

03 6427

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1964

PURIFICACION DE BORAZOLES Y BORAZANOS PARA SU USO
COMO REACTIVOS

Por:

G.J.Videla, M.A.Molinari, E.Rojo, O.A.Lires y L.Casas.

Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento de Física Atómica y Molecular.-

Noviembre 1964.

Purificación de Borazoles y Borazaranos para su uso
como Escintiladores.ⁿ

Por: G.J.Videla, M.A.Molinari, S.Nojo, O.A.Liros, y L.Casas.

Se describen diversos métodos de purificación de derivados borazólicos y borazarénicos fluorescentes a fin de obtener materiales aptos para su aplicación en escintiladores para detección de neutrones.

Estos métodos incluyen técnicas especiales para evitar la acción de la humedad sobre algunos de estos compuestos y comprenden cristalización con adsorción selectiva, sublimación en alto vacío, cromatografía en fase líquida, etc.

El control de pureza se efectúa mediante la determinación de propiedades de fluorescencia y escintilométricas adecuadas.

**n) Presentado en las XII. Sesiones Químicas Argentinas.
Noviembre 12-14 1964.**

Purificación de borazoles y borazarenos para su uso
como escintiladores.

INTRODUCCION:

Como complemento de un trabajo recientemente publicado¹ deseamos ampliar algunos aspectos relacionados con el mismo.

El estudio de sustancias luminiscentes para ser utilizadas como escintiladores requiere que sean purificadas de manera especial afin de eliminar la influencia de impurezas que actúan marcadamente aún cuando se hallen presentes en cantidades ínfimas.

En el presente trabajo se describen los métodos desarrollados para la purificación de diversos derivados del borazol y de borazarenos, así como los métodos de control utilizados, teniendo en cuenta que algunas de las sustancias involucradas son sensibles a la humedad.

Debe señalarse que no se trata necesariamente de una purificación química estricta , sino primariamente de una adecuación de estos materiales, desde el punto de vista de su pureza, para su uso como escintiladores.

(1) Rojo E.A., Videla G.J., Molinari M.A., Lires O.A., y Casas L.H.
Int. J. of Appl. Rad. and Isotopes, 15, 611 (1964).

DISCUSION:

Al tratar de aplicar directamente métodos generales de purificación a diversos borazoles y borazarenos, se encontraron inconvenientes derivados de las propiedades especiales de las sustancias a purificar y del tipo de pureza requerido. Fue necesario por lo tanto diseñar métodos específicos que permitieran realizar purificación sin peligro de contaminación atmosférica, así como ensayar diferentes condiciones, solventes, adsorventes, etc. a fin de obtener con el mínimo de operaciones el grado de pureza requerido. Esto se logró con los métodos descritos en la parte experimental, aún cuando posibles mejoras se hallan en estudio.

En el caso de los derivados borazólicos se encontró más efectivos los métodos basados en cristalización fraccionada, siendo por otra parte de excelentes resultados la adsorción cromatográfica en fase líquida para la mayoría de los borazarenos, lo que ilustra la necesidad de estudiar procedimientos particulares en cada caso.

Un problema evidente que surgió al encarar este trabajo se refiere al control de pureza de los materiales obtenidos.

En principio, los métodos de control más comunes no son suficientemente sensibles o lo bastante específicos para estudiar la pureza de materiales a utilizar como escintiladores y se debió recurrir a sus mismas propiedades de fluorescencia con ese fin.

En general se utilizaron como criterio de pureza determinaciones de rendimiento cuántico y de espectros de fluorescencia¹, o simplemente el comportamiento en experiencias de escintilación,

Estos métodos resultaron adecuados para controlar la secuencia de un proceso de purificación y demostrar la eliminación de todas las impurezas que pudiesen afectar su uso como escintiladores, pero sin embargo no se estudiaron hasta ahora a fin de obtener datos sobre la magnitud e identidad de las impurezas presentes.

Se consideró obtenido en cada caso el límite máximo de pu-

-rificación correspondiente a cada método aplicado cuando los valores de las determinaciones de fluorescencia, después de haber variado en forma gradual a lo largo de varias purificaciones, llegaban a un valor constante, que en el caso de rendimientos cuánticos, intensidad de bandas de fluorescencia o altura de pulso de escintilación constituían valores máximos.

Se advierte sin embargo que los métodos de control descritos no son sensibles a posibles impurezas que no afecten las características de fluorescencia. La existencia de tales impurezas sin embargo, es poco probable ya que en general se ha encontrado que el agregado de otras sustancias afecta de alguna manera el espectro o el rendimiento de fluorescencia. Además, los métodos de purificación utilizados no son absolutamente selectivos y se eliminan con los mismos impurezas de todo tipo. Por otra parte, en nuestro caso su presencia no afectaría ya que el uso de estos materiales está asociado a sus propiedades de luminiscencia.

PANTE EXPERIMENTAL:

1) Purificación de borazoles.

a) Recristalización:

Diversos derivados del borazol: B-tri(difenil)N-trimetil borazol (I), B-tridifenil N-trifenil borazol, (II), B-tri-naftil N-trimetil borazol (III), y el B-tri(p-terfenil)N-trimetil borazol (IV) fueron preparados según técnicas² descriptas en trabajos anteriores,

(2)-Videla G.J., Molinari M.A., Rojo E.A., Lires O.A. y Casas L.H.

Informe Nº 77. C.N.E.A. Buenos aires, 1963.

-Molinari M.A. and McCusker P.A. 141st. Meeting Amer. Chem.Soc.
Washington D.C., March 1962. Abstract of papers 8R.

y purificados utilizando el aparato de la Fig. 1 , que asegura mínima contaminación atmosférica. Se mantiene una ligera presión de nitrógeno dentro del aparato para evitar la entrada de aire húmedo; de esta manera no es necesario lubricar las uniones esmeriladas.

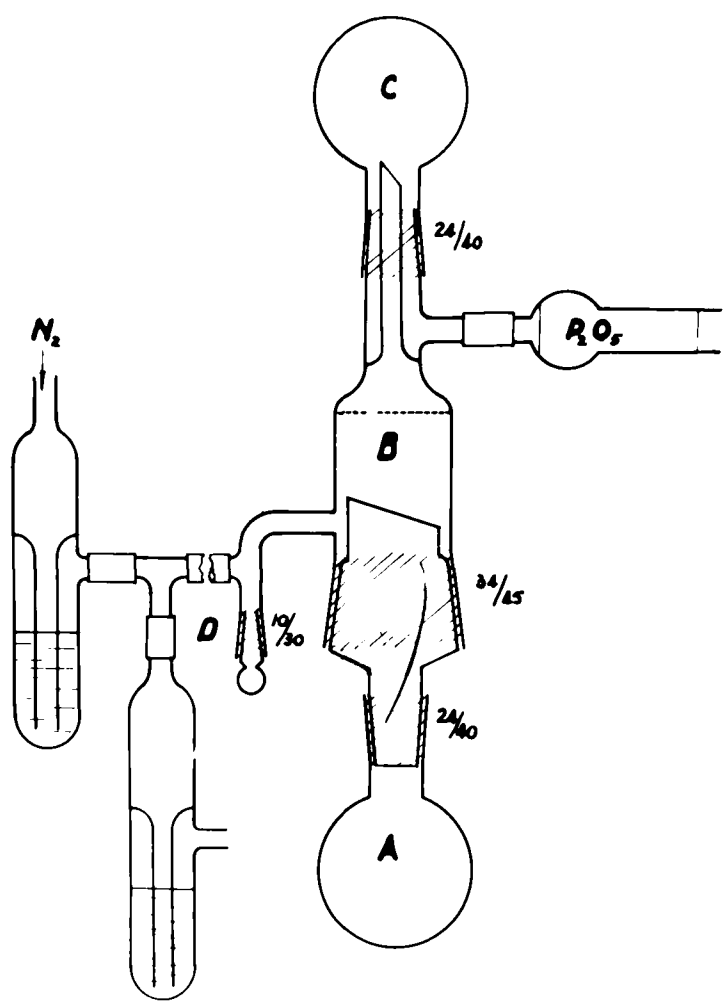
Los solventes utilizados se purificaron especialmente según técnicas conocidas consistentes en lavados, destilaciones, recristalización, cromatografía etc. y se secaron por tratamiento con sodio metálico.

El material a purificar se carga rápidamente en el balón A junto con el solvente necesario. Se disuelve calentando suavemente. Se agrega rápidamente el adsorbente y se lleva a ebullición; se hace girar el aparato hasta que el balón A quede en la parte superior, de manera que su contenido pasa al filtro de vidrio sintetizado B. El líquido filtrado se recoge en C donde se procede a su recristalización, la que puede efectuarse ya sea enfriando la solución original, o bien concentrando la solución por destilación de solvente a través de la salida D, o bien mediante el agregado de otros solventes. Se desconecta el balón C y se conecta a otro aparato similar donde pasa a ocupar el lugar de A. Se filtra haciendo girar el aparato y se lava introduciendo el líquido por D. Se seca por circulación de nitrógeno seco y luego en vacío.

En una operación tipo se partió de 1 gramo de difenilfenil borazol(II-), 30 ml. de solvente y 0,5 gramos de material adsorbente. Se lavo tres veces con 1 ml. de éter de petróleo(30-60) frío. Se obtuvieron 0,7 gramos de material purificado en una primera cosecha y 0,2 gramos en una segunda.

En cada caso se eligió el solvente o mezcla de solventes y el adsorbente adecuados en base a la observación de las propiedades de disolución y cristalización de cada sustancia y a los controles de purificación efectuados.

En la tabla siguiente se dan algunos ejemplos de las condiciones utilizadas con mejores resultados:



<u>COMPUESTO</u>	<u>SOLVENTE</u>	<u>ADSORBENTE</u>
I	Benceno-Eter de petroleo 1:6	Carbon y alúmina act.
II	Benceno-Eter Etílico 1:8	Alúmina (1)
III	Benceno-Eter de petroleo 2:1	Carbon y Alúmina 1:2
IV	Benceno	Carbon y Alúmina 1:2

(1) Recristalizado enfriando a -30° C.

b) Purificación por sublimación de impurezas.

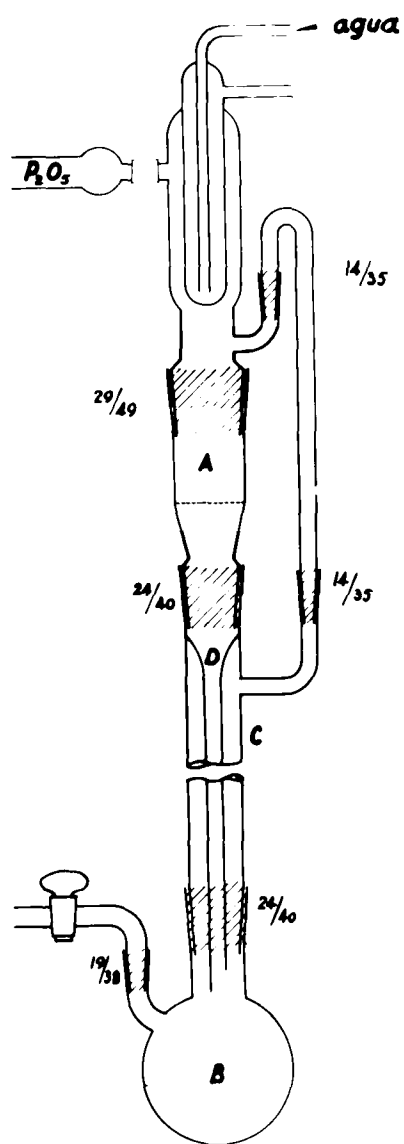
Los derivados borazólicos ensayados subliman difícilmente por lo que se pudo eliminar impurezas sublimables (por ejemplo Hidrocarburos policíclicos) por tratamiento en un sublimador Fig.2 a presiones entre 100 y 50 micrones de mercurio y temperaturas hasta 100° C. Los productos purificados fueron manipulados con mínima exposición al aire, usando una cámara seca en algunos casos.

2) Purificación de borazarenos.

Los derivados borazalenicos que se utilizaron : 2,1-Borazaro naftaleno (V), 2-metil-2,1-borazaro naftaleno (VI), y Bis -(2,1-Borazaro-2-naftil) Eter (VII), fueron preparados con la técnica de Dewar et al. (3) Estos compuestos no son sensibles a la humedad y por lo tanto no requieren precauciones especiales en ese aspecto para su manipulación. Se los purificó por recristalización fraccionada de distintos solventes, cromatografía en fase líquida, sublimación en vacío, etc., como se indica en las técnicas siguientes que son las que pro-

(3)-Dewar M.J.S., Dietz R. J.Chem.Soc. (1959) 2728

-Dewar M.J.S., Dietz R., Kubba V.P. y Lepley A.R. J.Amer.Chem.Soc. 83, 1754, (1961)



dujeron mejores resultados:

A) Bis-(2,1 borazaro-2-naftil)eter: se recrystalizó de eter de petroleo(60-80). Se redisolvió en el mismo solvente y se trató con carbón activado. Se filtró y la solución se pasó por una columna cromatográfica de alumina activada de 40 cm. de largo y 0.8cm. de diámetro, quedando retenido la mayor parte del producto. Se eluyó con una mezcla de eter etílico y eter de petroleo(60-80). Se evaporó el solvente a casi sequedad y se recrystalizó de eter de petroleo, obteniéndose placas incoloras. Punto de fusión 200°C.

B) 2-metil-2,1 borazaro naftaleno: una solución en eter de petroleo (60-80) se cromatografió a través de una columna similar a la anterior eluyendo con n-pentano. Se sublimó (10^{-2} mmHg, 70-75°C.), obteniéndose placas incoloras de punto de fusión 74° C.

C) 2,1 borazaro naftaleno: se cromatografió de manera similar al compuesto anterior y se sublimó dos veces (10^{-2} mm Hg, 75° C.), obteniéndose placas incoloras de punto de fusión 101° C.

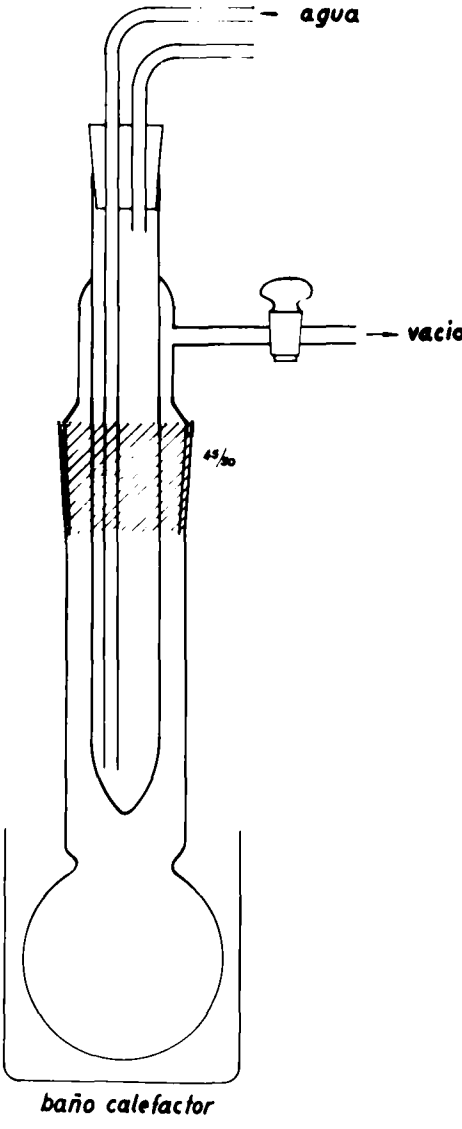
3) Purificación en columna de absorción. (Método continuo)

Se utilizó para purificar productos terminados cuando se disponía de una cantidad considerable de los mismos y también materias primas (bromo-terfenilo, bromo-difenilo, amino difenilo, etc.)

El aparato Fig.3 es una modificación del descrito por Sangster⁽⁴⁾ para la misma finalidad y permite realizar una purificación cromatográfica y recrystalización en el mismo aparato. La camisa de vapor de solvente C impide la cristalización de la solución dentro de la columna.

El aparato se opera de la manera siguiente:

4) Sangster R.C. M.I.T. Tech. Rep. N°55 (1952)



El material a purificar se coloca en A y el solvente en el balón B. La columna D se llena con alúmina o sílica-gel activadas, secas. Se destila solvente a la parte superior del aparato, el que extrae el material a purificar. Una vez agotado este último, se cristaliza el material purificado a partir de la solución en el balón B.

4) Control de pureza:

Para control de pureza se tomaron muestras de las distintas purificaciones y se prepararon soluciones en benceno purificado, o placas sólidas de geometría standard que se utilizaron para el estudio de sus propiedades de fluorescencia. En el caso de los derivados borazólicos se tomaron precauciones para evitar la absorción de humedad por las muestras.

a) Las determinaciones de rendimiento cuántico y espectros de fluorescencia se realizaron utilizando un espectrofotómetro Beckman DU, provisto de accesorio de fluorescencia, con algunas modificaciones en su compartimiento de muestras y de lámparas, acoplado además un monocromador con prisma de cuarzo Kipp-Zonen, como se describe en un trabajo anterior.¹

Para los estudios de soluciones se utilizaron celdas Beckman de cuarzo de 1 cm de espesor, con tapa. Cuando se trataba de sólidos se utilizó portamuestras especiales de dimensiones iguales.

En la tabla siguiente se dan como ejemplo algunos datos de rendimiento cuántico de fluorescencia:

COMPUESTO	RENDIMIENTO CUÁNTICO (Excitación: 253,7)	
	Material sin purificar	Material purificado
2,1 borazaro-naftaleno	0,12	0,15
2-metil-2,1-borazaro-naftaleno	0,16	0,31
B-tri (difenil)-N-trifenil borazol	0,20	0,33

En los espectros de fluorescencia se observaron diferencias entre las muestras antes y después de ser purificadas especialmente en lo que respecta a la intensidad de las bandas fundamentales.

Se encuentra en estudio el efecto del agregado de diversas impurezas controladas a material purificado para determinar cuantitativamente su influencia, pudiéndose adelantar que la acción de sustancias extinguidoras es muy intensa.

En la fig. 4 se muestran como ejemplo 2 espectros obtenidos antes y después de un proceso de purificación.

b) La aplicación de medidas escintilométricas al control de pureza se realizó utilizando un espectrómetro de centelleo de un canal, conectado a un cabezal de escintilación provisto de un fototubo RCA 6655A y "

Este cabezal posee una tapa fácilmente removible que facilita el cambio de muestras y permite el estudio de placas sólidas y celdas con líquido.

Un oscilógrafo DuMont 304 HR conectado a la salida del espectrómetro permitió estimar rápidamente la altura de pulso máximo. Tanto las curvas de discriminación (cuentas por minuto vs. voltaje del discriminador) como las alturas de pulso máximo varían considerablemente según la pureza del escintilador de que se trate.

Sin embargo, variaciones experimentales propias del método (preparación de muestras, geometría de irradiación, contacto óptico con el fototubo, etc.) hacen posible, sólo una relación aproximada entre grado de pureza y características escintilométricas. Este método ha resultado sin embargo útil para detectar rápidamente impurificaciones accidentales producidas en muestras, en estudio las que luego fueron confirmadas por los otros métodos descriptos.

