

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1968

03.68.20

# acta científica

---

Vol.1 N° 3  
abril 1968  
B. Aires

# Heterociclos borados. Aplicaciones nucleares.

M. A. MOLINARI, G. J. VIDELA

*Departamento de Física Atómica y Molecular, Comisión Nacional de Energía Atómica.*

Recibido el 25 de febrero de 1968

Se describe la preparación, purificación y determinación de propiedades de fluorescencia de varios derivados de borazina (N-trimetil B-tridifenil borazina; N-trifenil B tri-difenil; N-trimetil B-tri( $\alpha$  naftil) borazina y N-trimetil B-triterfenilborazina) y de borazarenos (borazaronafetil eter; borazaro naftaleno; borazarofenantreno y hidroxiborazarofenantreno).

Dichos compuestos se ensayaron también en forma sólida y en solución como detectores para neutrones térmicos con resultados favorables.

## Introducción

La presente publicación tiene por objeto unificar **L**otras (1-8) de los mismos autores, agregando algunos datos que no fueron incluidos anteriormente y dando una idea global de la línea de trabajo emprendida. Esta incluye el estudio de varios compuestos de boro que resultan de interés por su vinculación a distintos aspectos de la energía atómica.

Las aplicaciones nucleares del boro y sus compuestos se basan en la alta sección de captura para neutrones térmicos del núcleo del ( $B^{10}$ ) de acuerdo a la reacción



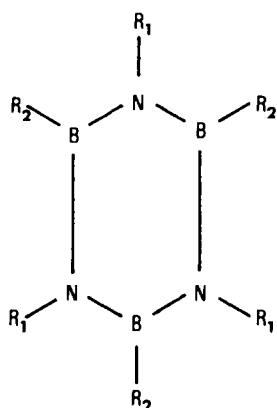
y comprenden principalmente: 1) Detección y control de neutrones térmicos, 2) uso de compuestos de boro en terapia médica por irradiación con neutrones, 3) dosaje de bajas concentraciones de boro en materiales nucleares, suelos, materiales biológicos, etc.

De ellos, la primera es la que más nos ha ocupado hasta el presente e incluye la obtención y purificación de B,  $BF_3$  y otros compuestos de boro que se utilizan en detectores de ionización o de centelleo para neutrones lentos.

Como detectores de centelleo para neutrones térmicos se pueden utilizar diversas mezclas de un compuesto luminiscente (p-terfenilo,  $OZn(Ag)$ , etc.) y un compuesto de boro, además de un solvente adecuado, según el caso. Nuestro grupo de trabajo ha propuesto (1), a fin de aumentar la eficacia y facilitar la construcción de estos detectores, el uso de un solo compuesto que posea propiedades fluorescentes y que contenga boro en su molécula. Una familia de compuestos que ha resultado especialmente adecuada para este fin es la de las borazinas o borazoles, ya que poseen una estructura hexagonal de características aromáticas (Fig. 1).

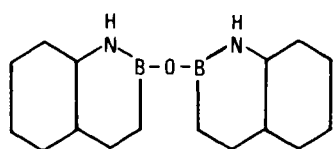
Los autores propusieron la síntesis de los derivados adecuados, suponiendo que el núcleo de borazina permitiría la continuidad del sistema de dobles ligaduras conjugadas de los núcleos polifenílicos, que se considera relacionada con sus propiedades fluorescentes. Estos compuestos además deberían ser solubles en solventes orgánicos lo que permitiría su uso como centelladores líquidos. A fin de confirmar estas previsiones fueron sintetizados los derivados II, III, IV y V como se detalla en la parte experimental.

Buscando la ampliación del número de compuestos disponibles para este fin, y con la intención de mejorar la estabilidad a la hidrólisis, hemos incorporado posteriormente los borazarenos (9-10)

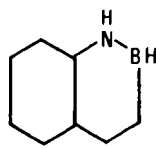


I	$R_1 = R_2 = H$
II	$R_1 =$ $R_2 = p\text{-difenilo}$
III	$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = p\text{-difenilo}$
IV	$R_1 = CH_3$ $R_2 = \alpha\text{-naftil}$
V	$R_1 = CH_3$ $R_2 = p\text{-terfenilo}$

Fig. 1: Borazina y derivados.



VI

bis(2,1-borazaro)-2-naftil  
eter

VII

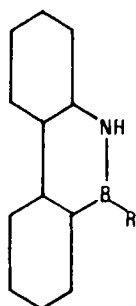
2,1 borazaro  
naftalenoVIII: R=H  
10,9 borazarofenantrenoIX: R=OH  
10 hidroxí-10,9 borazaro-  
fenantreno

Fig. 2: Borazarenos.

rescencia (4) y se ensayó su uso en contadores de centelleo (7-8), como se indica más adelante.

### Parte experimental

#### a) Síntesis de borazina (3) (II a V).

Las borazinas se obtuvieron por reacción de los correspondientes B-tricloro borazinas con derivados organo-litios u organo-magnesianos, en medio eter-etílico a ebullición en ausencia de humedad. Las sales de magnesio o litio se separaron por filtración, después de eliminar el eter etílico por sucesivos agregados de benceno y destilación del solvente.

De la solución bencénica se cristalizó el producto, que se identificó por su análisis elemental y espectro infrarrojo. Los datos de análisis y de punto de fusión se resumen en la tabla I. La Fig. 3 presenta un ejemplo de los espectros de absorción en el infrarrojo obtenidos.

#### b) Síntesis de borazarenos (VI-IX).

Se obtuvieron de acuerdo a la técnica de Dewar (9-10).

Los compuestos VI y VII se obtuvieron a partir de 2-amino-estireno y  $BCl_3$ , seguido de reducción con  $AlLiH_4$  o hidrólisis en cada caso. Los VIII y IX a partir de 2-amino-difenilo seguido de una reacción de eliminación de  $HCl$  en presencia de  $Cl_3Al$ ; por hidrólisis se obtiene IX y por reducción con  $AlLiH_4$  el compuesto VIII.

Los productos se reconocieron por su análisis elemental, espectro u.v. e infrarrojo y punto de fusión, que coinciden con los de Dewar. En la tabla I se dan los datos correspondientes y la Fig. 4 presenta un ejemplo de los espectros obtenidos.

#### c) Purificación de borazinas y borazarenos (5).

1) Los derivados de borazina se purificaron por varias recristalizaciones de soluciones en eter etílico o mezclas de benceno/eter de petróleo, después de un tratamiento con alúmina activada.

Los compuestos VII y VIII se sublimaron también en alto vacío. El compuesto IX resultó de difícil purificación. Los mejores resultados se obtuvieron sublimando a un vacío de  $10^{-6}$  mm Hg parte de las impurezas, y haciendo cromatografía sobre alúmina activada de la solución bencénica, seguido de cristalización muy lenta. El control de pureza se realizó en base a los espectros u.v. y de emisión de fluorescencia, así como a los valores de rendimiento cuántico.

Se estudió posteriormente la purificación de estos compuestos (5), sus características de fluo-

## HETEROCICLOS BORADOS. APLICACIONES NUCLEARES

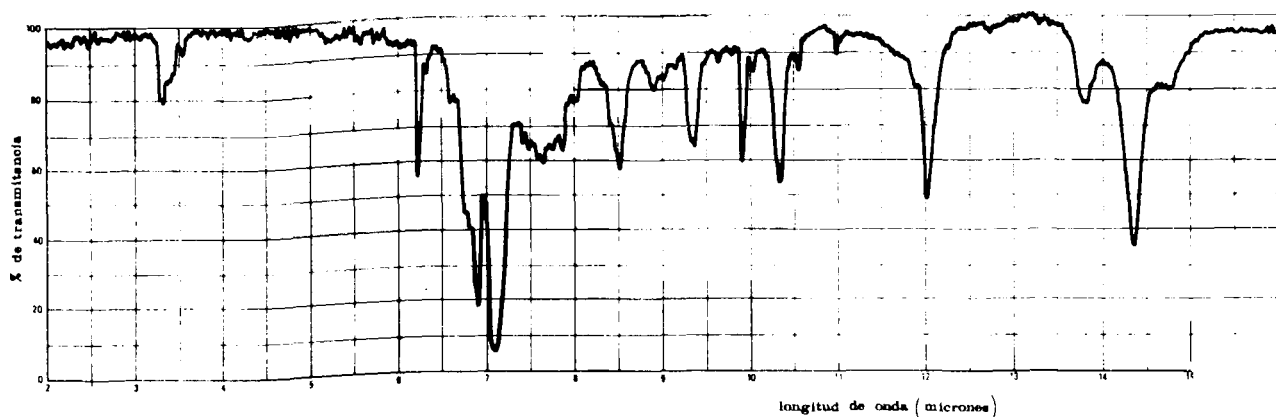


Fig. 3: Espectro infrarrojo del compuesto III, (B-tri (difenil) -N-trimetil)borazina.

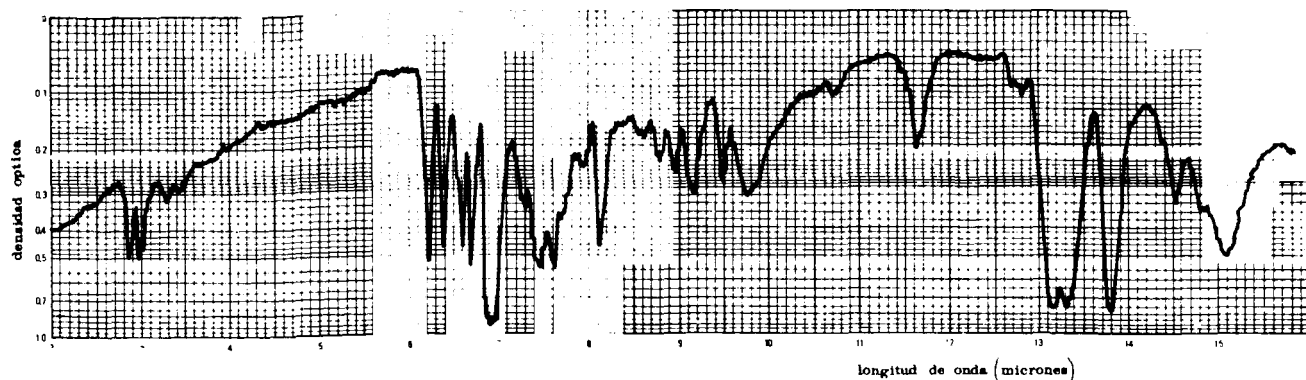


Fig. 4: Espectro infrarrojo del compuesto IX.

## d) Espectros de emisión de fluorescencia

Se realizaron excitando con la banda de  $253,7 \text{ m}\mu$  del mercurio, que fue seleccionada con un monocromador de cuarzo. La fluorescencia fue analizada con un espectrofotómetro Beckman DU. Las muestras se estudiaron en forma sólida y se hicieron las correspondientes correcciones de sensibilidad espectral del instrumento.

En la Fig. 5 se muestran ejemplos de las curvas obtenidas.

e) Determinación de rendimiento cuántico absoluto<sup>(4)</sup>

Se realizó con una modificación del espectrofotómetro Beckman D.U., con cuyo monocromador

se seleccionaron las bandas  $253,7 \text{ m}\mu$  y  $313,0 \text{ m}\mu$  de una lámpara de mercurio, una de las cuales se hizo incidir sobre la muestra. La luz emitida fue medida con el foto-multiplicador del aparato. El valor del rendimiento cuántico se obtuvo como la relación entre la respuesta de la muestra y la de una pantalla reflectora de  $\text{MgO}$ , teniendo en cuenta la sensibilidad espectral del detector, el coeficiente de reflexión de la muestra y del  $\text{MgO}$ , y la distribución angular de la radiación emitida.

Los valores obtenidos se resumen en la tabla II donde se incluye la willemita como comparación, y los valores del compuesto III sin purificar para señalar la importancia de la pureza del material.

TABLA I

Compuestos	C		H		B		P. F.
	Cal.	Obtenido	Cal.	Obtenido	Cal.	Obtenido	
II	80,81	78,1	6,21	6,4	5,61	5,8	222° C
III	84,7	84,8	5,5	5,6	4,2	4,7	301° C
IV	79,1	80,6	6,0	5,9	6,5	6,1	291° C
V	84,8	82,8	6,0	5,9	4,0	3,9	255° C
VI	70,7	70,4	5,15	5,2	7,96	7,8	199° C
VII	74,5	73,7	6,20	6,3	8,40	8,4	101° C
IX	73,9	73,2	5,1	5,3	5,55	5,3	168° C

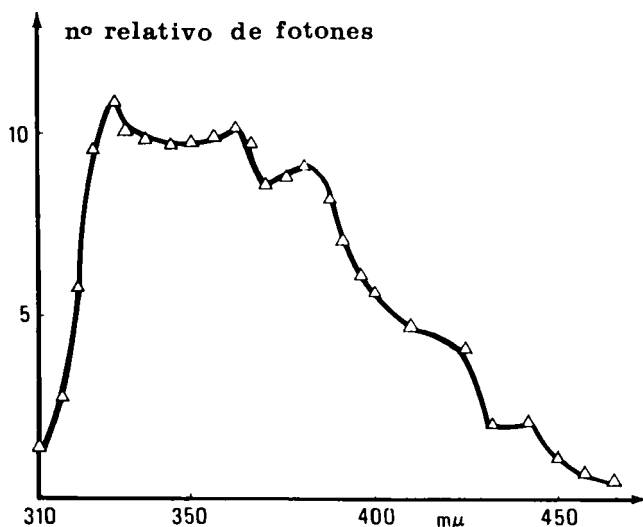
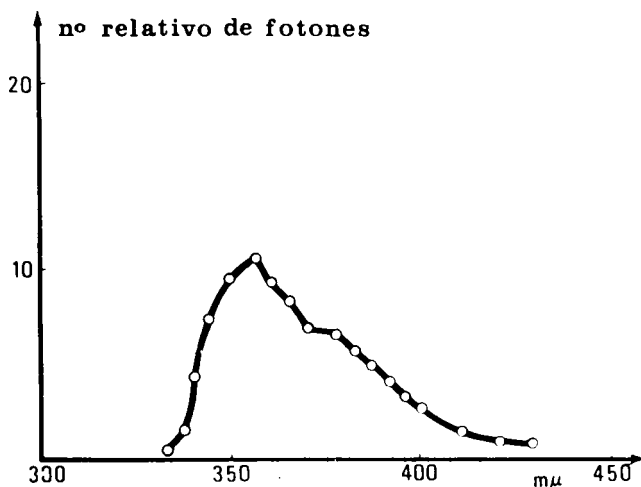


Fig. 5: A) 2,1 borazano-naftaleno B) -tri(α-naftil)-N-trimetil-borazina.

f) Construcción de detectores y determinación de parámetros óptimos (7-8).

Se prepararon celdas para centelladores líquidos de vidrio Pyrex y placas sólidas delgadas de lucite, en ambos casos selladas herméticamente (ver Fig. 6).

Se realizaron una serie de experiencias previas a fin de determinar la concentración (4 g/l) y espesor óptimo (25 mm) de los centelladores líquidos, y el espesor más conveniente de las capas sólidas.

g) Ensayos de contaje (7-8)

Se utilizaron para estos ensayos fuentes de Ra - Be y Po - Be, y neutrones moderados de la reacción,  $Li^7(d, n)Be^8$  bombardeando un blanco de Li con deuterones en un acelerador Cockcroft-Walton.

Los detectores sólidos y líquidos se unieron al fotocátodo de un fototubo RCA-6655A, conectado a su vez a un seguidor catódico. Los pulsos se estudiaron con un analizador monocanal o con un multicanal Nuclear Data 512, según los casos.

El tipo de curvas de contaje obtenidas se muestra en la Fig. 7.

h) Determinación de sensibilidad gamma

Se repitieron las experiencias anteriores, utilizando en cambio fuentes gamma de distinta energía ( $Cs^{137}$ ,  $Co^{60}$ ) y  $Li^7(p, \gamma)Be^8$  obteniendo curvas de contaje como las de la Fig. 8.

i) Determinación de eficiencias de contaje (7-8)

Se calculó la relación entre el número de cuentas obtenido correspondiente a neutrones y el número

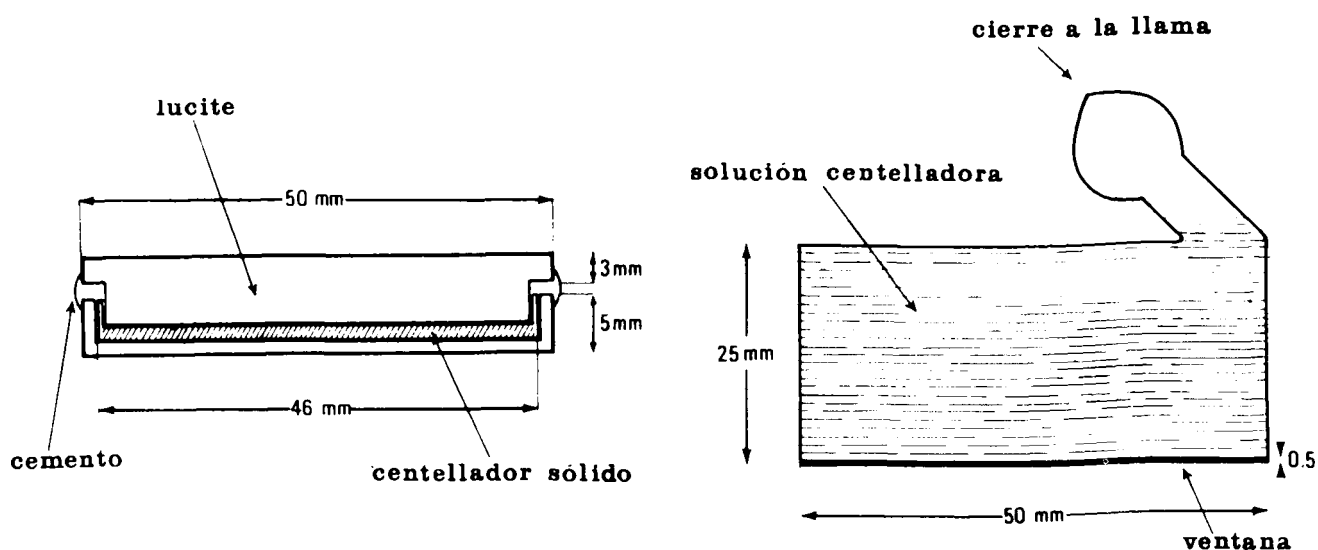


Fig. 6: Centelladores sólidos y líquidos.

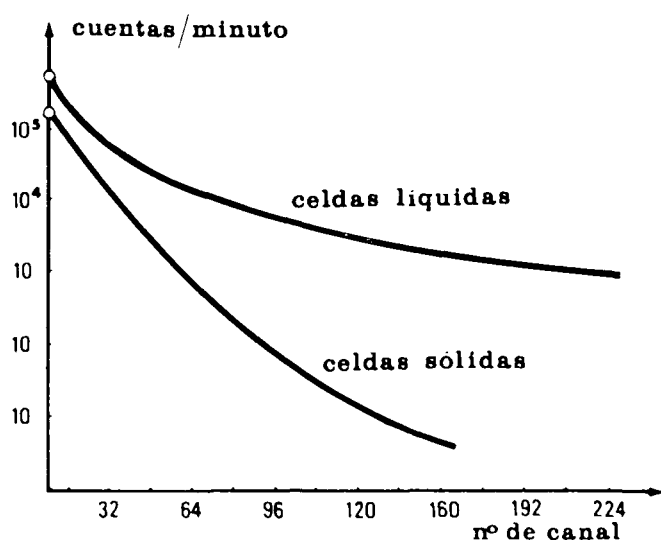


Fig. 7: Curvas de conteo características para neutrones térmicos.

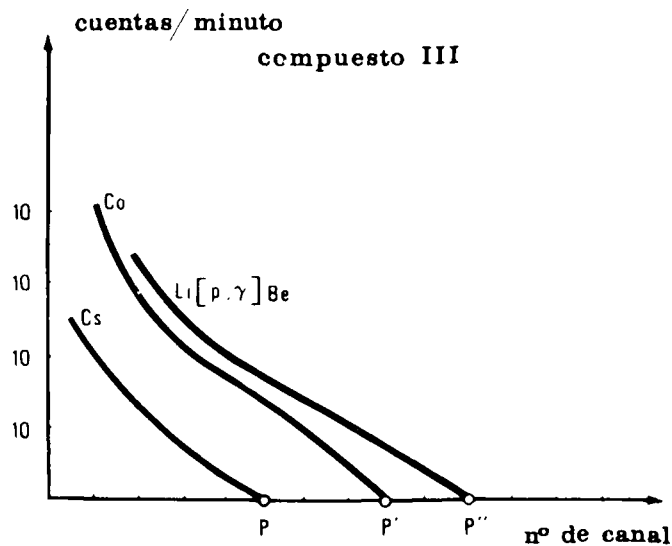


Fig. 8: Curvas de conteo para radiación gamma.

ro de neutrones incidentes sobre el detector. Para hallar el número de cuentas se integraron las curvas de conteo obtenidas con neutrones y con radiación gamma, y se halló su diferencia. El valor del número de neutrones se obtuvo por medición del flujo por activación de chapas de indio. Los valores obtenidos varían entre 5 y 15%, siendo en general mayor para celdas líquidas.

#### Conclusiones

Las experiencias realizadas han permitido confirmar nuestra proposición sobre la fluorescencia de

los derivados polifenólicos del borazol y de varios borazaremos y de su aplicabilidad en detectores de centelleo para neutrones térmicos.

Con el propósito de mejorar las condiciones de estabilidad, transparencia, etc., se está trabajando actualmente en la obtención de polímeros conteniendo B/(poliborazinas) con propiedades fluorescentes, y perfeccionando los métodos de construcción de celdas líquidas y placas sólidas.

TABLA II

COMPUESTOS	RENDIMIENTO CUANTICO (excitación 253,7 mμ.)
II	0,50
III	0,33
IV	0,33
VI	0,30
VII	0,15
III sin purificar	0,20
Willemita	0,69

## Bibliografía

- (1) - G. J. VIDELA, M. A. MOLINARI, E. A. ROJO, O. A. LIRES y L. H. CASAS  
CNEA. REP. ARG. Informe N° 77 (1962)
- (2) - M. A. MOLINARI, y P. McCASKER  
141 Meeting A. C. S., Washington D. C., 8R. (1962)
- (3) - M. A. MOLINARI y P. McCASKER  
J. Org. Chem. 29, pp 2094 (1964)
- (4) - E. A. ROJO, G. J. VIDELA, M. A. MOLINARI, O. A. LIRES, L. H. CASAS  
Int. J. of App. Rad. & Isotopes 15, pp. 611 (1964)
- (5) - G. J. VIDELA, M. A. MOLINARI, E. A. ROJO, O. A. LIRES, L. H. CASAS.  
XI Sesiones Químicas Arg. Bahía Blanca, Nov. 1964
- (6) - N. E. CARRAZONI, M. A. MOLINARI, G. J. VIDELA  
Anales Asoc. Química Argentina. 49pp. 46 (1961)
- (7) - M. A. MOLINARI, E. A. ROJO, G. J. VIDELA  
I. E. E. E. Trans. Nuclear Science NS-14, pp 393 (1967)
- (8) - M. A. MOLINARI, E. A. ROJO, G. J. VIDELA  
CNEA. Rep. Arg. Informe N° 206 (1967)
- (9) - M. J. DEWAR, R. DIETZ, V. P. RUBBA, A. R. LEPLEY  
J. A. C. S. 83, pp 1754 (1961)
- (10) - M. J. DEWAR, R. DIETZ  
J. Chem. Soc. 1959, 2729

---

En las investigaciones a que se hace referencia en esta publicación han colaborado: el Dr. Enrique A. Rojo y Osvaldo A. Lires y la lic. Sra. H. Isaurralde, como se indica en la bibliografía.