

ESPECTROMETRIA INFRARROJA DE R-BOROXINAS Y R-BORAZOLES. B-TRIS-2-PIRIDIL-BOROXINA Y B-TRIS-2-PIRIDIL-N-TRIS METILBORAZOL (*)

Por N. E. CARRAZZONI, M. A. MOLINARI y G. J. VIDELA

SUMMARY. — The infrared spectra in the 2-16 μ region of the following compounds are described: tris-butyl boroxine, tris-phenyl boroxine and tris-2-pyridilboroxine (this compound was prepared for the first time in our laboratory); B-tris-2-pyridil-N-tris-methyl borazole (prepared for the first time in our laboratory), B-tris-butyl-N-tris-methyl borazole, B-tris-phenyl-N-tris-methyl borazole and B-tris-terpenyl-N-tris methyl borazole (this compound was prepared in this laboratory for its use as scintillator). Fundamental frequencies are assigned and correlations among different spectra are included.

INTRODUCCION

Las organo-boroxinas constituyen una materia prima para la obtenci3n de borazoles mediante la sntesis de McCusker (1) de organo-cloroboros y su posterior conversi3n a borazoles por el m3todo de Ruigh (2).

La aplicaci3n de estas reacciones a diversos derivados t3picos del borazol se detalla en otro trabajo (3). Entre estos derivados se incluye la sustituci3n en B de un heterociclico (2-piridilo) y de un radical con propiedades fluorescentes (4-terpenilo), no mencionados hasta ahora en la bibliograf3a.

El estudio de estas reacciones es de suma importancia en vista de las numerosas implicaciones te3ricas y pr3cticas del borazol y sus derivados, referentes a sus aplicaciones recientemente desarrolladas, en qu3mica nuclear (contadores de neutrones, etc.), a la obtenci3n de pol3meros de alta estabilidad t3rmica (4), etc., y la espectrometr3a infrarroja provee un medio r3pido y eficaz para controlar el curso de las reacciones, los tipos de sustituci3n,

* Presentado en las Sesiones Qu3micas Argentinas, septiembre de 1960.

En la aparici3n de nuevos tipos de uniones, para determinar criterios de pureza y para establecer conclusiones estructurales, etc. En el presente trabajo se analizan los espectros infrarrojos de boroxinas y borazoles, algunos de ellos no mencionados en la bibliograf3a.

DISCUSION DE RESULTADOS

Mientras las estructuras del B-tris-butil-N-tris-metilborazol, del B-tris-fenil-N-tris-metilborazol y del B-tris-piridil-N-tris-metilborazol son muy similares, la del B-tris-terpenil-N-tris-metilborazol difiere de las anteriores; esto resulta f3cilmente observable en el estudio espectrosc3pico.

Los tres primeros son isoele3tricos con sus homoderivados del benceno y poseen su estructura molecular, presentando el car3cter de doble ligadura en la uni3n B = N de sus mol3culas (banda 7,30-7,50 μ) (5).

La banda correspondiente a esa vibraci3n es notablemente fuerte en los tres primeros. El tercero pareciera tener, en cambio, una estructura isoele3trica con el derivado correspondiente del ciclohexano.

La banda adjudicable a la ligadura B = N no se observa, mientras que la banda B - N (9,10-9,30 μ) es mucho m3s fuerte que en los anteriores. Se trata, por otra parte, de un compuesto muy poco polar, lo cual puede deducirse de las bajas intensidades de las bandas espectrales.

Los tres primeros, en cambio, tienen polaridad elevada y las bandas de frecuencia correspondientes a la vibraci3n del anillo (6,90-7,50 μ) (6,7,8), son de intensidad muy alta y en algunos de ellos, como en el B-butil-N-metilborazol, del orden de intensidad de las bandas de los grupos alqu3licos (3,40-3,50 y 7,00-7,40 μ) (9), que en todos ellos son muy intensas. Esto era de esperar, ya que los grupos -CH, -CH₂ y -CH₃ abundan proporcionalmente en cada una de esas estructuras.

En la Tabla I se resume lo anteriormente expuesto. Puede observarse, adem3s, que para cada uno de esos compuestos se han localizado las bandas de frecuencia de algunos de los grupos distintivos, como los grupos fenilo y piridilo. La figura 1 muestra la corre-

laci3n entre las distintas bandas de absorpci3n encontradas para cada uno de los compuestos estudiados y tambi3n grafica lo anteriormente expuesto.

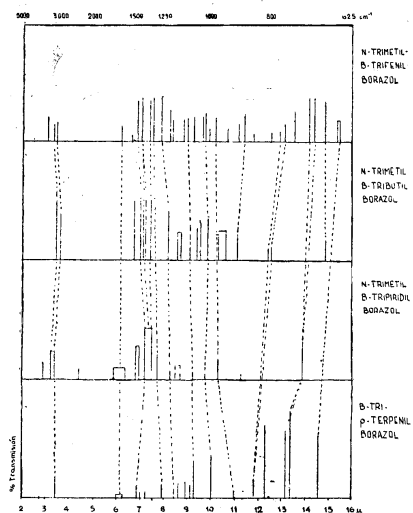


Fig. 1. — Correlaci3n de picos de absorpci3n de borazoles sustituidos (en la regi3n 5000 - 625 cm^{-1}).

Con respecto a los espectros de las boroxinas estudiadas, se observa un rasgo t3pico, del que participan todos, que es una banda muy intensa correspondiente a la vibraci3n de "estiramiento" B - O en la zona 7,10-7,50 μ (1410-1333 cm^{-1}) (6,10). Para la butil-boroxina esta banda es muy intensa y muy ancha, porque est3 enmascarada por la presencia, en la misma regi3n, de las bandas de vibraci3n de "torsi3n" de los grupos alqu3licos -CH₂ y -CH₃.

Asignaciones	B-butil-N-metil borazol		B-terpenil-N-metil borazol		B-fenil-N-metil borazol		B-piridil-N-metil borazol		B-2-piridil-N-tris-metil borazol	
	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}
Modo de estiramiento de NH		2890		2890		3390		3390		3390
Modo de estiramiento -CH			3,46 d	3125		3125		3,40 d		3,40 d
Modo de estiramiento -CH ₂				2299		2299		4,85 m		4,85 m
Modo de estiramiento C = C		1695		1695		1695		5,90-6,25		5,90-6,25
Funci3n del fenilo				1471		1471		6,80-6,90 d		6,80-6,90 d
Modo de torsi3n -CH ₂				1471		1471		7,30-7,50 m		7,30-7,50 m
Vibraci3n de anillo borazol		1473		1473		1473		7,20-7,50 m		7,20-7,50 m
Modo de torsi3n -CH ₂ -N		1389		1389		1389		7,20-7,50 m		7,20-7,50 m
Modo de torsi3n -CH ₂ -N = B		1259		1259		1259		7,70 d		7,70 d
Deformaci3n en el plano -CH		1190		1190		1205		8,30 m		8,30 m
Vibraci3n del anillo borazol				1136		1170		8,55-8,70 m		8,55-8,70 m
				1160		1170		9,30 m		9,30 m
Sustituci3n 1:3		1104		1104		1075		10,75 d		10,75 d
Sustituci3n 1:4		1075		1075		1075		9,30 d		9,30 d
Modo de estiramiento -B-N-				1000		1018		9,82 m		9,82 m
Sustituci3n 1:3,5				910		971		10,30 m		10,30 m
Deformaci3n fuera del plano -CH				889		889		11,25 m		11,25 m
Deform. fuera del plano -CH piridilo				840		840		11,91 m		11,91 m
Deformaci3n -C-N-B				817		817		12,24 f		12,24 f
Deform. fuera del plano anillo borazol				762		762		13,13 f		13,13 f
Deform. fuera del plano -CH (terpenilo) Fenilo				748		748		13,37 f		13,37 f
Deformaci3n fuera del plano -CH				687		687		14,56 m		14,56 m
Deform. fuera del plano -CH (CH ₂)										
Deform. fuera del plano -CH-CH ₂ -CH										
Deform. fuera del plano -CH-CH ₂ -CH										

Referencias: d, debil; m, mediana; f, fuerte.

La vibración del anillo de las boroxinas también produce bandas características que pueden observarse en dos regiones del espectro: 6,50-6,80 μ (1540-1470 cm^{-1}) y 8,37-8,49 μ (1196-1178 cm^{-1}), que se observan en todos los espectros de las sustancias estudiadas y son bandas de intensidad fuerte y mediana respectivamente y muy agudas.

Todas las muestras fueron manipuladas cuidadosamente en "dry-box" con el objeto de evitar su hidrólisis, por la humedad atmosférica, a los respectivos ácidos borónicos. Se observa, sin embargo, la presencia de la banda del -OH del BO_2H_3 en la

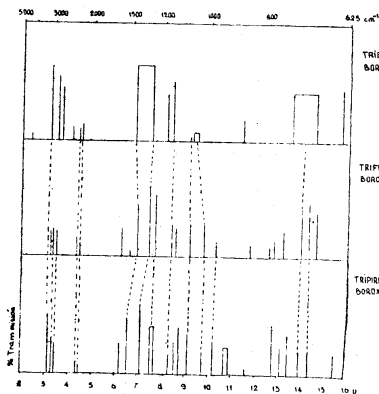


Fig. 2. — Correlación de picos de absorción de boroxinas sustituidas (en la región 5000—625 cm^{-1}).

región 3,14 μ (3180 cm^{-1}) para la butil y la tripiridil boroxinas. En cambio, en la región 3,07-2,90 μ (3250-3450 cm^{-1}) correspondiente a la vibración del -OH de los ácidos borónicos, que resulta un índice real de la presencia de esos ácidos (10, 11), no se observa ninguna banda. La butil y la piridil-boroxinas parecen ser muy sensibles a la hidrólisis, especialmente al esparcirlas en una super-

ficie, y en sus espectros aparece una banda fuerte del -OH del BO_2H_3 . La hidrólisis no es total, ya que las bandas típicas de las boroxinas aparecen en su totalidad.

Para Snyder y colaboradores (10), junto con Santucci y Gilman (12), un criterio para confirmar la presencia de boroxinas que también puede usarse, es una banda en la región 9,70-9,80 μ (1030-1020 cm^{-1}). Efectivamente, esa banda aparece en 9,76 μ (1024 cm^{-1}) para la fenil-boroxina, en 9,75 μ (1026 cm^{-1}) para la tripiridil-boroxina y muy débil en 9,33-9,46 μ (1072-1058 cm^{-1}) en el espectro de la butil-boroxina.

Los primeros autores (10), creen, según su experiencia, que la modificación de dicha banda no es tan segura como criterio de identificación como el uso de la banda cerca de 14,30 μ (700 cm^{-1}).

Nosotros creemos que este criterio es real para asegurar la presencia de las boroxinas, pero no para afirmar su ausencia. Creemos, además, que un criterio positivo e indiscutible para señalar la ausencia de ácidos borónicos es el no encontrar la banda del -OH en la zona conocida, ya nombrada, entre 3,07 y 2,94 μ (3260-3450 cm^{-1}).

En la zona de vibración de los grupos alquílicos (región 3,30-3,50 μ), se observan bandas muy intensas para la butil-boroxina. En las otras dos boroxinas, las bandas débiles en la misma región posiblemente se deban a la presencia de impurezas (4).

En la región 13,90-13,98 μ (719-715 cm^{-1}) aparece la otra vibración típica de las boroxinas, correspondiente a las bandas de absorción del anillo (vibración de "torsión" fuera del plano).

En todos los compuestos estudiados se observa una banda entre 9,13-9,20 μ (1095-1087 cm^{-1}) que parece corresponder a la vibración C—B (12). En la Tabla II y la figura 2, puede observarse resumidamente todo lo anteriormente expuesto.

EXPERIMENTAL

Los espectros infra-rojos se han obtenido en un espectrómetro Beckman IR-5 y se ha barrido la zona entre 2 y 16 μ (625-5000 cm^{-1}). Las muestras sólidas se suspendieron en un "mull" con "Halo carbon oil" para barrer la zona de 2,0 a 7,5 μ (5000-1500 cm^{-1}) y con "Nujol" para barrer la zona de 7,5 a 16,00 μ (1500-625 cm^{-1}), lo que ha dado buen resultado para la exacta localización de las ban-

Tributilboroxina		Triphenilboroxina		Tripiridilboroxina		Aislaciones	
μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}		
2,33 md	4282	3,16 M	3165	3,11 f	3115	Modo de estiramiento —OH en BO_2H_3	
3,14 f	3185	3,33 d	3002	3,32 d	3012	Modo de estiramiento —CH ₂	
		3,40 d		3,47 d		Estiramiento —CH—CH=CH—	
3,44 f	2907	(impurezas)				Estiramiento —CH ₂	
3,44 f	2907	4,36 md	2294	4,36 md	2294	Estiramiento, apertura doblete —CH ₂	
3,52 m	2841	4,46 md	2242	4,47 md	2237	?	
4,03 md	2481	6,20 d	1613	6,25 d	1588	Estiramiento —CH=CH— (conjugada)	
4,36 md	2294	6,50 M	1538	6,71 md	1439	Fenilo	
4,47 md	2237	7,10 f	1408	7,42 f	1318	Vibración anillo boroxina	
6,80-7,50 f	1471	7,60-7,60 m	1316	7,66 M	1305	Vibración torsión —CH ₂ , —CH ₂	
6,80-7,50 f	1471	8,27 d	1195	8,49 d	1178	Estiramiento B—O	
7,60-7,50 f	1371	8,53 d	1166			Deformación en el plano —CH, —CH=CH—	
7,66-7,50 f	1363	8,80 M	1136			Vibración del anillo boroxina	
8,13 m	1230	9,13 d	1065			Sustitución 1,3	
8,40 m	1190	9,75 d	1026			Estiramiento asimétrico N—C	
		10,28 md	973			—C—B—i	
		11,72 md	853			Sustitución 1,3:5	
		12,62 md	792			Deformación fuera del plano —CH, —CH=CH—	
		13,90-14,40 m	741			Deformación fuera del plano —CH aromático	
		15,80 m	640			Deformación fuera del plano —CH (adyacente)	
						Fenilo	
						Torsión fuera del plano anillo boroxina	
						Deformación fuera del plano —CH —CH=CH—	
						Deform. fuera del plano —CH (adyacente fenilo)	
						Deform. fuera del plano —CH (doblete)	

Referencias: d, débil; md, muy débil; m, mediana; f, fuerte.

das propias de las sustancias estudiadas. Las muestras líquidas se esparcieron directamente entre dos ventanas de cloruro de sodio.

CONCLUSIONES

Del estudio infrarrojo de las boroxinas citadas, se concluye que las bandas 6,50-6,95 μ (1538-1439 cm^{-1}), 8,37-8,49 μ (1195-1178 cm^{-1}) y 13,50-13,93 μ (741-718 cm^{-1}), cuya adjudicación aparece en el texto, pueden considerarse como característica de las mismas.

La no observación de la banda 2,94-3,07 μ (3450-3260 cm^{-1}) se indica como criterio de ausencia de ácidos borónicos.

Los derivados butílicos, fenílicos y pirídílicos del metilborazol (N) presentan espectros infrarrojos que los caracterizan como isoelectrónicos con los correspondientes derivados homólogos del benceno. En cambio el B-tris-terpenil-N-tris-metilborazol resulta isoelectrónico con el correspondiente derivado del ciclohexano.

Las bandas características de dichos borazoles caen dentro de la línea de correlación de la serie de derivados ya descritos en la bibliografía.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a las autoridades y al personal del Laboratorio Invar, las facilidades puestas a su disposición para el uso del espectrómetro infrarrojo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) McCUSKER, P. y STAKOWSKY, A. — *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5182 (1957).
- (2) ERGH, W. L. — XVI Congreso Internacional de Quím. Pura y Apl. París, 1957.
- (3) VIDELA, G., MOLINARI, M. y LARRA, C. — Sesiones Químicas Argentinas, septiembre 1960.
- (4) MOLINARI, M. A. — Tesis doctoral, F.C.E. y N., Buenos Aires, 1960.
- (5) NYLAS y SOLLOWAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2681 (1959).
- (6) PRICE, FRAZER, ROBINSON y LONGHETT-HIGGINS. — *Disc. Faraday Soc.*, No 9, 131, 1950.
- (7) LAPPERT. — *Proc. Chem. Soc.*, 59 (1959).
- (8) BRADLEY, RYSCHKEWITZ y SISLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2635 (1959).
- (9) BELLAMY, L. — "Infrared spectra of Complex Molecules", New York, 1958.
- (10) SNYDER, KONCZY y LERNARZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3611 (1958).

- (11) MOLINARI, M., CARRAZZONI, N., VIDELA, G. — Sesiones Químicas Argentinas, septiembre 1960.
(12) SANTUCCI, L. y GILMAN, H. — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 193 (1958).

CÁTEDRA DE QUÍMICA INORGÁNICA
DE LA F.C.E. Y N.,
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
BUENOS AIRES

Recibido, 22 de septiembre de 1960.

LA DEGRADACION DEL ACIDO GLUTAMICO PARA SU ANALISIS ISOTOPICO

I. OXIDACION COMPLETA Y DECARBOXILACION

Por

A. O. M. STOPPANI y M. MARTHA FIGRETTI

SUMMARY. — As a part of a method for the complete degradation of glutamic acid, techniques for the total oxidation, and decarboxylation of the acid are described. 1) Total combustion is carried out in an all-glass apparatus, with a strong phosphoric-sulphuric acid mixture in the presence of chromic and iodic acids. The carbon dioxide evolved is transferred under vacuum to saturated barium hydroxide solution placed inside the apparatus, and precipitated as barium carbonate. Six oxidations can be performed simultaneously. 2) Liberation of carbon atom 1 is carried in the Warburg apparatus with chloramine T, at 30° and pH 2.5, in the presence of formaldehyde. The carbon dioxide evolved is quantitatively fixed in sodium hydroxide solution placed in the manometer center well, and after dilution with carbonate carrier, precipitated as barium carbonate. 3) Liberation of carbon atom 5 is carried out with hydrazoic acid in strong acid medium (Schmidt reaction). The carbon dioxide evolved is fixed in sodium hydroxide and precipitated as barium carbonate. Under optimal conditions, 65-70 % glutamic acid is decarboxylated to carbon dioxide and 2:4-diaminobutiric acid. The latter is stable in the reaction medium.

INTRODUCCION

Uno de los métodos más útiles para el estudio de los procesos metabólicos *in vivo* es el análisis de la distribución isotópica en intermediarios esenciales del metabolismo celular después de introducir sustratos rotulados en posiciones determinadas. Roberts y colaboradores (1) han descrito el análisis del ciclo del ácido cítrico basado en la rotulación con distintos sustratos, en particular acetato marcado en el metilo o en el carboxilo. La distribución isotópica en los intermediarios del ciclo presenta peculiaridades propias a cada intermediario. En el ácido α -cetoglutarico, que posee cinco átomos de carbono, el C5 se forma a partir del carboxilo del ace-