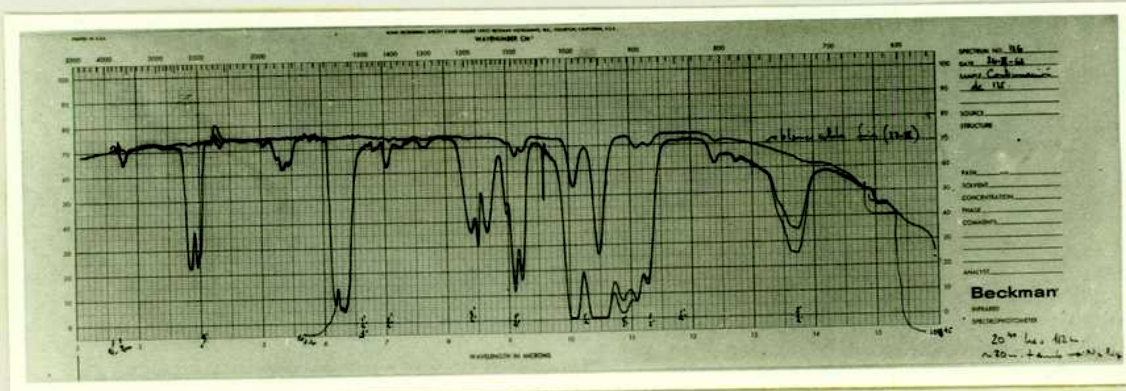
- a) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 1 : 1$.

A los pocos minutos de iniciada la reacción (9 min.) se observó la presencia de Cl_2BH (bandas entre 1070 y 1110 cm^{-1}), y de una banda entre 1300 y 1320 cm^{-1} , (7 min.), no asignable a ningún compuesto conocido y que caracterizará en ésta y las subsiguientes experiencias, a un compuesto que se designa A.

En los sucesivos barridos se advirtió el rápido aumento en la concentración de Cl_2BH y Cl_3B (995 cm^{-1}), muy lento de A y disminución gradual de B_2H_6 (bandas entre 1150 y 1190 cm^{-1}) y Cl_4B_2 (730 cm^{-1}).



5	5	1,2	5	1	1
4	4	3	4	2	2
3	3		3	3	3
1	1		2	4	4,5
:	:		1	5	

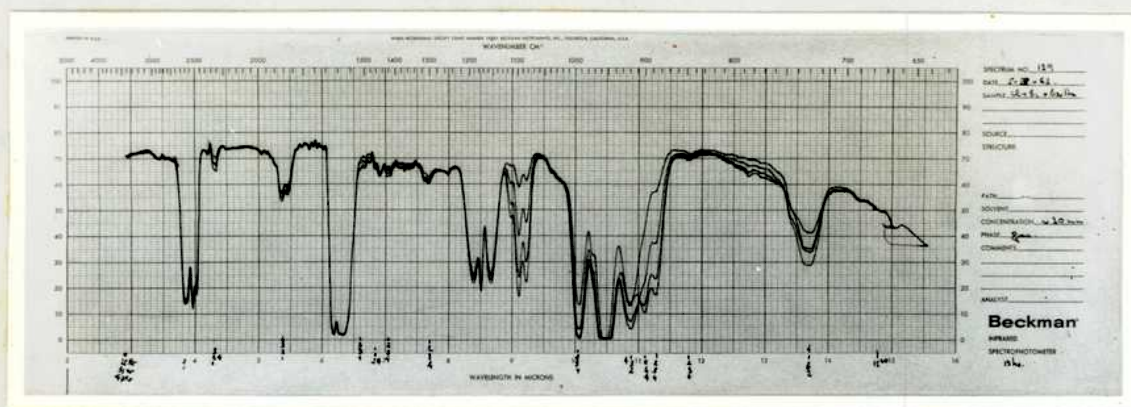


2	1	2	1	1
1	2	1	2	2

Espectros IR obtenidos durante la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$
 (1 : 1 ; 0°C).

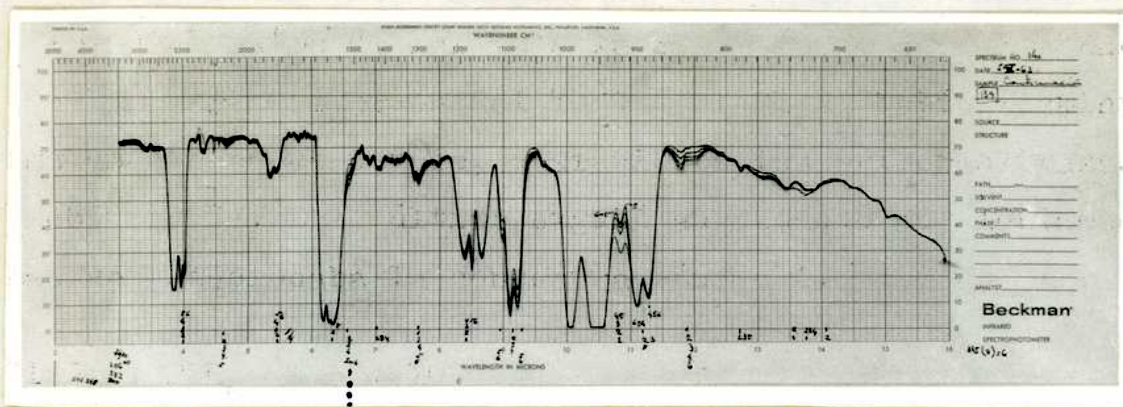
A los 90 minutos de iniciada la reacción, cuando la concentración de Cl_2BH era del orden del 10 % y el Cl_4B_2 había disminuido aproximadamente en un tercio, aparecieron las primeras trazas de ClB_2H_5 (850 cm^{-1}). Este último siguió aumentando muy lentamente mientras se estacionaba la concentración de A.

b) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 5 : 10$.



1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4

Espectros IR obtenidos durante la primera hora de la reacción
 $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$ (5 : 10; 0°C).



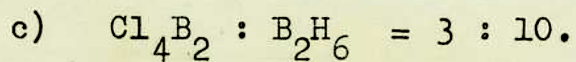
56	1	1	1
4	2	2	2
3	3	3	3
2	4	4	4
1	56	5	5
		6	6

Espectro IR obtenido durante la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$, entre 80 y 320 minutos, (5 :10; 0°C).

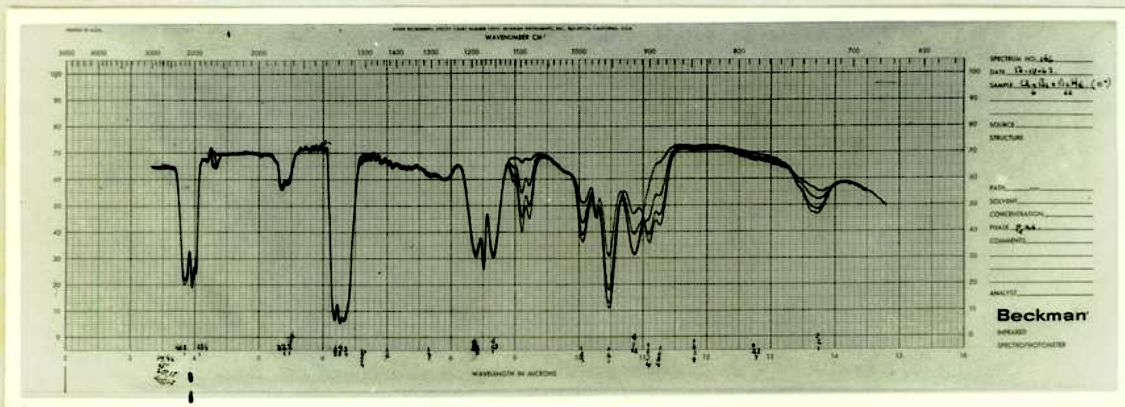
Se observó aproximadamente igual comportamiento que en el caso anterior con la diferencia que la formación de ClB_2H_5 fué evidente desde el primer barrido. Su concentración se fué acentuando en forma pronunciada. Respecto a A, aumentó en forma más marcada que en la experiencia anterior y paralelamente a ClB_2H_5 .

A los 105 minutos de iniciada la reacción, prácticamente no quedaba Cl_4B_2 y la reacción se tornó muy lenta.

Es de señalar que en los primeros minutos aparentemente crecía la concentración de uno de los reactivos, Cl_4B_2 . La mayor volatilidad de B_2H_6 hace que éste se expanda rápidamente, dificultando la posterior difusión de Cl_4B_2 , desde el dedo frío. Esto exige que transcurran unos minutos hasta alcanzarse la concentración de equilibrio.



Espectros IR obtenidos durante la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$
(3 : 10; 0°C).



2,3,4	1	1
1	2	2
	3	3
	4	4

i) En la primera hora.



1	1
2	2,3
3	

ii) Entre 60 y 105 minutos.

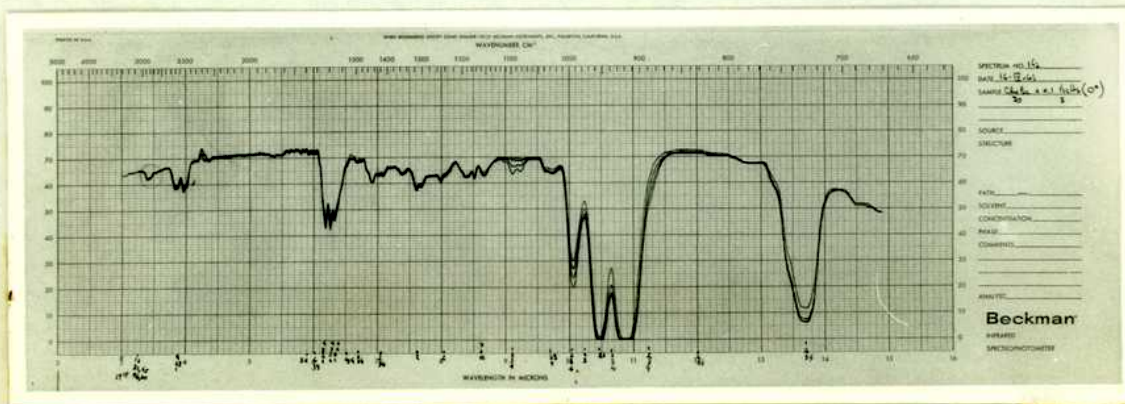
Se utilizaron 6 mm de Cl_4B_2 y 22 mm de B_2H_6 medidos en la celda para gases.

En estas condiciones la reacción procedió muy lentamente con formación de Cl_2BH . pequeña cantidad de ClB_2H_5 y trazas de A. Al cabo de 2 horas, prácticamente se había completado.

d) $\text{Cl}_4\text{B}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 10 : 1$.

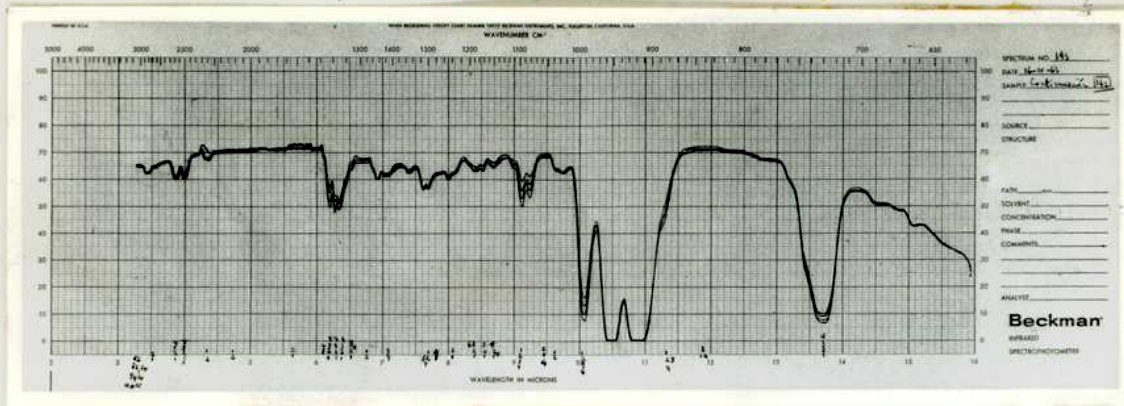
Se midieron en la celda de gases 30 mm de Cl_4B_2 y 3 mm de B_2H_6 . Se observó en el primer barrido la presencia de A, en concentración relativamente apreciable, ausencia de Cl_2BH y ClB_2H_5 . En los barridos posteriores, lento aumento de Cl_2BH y muy leve de A. Persistió la ausencia de ClB_2H_5 y la lenta desaparición de Cl_4B_2 .

Espectros IR obtenidos durante la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$
(10 : 1; 0°C).



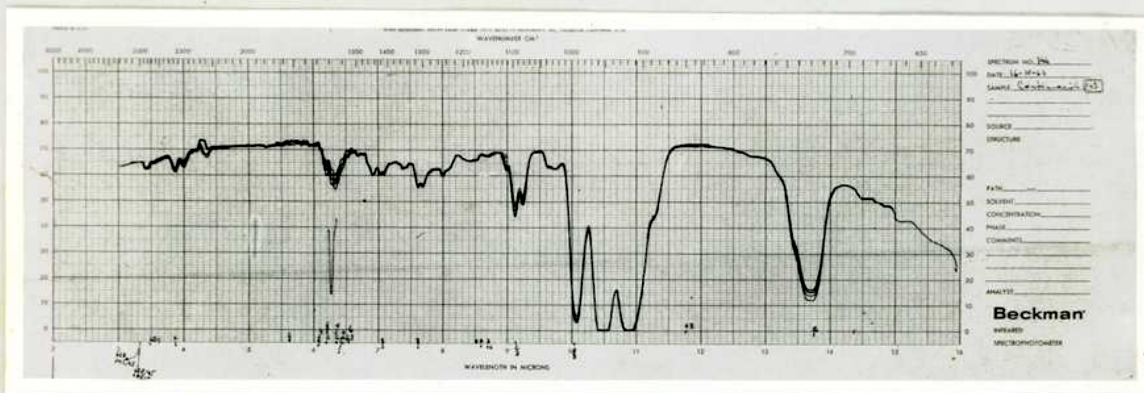
4	4	1	1
2,3	3	2,3,4	2
1	2	-	3
	1		4

i) En la primera hora.



4	4	1
3	5	2,3
2	2	4
1	1	

ii) Entre 60 y 120 minutos.



	4	1
2	3	2
1	2	3
	1	4

iii) Entre 125 y 190 minutos.

El hecho más significativo de esta experiencia se observó en la zona del puente de diborano, a medida que éste iba desapareciendo. En esas circunstancias se pudo advertir la presencia de bandas que no eran las típicas de diborano; se atribuyeron a un compuesto designado B.

En los sucesivos barridos se advirtió la disminución de las intensidades de absorción en esa zona ; esas absorciones resulta-

ban de la suma de las propias de B_2H_6 y del compuesto B. En el último barrido, prácticamente en ausencia de B_2H_6 , quedó claramente delineada la forma de un grupo de bandas, no asignables a ningún compuesto conocido.

Paralelamente, se observaron modificaciones en la forma de las bandas de B-H terminal, al disminuir la concentración de diborano. En 2600 cm^{-1} la intensidad de absorción permanecía aproximadamente constante, porque si bien disminuía B_2H_6 , aumentaba Cl_2BH . A las 2 hrs. 30 minutos de iniciada la reacción, ya sin presencia de B_2H_6 y con aumento muy leve de Cl_2BH , el doblete de esta zona mostró una disminución paralela a la de las bandas en 1550 cm^{-1} , indicando que ambos grupos pertenecían al mismo compuesto.

Conclusiones.

Los hechos significativos de este grupo de experiencias (celda para gases, $0^\circ C$) son los siguientes:

Ausencia de ClB_2H_5 en presencia de exceso de Cl_4B_2 ; con defecto de este reactivo, escasa formación de derivados clorados con evidente preponderancia de Cl_2BH . Presencia en el espectro infrarrojo de dos grupos de bandas, no asignables a ningún compuesto conocido. En la discusión de resultados se da una extensa argumentación, a favor de atribuir esas bandas a $ClBH_2$ y $Cl_2B_2H_4$.

Consideradas así, el estudio de estas experiencias permite agregar las siguientes observaciones:

Con exceso de B_2H_6 , el par $ClBH_2 - ClB_2H_5$ se desplaza hacia la formación del segundo de ellos.

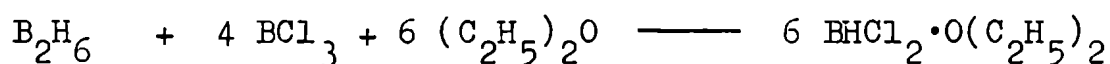
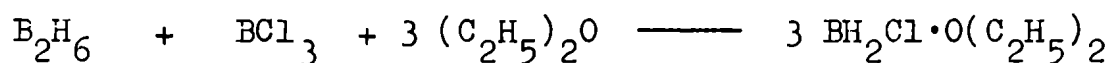
En presencia de exceso de Cl_4B_2 , escasa formación de $ClBH_2$.

No es posible seguir el curso del par $\text{Cl}_2\text{BH} - \text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$, en función de las concentraciones de reactivos, puesto que la presencia de $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$ solo queda revelada en el espectro IR en ausencia, prácticamente, de B_2H_6 ; por lo tanto, no se puede partir de exceso de este.

En los casos en que se advirtió la formación de $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$, se manifestó como un compuesto inestable, cuya disminución de concentración iba acompañada por el aumento paralelo de Cl_2BH .

Estudio espectrofotométrico de la reacción $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$ en celda para gases.

Schlesinger y Burg (26) y posteriormente Stock (27) estudiaron esta reacción, a temperatura ambiente, usando o no, Hg finamente dividido como catalizador, con diversas relaciones en las concentraciones de reactivos; encontraron como único producto de la misma ClB_2H_5 . Posteriormente, Brown y Tierney (49) revisaron este sistema y no encontraron cambio significativo en el mismo al cabo de 24 horas. Determinaron en cambio, que realizando la reacción en presencia de éteres apropiados, podían aislar los derivados etereos de ClBH_2 o Cl_2BH , de acuerdo a la relación que usaran de reactivos*. Indican las siguientes ecuaciones en presencia de éter etílico:



No pueden asegurar la segunda de estas ecuaciones, ya que con el análisis que llevan a cabo, no descartan la siguiente:



Los primeros ensayos realizados en el presente trabajo, mostraron a Cl_2BH como principal producto de la reacción entre Cl_3B y B_2H_6 , en ausencia de solventes†. Una experiencia con cantidades equimolares de reactivos, en un volumen de aproximadamente 150 ml. y con presión total de 60 mm de Hg, mostró al cabo de 4

* Mencionado también por Onak, Landesman y Shapiro (50).

† Su formación fue indicada también para la reacción $\text{Cl}_3\text{B} - \text{H}_2$ (51).

horas la formación de muy pequeña cantidad de Cl_2BH . Al mismo tiempo se advertían las bandas que se atribuyeron a ClBH_2 . Recién al cabo de 70 horas se pudo asegurar la presencia de ClB_2H_5 . El inconveniente de estas experiencias residía en que era obligado transferir desde la trampa de la línea de vacío en que se realizaban, a la celda para gases, en que se obtenía el espectro IR del sistema. En ese pasaje podían descomponerse productos inestables formados ; además, en el llenado de la celda por expansión desde el dedo frío, quedaban seguramente retenidos en éste, parte de la pequeña cantidad de productos, frente a la abundancia relativa de diborano, el más volátil de los compuestos del sistema.

Las experiencias posteriores se llevaron a cabo directamente en una celda para gases.

Se utilizó la celda descrita para el estudio del sistema $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$; a pesar de que se trabajó a temperatura ambiente, ofrecía como ventajas: su menor volumen respecto a las otras de que se disponía y el dedo frío, que permitía transferir totalmente los reactivos a la celda e iniciar la experiencia, cuando ya estaba colocada en el espectrómetro.

Se siguió para estas operaciones la técnica ya detallada.

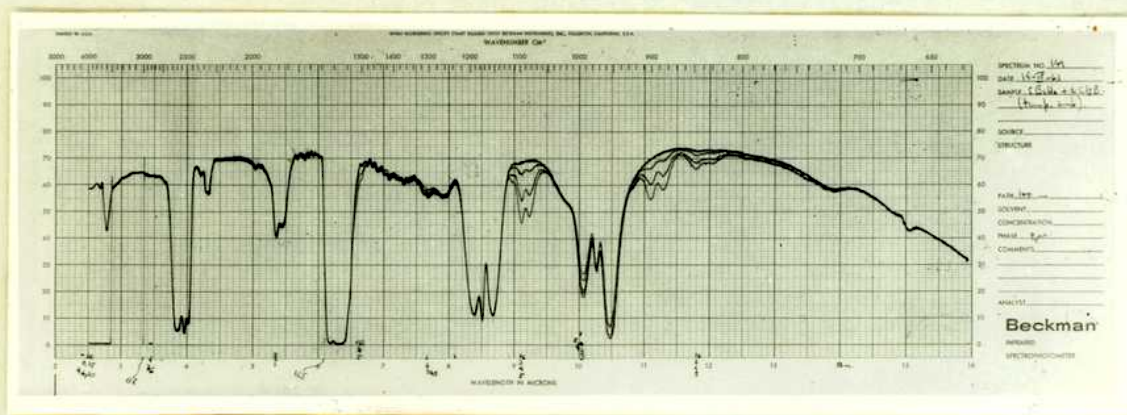
Se trabajó a temperatura ambiente ($26^\circ \pm 1^\circ\text{C}$) y presiones totales de aproximadamente 40 mm de Hg.

Se utilizaron dos relaciones de concentraciones de reactivos, por los mismos motivos enunciados para el sistema anterior.

a) $\text{Cl}_3\text{B} : \text{B}_2\text{H}_6 = 1 : 5.$

A 6 mm de Cl_3B condensado en el dedo frío de la celda, se agregaron 35 mm de B_2H_6 . Una vez en el espectrómetro, se permitió

la expansión de los reactivos.



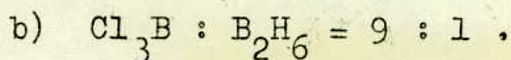
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
2	3	3
3	4	4
45	5	5

Espectros IR obtenidos durante la reacción $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$
(1 : 5 ; t^o.amb.).

El primer y segundo barrido del espectro no permitieron obtener evidencia de la formación de Cl_2BH o ClB_2H_5 ; asimismo, se observó que ClBH_2 aumentaba lentamente.

Al cabo de 70 minutos el espectro mostró la presencia en el sistema de Cl_2BH y ClB_2H_5 , que siguieron aumentando en forma regular y marcada, mientras se detenía prácticamente la formación de ClBH_2 .

Pasadas dos horas y media desde la iniciación de la experiencia, se apreció que había reaccionado aproximadamente el 30 % del Cl_3B .

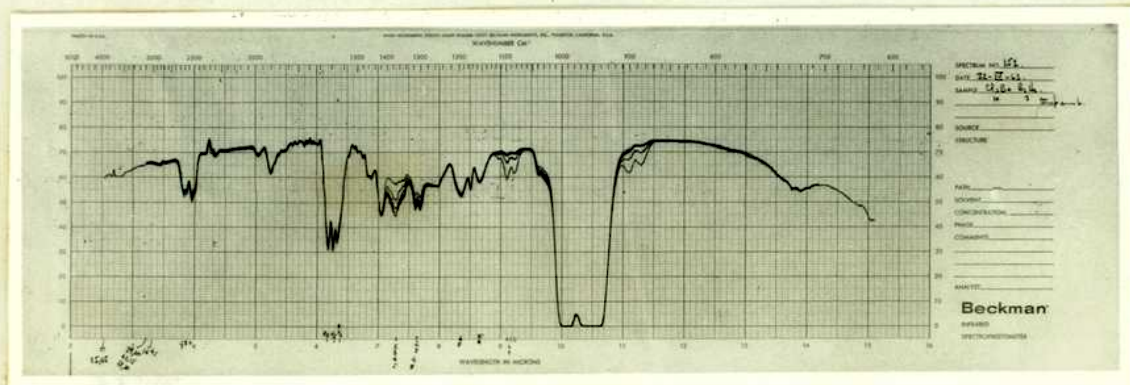


Se utilizaron 4 mm de B_2H_6 y 35 mm de Cl_3B , medidos en la celda para gases.

Se observó desde el primer barrido del espectro, la formación de ClBH_2 y trazas de Cl_2BH . Este último, recién a los 50 minutos comenzó a aumentar francamente, mientras ClBH_2 lo hacía en forma lenta. Pasadas cuatro horas y media, no se pudo verificar la formación de ClB_2H_5 ; la pequeña concentración de B_2H_6 que restaba a esa altura de la experiencia, permitió que se revelara la formación de un compuesto con puente de diborano, mostrando las características observadas en la experiencia con Cl_4B_2 .

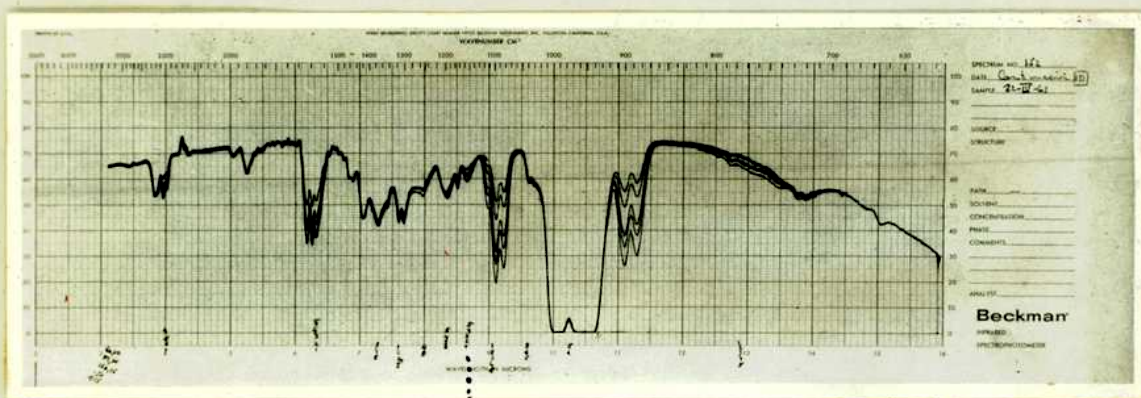
En ese período había reaccionado aproximadamente el 10 % del Cl_3B .

Espectros obtenidos durante la reacción $\text{Cl}_3\text{B}-\text{B}_2\text{H}_6$
(9 : 1; tº. amb.).

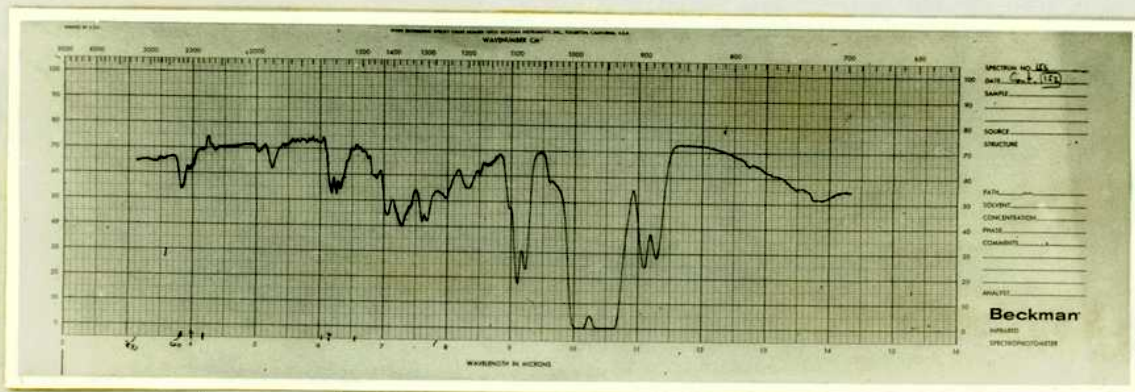


54	1	12,3
32	2	4
1	3	5
	4	
	5	

i) En los primeros 70 minutos.



4
3
2
1
 5
4
3
2
1
 1
2
3
4
5
 5
4
3
2
1
 ii) Entre 70 y 230 minutos.

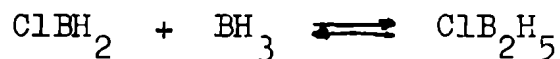


2
1
 2
1
 iii) Entre 240 y 275 minutos.

Conclusiones.

La reacción considerada, da lugar a un sistema final semejante a la fase gaseosa, obtenida como resultado de la reacción entre Cl_4B_2 y B_2H_6 .

Quedó fehacientemente demostrada la formación de Cl_2BH , como producto principal de la reacción $\text{Cl}_3\text{B} - \text{B}_2\text{H}_6$. Posiblemente Stock no pudo determinar su presencia debido a que al intentar aislarlo, por condensación fraccionada, se desproporciona dando precisamente Cl_3B y B_2H_6 . Respecto a ClB_2H_5 , se concluye que su formación depende marcadamente de la concentración de B_2H_6 , como ya se pudo advertir para la reacción $\text{Cl}_4\text{B}_2 - \text{B}_2\text{H}_6$. Esto sugiere que desempeña un papel importante un equilibrio como el siguiente:



En cuanto a las conclusiones de Brown y Tierney, se desprende de ellas que el método utilizado para determinar el grado de reacción era inadecuado. Con cantidades equimolares de reactivos no debe esperarse en las primeras horas de reacción, cambios en la presión del sistema, puesto que los principales productos serán ClBH_2 y $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{H}_4$, sin modificaciones en el número de moles.

Respecto a la velocidad de reacción, es necesario aclarar que posiblemente en el presente trabajo estuvo influenciada por el efecto catalítico del Hg (observación realizada por Schlesinger y Burg (26)). En efecto, al condensar los reactivos en el dedo frío de la celda es inevitable que pase algo del Hg de las válvulas, que queda finamente depositado.

De todos modos, se hizo evidente la marcada diferencia de velocidad de reacción, para los dos sistemas considerados, a igualdad de temperatura.

NOTA :

Estando por imprimirse este trabajo se publicó un artículo acerca de monoclorodiborano (Inorg.Chem.; H.W. Myers, R.F. Putnam, 2, 655 (1963)). Describen su aislamiento por cromatografía gaseosa a baja temperatura; comunican su espectro IR, su curva de descomposición que muestra resultados semejantes a los aquí expuestos y sus presiones de vapor ; estas últimas son inferiores a las obtenidas en este trabajo y serán objeto de posterior revisión.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Atoji, P.J. Wheatley, W.N. Lipscomb, J.Chem.Phys., 27, 196, (1957).
2. D.E. Mann, L.Fan J.Chem.Phys., 26, 1665 (1957).
3. M.J. Linevsky, E.R. Shull, D.E. Mann, T. Wartik, J.A.C.S., 75, 3287 (1953).
4. A.K. Holliday, A.G. Massey, Chem.Revs., 62, 303, (1962).
5. A.K. Holliday, A.G. Massey, J. Inorg.Nucl.Chem., 18, 108, (1961).
6. W.C. Price, J.Chem.Phys., 15, 614 (1947).
16, 894 (1948).
7. K. Hedberg y V.Schomaker, J.Am.Chem.Soc., 73, 1482 (1951).
8. W.N. Lipscomb, J.Chem.Phys., 22, 985 (1954).
9. W.H. Eberhardt, B. Crawford y W.N. Lipscomb, J.Chem.Phys., 22, 989 (1954).
10. H.I. Schlesinger y A.B. Burg, Chem.Revs., 31, 1 (1942).
11. A.T. Whatley y R.N. Pease, J.Am.Chem.Soc., 76, 835 (1954).
12. R.E. Enrione y R. Schaeffer, J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 103, (1961).
13. W.V. Hough, L.J. Edwards y A.D. McElroy, J.Am.Chem.Soc., 78, 689 (1956).
14. R.E. Dickerson, P.J. Wheatley, P.A. Howell, W.N. Lipscomb, J.Chem.Phys., 27, 200 (1957).
15. R.W. Schaeffer, K.H. Ludlum y S.E. Wiberley, J.Am.Chem.Soc., 81, 3158 (1959).
16. I.Shapiro, R.E. Williams, J.Am.Chem.Soc., 81, 4787 (1959).
17. F.G.A. Stone, Quart.Revs., 9, 174 (1955).
18. W.C. Hamilton, Proc.Roy.Soc., A 235, 395 (1956).
19. R.W. Parry y L.J. Edwards, J.Am.Chem.Soc., 81, 3554 (1959).

20. W.N. Lipscomb, J. Inorg.Nucl. Chem., 11, 1 (1959).
21. G. Urry, T. Wartik, R.E. Moore y H.I. Schlesinger, J.Am. Chem.Soc., 76, 5293 (1954).
22. W.J. Lehmann, Ch.O. Wilson, Jr, I. Shapiro, J.Chem.Phys., 32, 1088 (1960).
23. id. 32, 1786 (1960).
24. W.J. Lehmann, T.P. Onak, I. Shapiro, J.Chem.Phys., 30, 1219 (1959).
25. J. Lombardo, Comunicación privada.
26. H.I. Schlesinger y A.B. Burg, J.Am.Chem.Soc., 53, 4321 (1931).
27. A. Stock, H. Martini, W. Sütterlin, Ber., 67, 396 (1934).
28. A.B. Burg, J.Am.Chem.Soc., 56, 499 (1934).
29. L.P. Lindeman, M.K. Wilson, J.Chem.Phys., 24, 242 (1956).
30. R.E. Scruby, J.R. Lacher y J.D. Park, J.Chem.Phys., 19, 386 (1951).
31. O.B. de Mandirola y J.F. Westerkamp, 7º Cong. Europ. Espectr. Mol. Budapest, 1963.
32. I. Shapiro, Ch.O. Wilson y W.J. Lehmann, J.Chem.Phys., 29, 237 (1958).
33. W.J. Lehmann, Ch.O. Wilson, Jr, I. Shapiro, J.Chem.Phys., 33, 590 (1960).
34. N.S. Buchel'nikova, Zhur.Eksptl.Teoret.Fiz., 35, 1119 (1958), JA. 2818 (i)(1959).
35. Advanced Inorganic Chemistry, F.A. Cotton, y G. Wilkinson, (John Wiley & Sons, 1962).
36. S.R. Gunn, L.G. Green y A.I. vonEgidy, J.Phys.Chem., 63, 1787 (1959).
37. Hydrides of Boron and Silicon, A.Stock, (Cornell Univ. Press, 1933).
38. Vacuum Manipulation of Volatile Compounds, R.T. Sanderson, (John Wiley & Sons, Inc., 1948).
39. S.G. Yorke, J.Sci.Inst., 22, 196 (1945).

40. H.I. Schlesinger, H.C. Brown, J.R. Gilbreath y J.J. Katz, J.Am.Chem.Soc., 75, 195 (1953).
41. A.K. Holliday y A.G. Massey, J.Am.Chem.Soc., 43, (1960).
42. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, G. Herzberg (D.van Nostrand Co., Inc., 1959).
43. T. Wartik, R. Moore y H.I. Schlesinger, J.Am.Chem.Soc., 71, 3265 (1949).
44. H.G. Nadeau y D.M. Oaks, Jr, Anal.Chem., 32, 1480 (1960).
45. G. Urry, A.G. Garrett y H.I. Schlesinger, Inorg.Chem., 2, 396, (1963).
46. E.P. Schram, G. Urry. Inorg.Chem., 2, 405 (1963).
47. W.J. Lehmann, J. Ditter e I. Shapiro, J.Chem.Phys., 29, 1248 (1958).
48. H.W. Myers, W.W. Martin, Anal.Chem., 34, 1038 (1962).
49. H.C. Brown, P.A. Tierney, J.Inorg.Nucl.Chem., 9, 51, (1959).
50. T. Onak, H. Landesman e I. Shapiro, J.Phys.Chem., 62, 1605, (1958).
51. L. Lynds y D.R. Stern, J.Am.Chem.Soc., 81, 5006 (1959):