

carboxilación y fijación de anhídrido carbónico se controlan manométricamente. El anhídrido carbónico se fija en hidróxido de sodio colocado dentro del vaso manométrico y se precipita como carbonato de bario.

- 4° La liberación de C5 se efectúa según la reacción de Schmidt con ácido hidrazoico en medio sulfúrico fuerte. El anhídrido carbónico liberado se fija en hidróxido de sodio y se precipita como carbonato de bario. En condiciones de rendimiento máximo, 65-70 % de ácido glutámico, se transforma en anhídrido carbónico y ácido 2,4-diaminobutírico, que es estable en el medio de reacción.

Se agradece al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas la ayuda para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ROBERTS, R. B., COWIE, D. B., ABELSON, P. M., BOLTON, E. T. y BRITTEN, R. J. — *Studies of Biosynthesis* in *Escherichia coli*; p. 225. Carnegie Inst. Wash. Publ., Washington D. C. 1955.
- (2) GREENBERG, D. y ROSENSTEIN, M. — En *Methods in Enzymology* por S. Colowick y N. O. Kaplan, 4, p. 652. Academic Press Inc., New York, 1957.
- (3) ERENSVÄRD, G., REIO, L., SALUSTE, E. y STERNHOLM, R. — *J. Biol. Chem.*, 189, 93 (1951).
- (4) MOSBACH, E. H., PHARES, E. F. y CARSON, S. F. — *Arch. Biochem.*, 33, 179 (1951).
- (5) WANG, C. H., CHRISTENSEN, B. E. y CHELDELIN, V. H. — *J. Biol. Chem.*, 201, 683 (1953).
- (6) GLASCOCK, R. F. — *Isotopic Analysis for Biochemists*, p. 89. Academic Press Inc., New York, 1954.
- (7) LINDENBAUM, A., SCHUBERT, J. y ARMSTRONG, W. D. — *Anal. Chem.*, 20, 1120 (1948).
- (8) VAN SIKKE, D. D., PLAZIN, J. y WEISIGER, J. R. — *J. Biol. Chem.*, 191, 299 (1951).
- (9) DAKIN, H. D. — *Biochem. J.*, 10, 319 (1916); 11, 79 (1916).
- (10) COHEN, P. P. — *J. Biol. Chem.*, 136, 565 (1940).
- (11) KREBS, H. A. cit en (10).
- (12) VAN SIKKE, D. D., DILLON, R. T., MAC FADYEN, D. A. y HAMILTON, P. — *J. Biol. Chem.*, 141, 627 (1941).
- (13) KEMBLE, A. R. y MAC PHERSON, H. T. — *Biochem. J.*, 56, 548 (1954).
- (14) WOLF, H. en *Organic Reactions*, Ed. por R. Adams, 3, p. 307. J. Wiley and Sons Inc., New York, 1946.
- (15) ADAMSON, D. W. — *J. Chem. Soc.*, 1564 (1939).
- (16) PHARES, E. F. — *Arch. Biochem.*, 33, 173 (1951).
- (17) PHARES, E. F. y LONG, M. — *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2556 (1955).
- (18) STRASSMAN, M. y WENHOUSE, S. — *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1680 (1953).
- (19) BENSON, A. A., BASHAM, J. A., CALVIN, M., GOODALE, T. C., HAAS, V. A. y STEPKA, W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1710 (1950).
- (20) CALVIN, M., HEDERBERGER, C., REID, J. C., TOLBERT, B. M. y YANKWICH, P. E. — *Isotopic Carbon*, p. 31. J. Wiley and Sons, New York, 1949.

INSTITUTO DE QUÍMICA BIOLÓGICA
FACULTAD DE CIENCIAS MÉDICAS
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
LABORATORIO DE METABOLISMO CELULAR
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

Recibido, diciembre de 1960.

ESTUDIO DEL EQUILIBRIO BUTIL BOROXINA-ACIDO BUTIL BORONICO POR ESPECTROMETRIA INFRARROJA (*)

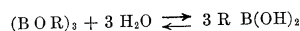
Por

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

SUMMARY. — The methods used for the study, by infrared spectrometry, of the B-trisbutylboroxine conversion to butylboronic acid, adding variable quantities of water, is described. The changes of the equilibrium are followed by the variations of some characteristic frequencies in the 2-16 μ region.

INTRODUCCION

Diversos problemas relacionados con el equilibrio boroxina-ácido borónico:



requieren el estudio del mismo mediante métodos que permitan seguirlo en sus variaciones y establecer valores comparativos. Uno de los caminos más apropiados es el estudio de los espectros de absorción en el infrarrojo, observando las variaciones de la intensidad de las bandas características de cada uno en mezclas de diferentes proporciones.

Este estudio se encaró partiendo de una determinada boroxina y agregando cantidades crecientes de agua, no superior a la estequiométrica para la formación del correspondiente ácido borónico.

Como es importante estudiar la cinética de la reacción de hidratación, se intentó dicho estudio eligiendo la banda de vibración O — H (2,91 μ) del ácido borónico, según se describe más adelante.

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

75

DISCUSION DE RESULTADOS

Del estudio de los espectros infrarrojos obtenidos del equilibrio butilboroxina-ácido butilborónico en exceso de agua y en función del tiempo, surgen las siguientes consideraciones:

- a) La banda del — OH del butanol en 2,74 μ (3650 cm^{-1}) disminuye ligeramente y aparece en un tiempo inferior a los cinco minutos.
- b) La banda del — OH del ácido borónico en 2,91-2,93 μ (3435-3412 cm^{-1}) aumenta muy ligeramente y puede considerarse casi constante.
- c) La banda del — OH del ácido bórico en 3,13 μ (3195 cm^{-1}) disminuye.

De todo ello se deduce que la totalidad del ácido borónico obtenible se forma rápidamente en condiciones de exceso de agua. Puede suponerse, además, que la disminución del butanol y del ácido bórico se debería al desplazamiento del equilibrio hacia la formación de borato de butilo aunque, como las variaciones observadas no son muy grandes, podrían considerarse dentro del error experimental.

Correspondía, por otra parte, estudiar el equilibrio en defecto de agua, para lo cual se lo observó con distintas concentraciones de boroxina y Cl_4C , aumentando las cantidades en defecto de agua, hasta la concentración estequiométrica exacta.

A medida que se aumenta la proporción de agua agregada, las bandas de — OH adjudicables al butanol, al ácido bórico y al ácido borónico aumentan (la última en mayor proporción); las cantidades estequiométricas de agua favorecen la formación de ácido borónico, sin aumento en las proporciones de ácido bórico y butanol. Por consiguiente, puede elegirse la banda correspondiente al ácido borónico como criterio real y seguro para seguir el equilibrio.

Las bandas de vibración "de estiramiento" del — CH en la zona 3,41-3,49 μ (2930-2865 cm^{-1}) (1), no se prestan al estudio del equilibrio porque permanecen más o menos constantes, lo cual era de esperar. Lo mismo puede decirse de la banda que aparece

en 7,30 μ (1370 cm^{-1}), que corresponde a la vibración "de deformación" de los grupos — CH_2 y — CH_3 .

Entre 6,00 y 6,25 μ (1667-1600 cm^{-1}) se observa una banda ancha que aumenta ligeramente. Aparece también en los espectros de boroxinas y ácidos borónicos del trabajo de Snyder y colaboradores (2).

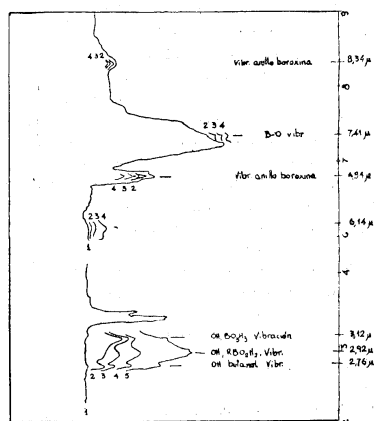


FIG. 1.

1. Butil boroxina en Cl_4C .
2-5. Idem + cantidades crecientes de agua.

En 6,81 μ (1470 cm^{-1}) aparece la banda de vibración del anillo de la boroxina, que efectivamente disminuye con el agregado de agua. Por consiguiente, también es útil para seguir el equilibrio.

La banda más fuerte es la que aparece en 7,41 μ (1350 cm^{-1}) adjudicable a la vibración de estiramiento de B — O, que aparece tanto en las boroxinas como en los ácidos borónicos (2,3) y por esta razón no resulta útil para estudiar el equilibrio.

La banda que aparece en $8,25 \mu$ (1212 cm^{-1}), muy aguda, puede adjudicarse al butanol. La que se observa en $8,34 \mu$ (1200 cm^{-1}) permanece más o menos constante (sólo parece disminuir algo). Es adjudicable a una vibración del anillo de la boroxina (4), pero también a la vibración de deformación del B—O (5) del bórico y/o del borónico. Por lo tanto, no sirve para ser usada como criterio seguro para estudiar el equilibrio.

La banda de vibración en $9,33 \mu$ (1072 cm^{-1}), que parecería corresponder a la sustitución 1:3:5 del anillo de la boroxina, aparece muy débil para poder ser estudiada.

En la región $13,80-14,02 \mu$ ($724-713 \text{ cm}^{-1}$) se observa una banda ancha que corresponde a la vibración de deformación fuera de plano del anillo de las boroxinas. En el trabajo de Snyder (2) se usa la presencia de esta banda como criterio seguro para identificar boroxinas. Nosotros no podemos concluir lo mismo (6) y preferimos usar el aumento de las bandas en $2,90-2,92 \mu$ ($3447-3425 \text{ cm}^{-1}$) del —OH del ácido borónico, que aumenta significativamente y la banda en $6,81 \mu$ (1470 cm^{-1}) de vibración del anillo de la boroxina, que disminuye progresivamente, como criterios seguros y reales para seguir las modificaciones del equilibrio estudiado.

La figura 1 ilustra mejor todo lo anteriormente expuesto.

EXPERIMENTAL

a) Estudio de la variación de la intensidad de las frecuencias fundamentales para distintas mezclas:

En un tubo cerrado con tapón de goma y lavado con nitrógeno seco, libre de oxígeno, se introdujeron con una jeringa las cantidades de reactivos que se indican en la Tabla 1. Los volúmenes de boroxina y agua se midieron con una microjeringa calibrada AGLA.

TABLA 1

	Cl ₂ C	Boroxina	Agua
1.....	2 ml	0,2 ml	0 μ l
2.....	2 ml	0,2 ml	10 μ l
3.....	2 ml	0,2 ml	20 μ l
4.....	2 ml	0,2 ml	30 μ l
5.....	2 ml	0,2 ml	37,5 μ l

Se agitó y se dejó en reposo durante 1,5 hs antes de sacar muestra con una jeringa, con la que se cargó la celda (0,1 mm, ClNa), compensando el segundo haz con Cl₂C, utilizando un espectrómetro infrarrojo Beckman IR-5.

b) Estudio de la variación de intensidad de las frecuencias fundamentales, en función del tiempo, en exceso de agua:

Se procedió, como antes, partiendo esta vez de 0,3 ml de butilboroxina en 3 ml de Cl₂C y agregando 60 μ l de H₂O. Se agitó y se extrajo muestra, con la que se cargó inmediatamente una celda (0,1 mm, F₂Ca), registrándose la zona 2,5-3,5 μ . Se repitió el procedimiento, consiguiéndose estudiar dicha banda a los 1,5, 5,6, 10, 15, 20 y 70 minutos después del agregado de agua.

Los espectros fueron obtenidos también en este caso con un espectrómetro Beckman IR-5.

CONCLUSIONES

Se han elegido, de acuerdo a la discusión precedente, las bandas en $2,90-2,92 \mu$ ($3447-3425 \text{ cm}^{-1}$) y la banda en $6,81 \mu$ (1470 cm^{-1}) como las más convenientes para la determinación del equilibrio boroxina-ácido borónico, generalizando los resultados encontrados con la butil boroxina y el ácido butilborónico. La obtención de un gráfico como el de la figura 1, permite, utilizándolo como gráfico de calibración, la determinación de valores instantáneos, así como la fijación de relaciones recíprocas de concentración.

Las tentativas para estudiar la cinética de la reacción de hidratación en sistemas con exceso de agua no resultan muy concluyentes, y aunque pueden sacarse algunas conclusiones generales, es evidente que se requiere la utilización de equipos de espectrometría infrarroja de barrido ultrarrápido (registro osciloscópico). Con dicha técnica podrá completarse la información recogida en estas experiencias. Se deduce, como primera conclusión, que la hidrólisis es completa al cabo de 1,5 min. en presencia de un exceso de agua. La información con respecto a la cinética de dicha reacción de hidrólisis, debe recogerse de determinaciones realizadas con espectrometría continua ultrarrápida y con métodos conductimétricos adecuados.

AGRADECIMIENTO

Se agradece a las autoridades y al personal del Laboratorio Invar, el haber facilitado la utilización del equipo de espectrometría infrarroja.

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. J. BELAMY. — *Infrared Spectra of Complex Molecules*, New York, 1958.
- (2) SNYDER, KONECKY y LENNARZ. — *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2611, (1958).
- (3) WERNER y O'BRIEN. — *Australian Journal of Chem.*, 8, n° 3, 355 (1955).
- (4) BRADLEY, RYSCHEWITSCH y STIBLER. — *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2635, (1959).
- (5) SEVOSY y CLARK. — *The Journal of Chem. Phys.*, 26, n° 5, 1175, (1958).
- (6) CARRAZZONI, MOLINARI y VIDELA. — *Sesiones Químicas Argentinas*, 1960.

LABORATORIO DE FLUOROQUÍMICA
COMISIÓN NACIONAL DE LA ENERGÍA ATÓMICA
Y CÁTEDRA DE QUÍMICA INORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ANALES DE LA ASOCIACIÓN QUÍMICA ARGENTINA

HIPÓLITO YRIGOIEN 679 — BUENOS AIRES

Teléfono: 34 - 4687

Director: Dr. ANDRÉS O. M. STOPPANI

Secretario: Dr. JORGE COMÍN

Redactores: Dres. CARLOS E. CARDINI, PEDRO CATTARDO JORGE O. DEFERRARI,
ARIEL H. GUERRERO, ADOLFO L. MONTES y HANS J. SCHUMACHER

BIBLIOGRAFIA QUÍMICA ARGENTINA

Directora: Dra. NORA FORCEL

Secretaria: Dra. MATILDE FORCEL

Vocal: Dra. RAQUEL ZOCAL

PRODUCTOS
QUÍMICOS
DE ALTA
CALIDAD

Elaborados en el país
a partir de materias
primas argentinas

ACETATOS - METANOL - DIACETONA-ALCOHOL -
DISOLVENTE "A. 3" - BENCENO - FORMOL -
HEXAMETILENTETRAMINA - PARAFORMALDEHÍ-
DO - AGUA OXIGENADA 100 y 130 VOL. - SODA
CAUSTICA - CLORO LÍQUIDO - ACIDO CLOR-
HÍDRICO - HEXACLOROCICLOHEXANO - DICLO-
RODIFENILTRICLOROETANO (D.D.T.) - ÉSTER
BUTÍLICO DEL ACIDO 2,4 D - P-DICLOROBEN-
CENO - CLORAL - ACIDO MONOCLOROACE-
TICO - MONOCLOROBENCENO.



ATANOR S.A.M.

INVISIBLE FACTOR DE SU BIENESTAR

Local 348 - T. E. 32-8147

Buenos Aires

Fábricas en: Muzos (Prov. de Bs. Aires)
y Río Tercero (Prov. de Córdoba)