

Fotoquímica láser IR en mezclas de diborano y tricloruro de boro

Antonio M. Barriola, Zélideth Lasser y Carlos Báez*

*Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89.000
Caracas 1080-A, Venezuela*

Recibido: 24-04-98 Aceptado: 02-02-99

Resumen

Mezclas de diborano, B_2H_6 , y tricloroborano, BCl_3 , en diversas proporciones fueron irradiadas con un láser de onda continua de CO_2 , sintonizado en la línea P-20 ($944,21\text{ cm}^{-1}$), resultando en la obtención de monoclorodiborano, B_2H_5Cl , y dicloroborano, $HBCl_2$, en cantidades dependientes de las concentraciones iniciales empleadas. Los resultados obtenidos concuerdan con una vía mecanística de tipo térmica.

Palabras clave: Diborano; fotoquímica; láser; tricloroborano.

Infrared laser photochemistry of diborane and boron trichloride mixtures

Abstract

Mixtures of diborane, B_2H_6 , and boron trichloride, BCl_3 , have been irradiated with the P-20 line ($944,21\text{ cm}^{-1}$) of a CW CO_2 laser yielding monochlorodiborane, B_2H_5Cl , and dichloroborane, $HBCl_2$. The yield of each product was dependent on the B_2H_6/BCl_3 ratio and the result seems to follow a thermal reaction path.

Key words: Borohydrides; diborane; laser; photochemistry.

Introducción

En el campo de las reacciones fotoinducidas empleando radiación láser sobre compuestos inorgánicos, los hidruros de boro han sido de los compuestos más estudiados debido a las características inherentes a dichos hidruros, tales como: su gran reactividad, sus altas presiones de vapor y su capacidad para absorber la radiación infrarroja en la zona de emisión del láser de CO_2 (1). El hidruro de boro más estudiado ha sido el diborano, B_2H_6 , el cual es una molécula electrónicamente deficiente, perteneciente al grupo puntual D_{2h} , y que presenta una banda fuerte de absorción en la región

del infrarrojo a $\nu = 973,1\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a un movimiento de aleteo (wagging) que coincide con la línea R-16 de la banda de $10,6\text{ }\mu\text{m}$ emitida por un láser de CO_2 sintonizable. Esto ha permitido irradiar al diborano a dicha frecuencia obteniendo hidruros de boro de mayor peso molecular, tales como pentaborano, B_5H_9 y decaborano, $B_{10}H_{14}$ (1-4).

El tricloruro de boro, BCl_3 , ha sido también empleado en experimentos de química láser. El BCl_3 es una molécula trigonal planar perteneciente al grupo puntual D_{3h} y que presenta cuatro modos normales de vibración. Uno de los modos es el ν_3 (vibración

* Autor para la correspondencia.

asimétrica del modo de estrechamiento B-Cl) el cual es doblemente degenerado debido a la abundancia isotópica ($^{11}\text{B} = 80\%$ y $^{10}\text{B} = 20\%$) y que corresponden a las frecuencias de $^{11}\nu_3 = 956\text{ cm}^{-1}$ y $^{10}\nu_3 = 995\text{ cm}^{-1}$. La banda a 956 cm^{-1} coincide con la línea P-12 de la banda de $10,6\text{ }\mu\text{m}$ del láser de CO_2 , luego es posible irradiar a dicha frecuencia originando estados vibracionales excitados que inducen a nuevas reacciones químicas en las cuales el tricloruro de boro reacciona con diversos sustratos o bien absorbe la radiación IR e induce reacciones químicas al actuar como un sensibilizador (5).

Otros sistemas análogos sometidos a irradiación láser han sido mezclas de diborano y pentaborano las cuales producen decaborano en muy buenas cantidades (6), mientras que la irradiación de mezclas de diborano con alquenos producen trialquilos de boro con muy altos rendimientos (7,8). En el siguiente trabajo se estudia el efecto que la radiación infrarroja proveniente de un láser de onda continua de CO_2 ejerce sobre mezclas de diborano y tricloruro de boro, se comparan los productos obtenidos con los producidos en la reacción térmica y se concluye acerca del tipo de proceso observado al irradiar.

Materiales y Métodos

Materiales y reactivos

En el curso del siguiente trabajo la preparación de las muestras, las mediciones y separaciones finales se llevaron a cabo empleando técnicas de alto vacío (9). La celda empleada para irradiar consiste de un tubo Pyrex de forma cilíndrica, en cuyos extremos se acoplaron ventanas de cloruro de sodio. La celda presenta un adaptador a la línea de vacío, conjuntamente con una llave de vacío. El diseño es de tal forma que garantiza un rápido desmonte para su fácil limpieza. La celda se construyó con una salida lateral para la condensación de los gases empleados. El volumen es de 31 cm^3 y la trayectoria longitudinal es de 11 cm , lo cual

permite su cabida en el compartimiento del aparato de infrarrojo para así seguir el curso de la reacción en todo momento.

Diborano, B_2H_6 . Se sintetizó siguiendo el método reseñado en la literatura (10). Antes de su utilización el diborano era pasado a través de unas trampas a -80°C (baño de acetona-hielo seco) y recogiendo a -196°C (Nitrógeno líquido). El diborano fue caracterizado por su espectro de infrarrojo (11).

Tricloruro de boro, BCl_3 . (Matheson Gas). Se empleó directamente del cilindro previa purificación por condensación del gas a -120°C (baño de metilciclohexano-nitrógeno líquido). El BCl_3 se caracterizó por su espectro de IR comparándolo al reportado en la literatura (12).

Gases, N_2 , He y CO_2 . Se obtuvieron de Gases Industriales de Venezuela. Fueron empleados directamente del cilindro haciéndolos pasar a través de columnas de secado (sílica) para absorber la humedad.

Aparatos

Los espectros de infrarrojo fueron tomados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 735B, empleándose una lámina de poliestireno como referencia. Para la irradiación de las muestras se empleó una fuente de radiación infrarroja láser de CO_2 modelo MIRL-50 de la Advanced Kinetics Inc. El láser es de radiación continua, sintonizable en el intervalo de $9,1$ a $10,1\text{ }\mu\text{m}$ y con una potencia máxima de salida de 50 vatios. La mezcla de gases empleada fue de $\text{He}:\text{N}_2:\text{CO}_2$ en una relación de $2:2:1,4$ con un voltaje de 10KV e intensidades en el rango de los 10 mA . La presión de los gases se mantuvo entre 12 a 15 torr. En todos los casos el láser fue sintonizado en la línea P-20 ($944,21\text{ cm}^{-1}$) de la banda de $10,6\text{ }\mu\text{m}$. El poder empleado fue de $5,5\text{ W}$ y la intensidad de $13,8\text{ W/cm}^2$. El diámetro del haz fue de $0,7\text{ cm}$. La potencia radiante se midió con un medidor de potencias láser de Advanced Kinetics Inc., modelo LPED-20. Para la determinación de las líneas de mayor absorción

de energía en el diborano y tricloruro de boro se empleó un láser de pulso de CO_2 TEA Lumonics, modelo 203-2 y para medir la energías del pulso se emplearon detectores piroeléctricos RjP-735 acoplados a un radiómetro Laser Precision, modelo Rj-7620.

Determinación de las líneas de mayor absorción de energía en diborano y tricloruro de boro

Para cada una de las líneas del láser se llevaron a cabo las siguientes medidas: energía total, energía absorbida por la celda y energía absorbida por 10 torr del gas (B_2H_6 o BCl_3 , según el caso). Se hicieron los cálculos correspondientes para saber que línea o líneas se absorben con mayor intensidad en relación al espectro de infrarrojo. Se observó que la línea de mayor absorción correspondía generalmente a la banda de mayor ab-

sorción en el infrarrojo (Figuras 1 y 2). En base a dichos experimentos se decidió irradiar con la línea P-20 ($944,21 \text{ cm}^{-1}$) de la banda de $10,6 \mu\text{m}$, ya que además de tener una potencia de salida apropiada, es absorbida eficientemente por los dos compuestos de boro.

Irradiación de mezclas de diborano y tricloruro de boro empleando un láser de radiación continua de CO_2

En una línea de vacío con secciones de volúmenes calibrados se determinó la cantidad de cada uno de los componentes constituyentes de las mezclas. De esta manera se prepararon mezclas de B_2H_6 y BCl_3 en proporciones variadas de: 4:1 ; 3:1 ; 2:1 ; 1:1 ; 1:2 y 1:3. Cada muestra fue recogida en la celda de irradiación por condensación a temperatura de nitrógeno líquido, posterior-

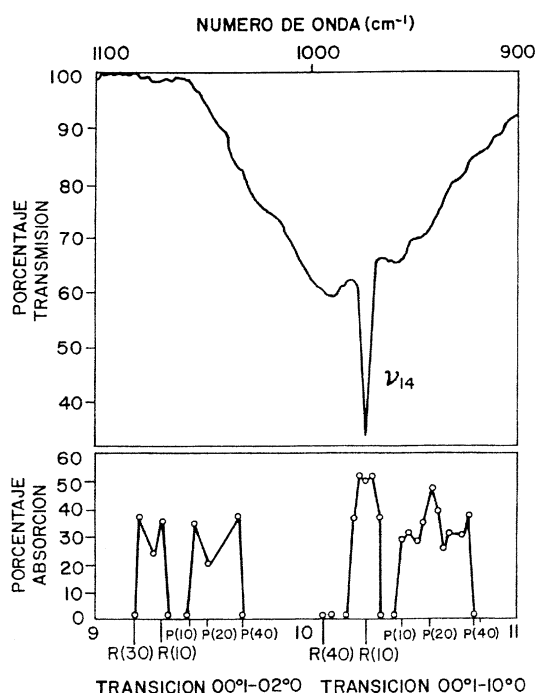


Figura 1. Espectro IR del B_2H_6 en la zona de 9 a $11 \mu\text{m}$ (1100 a 900 cm^{-1}) conjuntamente con el espectro de absorción de radiación láser IR del B_2H_6 en función de las líneas del láser.

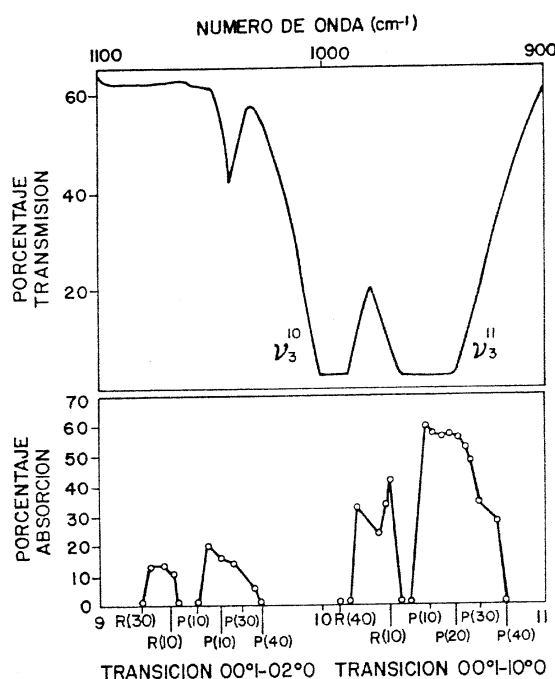


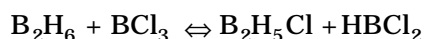
Figura 2. Espectro de IR del BCl_3 en la zona de 9 a $11 \mu\text{m}$ (1100 a 900 cm^{-1}) conjuntamente con el espectro de absorción de radiación láser IR del BCl_3 en función de las líneas del láser.

mente se dejó llegar a temperatura ambiente y se irradió con la línea P-20 ($944,21 \text{ cm}^{-1}$) de la banda de $10,6 \mu\text{m}$. El tiempo de irradiación fue de seis minutos, midiéndose la potencia radiante al comenzar y al finalizar el experimento y se tomó el promedio. Se tomaron espectros infrarrojos antes y después de cada experimento. A la muestra irradiada se le midió la presión total y la presión parcial de hidrógeno (por diferencia) luego de eliminar éste de la mezcla enfriada a -190°C . Todas las muestras se destilaron en la línea de vacío pasándolas a través de trampas a -120°C (baño de nitrógeno líquido/metilciclohexano), detectándose la producción de monoclorodiborano ($\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$) y dicloroborano (HBCl_2) como productos principales. Las concentraciones relativas de reactantes y productos fueron determinadas empleando las técnicas convencionales de medición de bandas en el infrarrojo (13).

Resultados y Discusión

Reacción térmica entre el diborano y el tricloruro de boro

La reacción entre mezclas de diborano y tricloruro de boro ha sido ampliamente estudiada por diversos autores (14, 15). Dicha mezcla produce una serie de reacciones complejas las cuales alcanzan condiciones de equilibrio para dar monoclorodiborano, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, y dicloroborano, HBCl_2 , según la reacción:



Ahora bien, para que la reacción ocurra en una cierta extensión debe haber un incremento en la temperatura del sistema, y si las concentraciones relativas de los reactantes difieren, se formarán los productos en diferentes concentraciones, provocando reacciones colaterales hasta alcanzar una condición de equilibrio. A temperaturas altas cuando la concentración de B_2H_6 es mayor que la de BCl_3 el producto mayoritario es $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, mientras que si la concentración del BCl_3 es mayor, se forma HBCl_2 en mayor proporción.

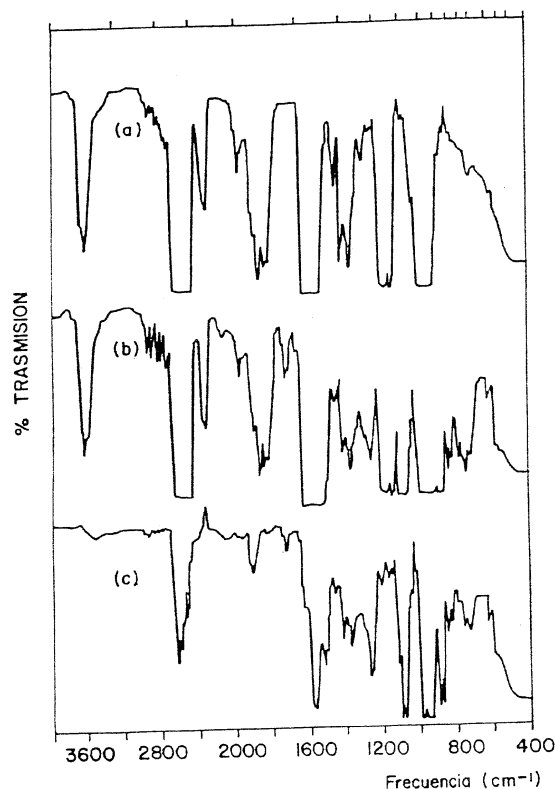


Figura 3. Espectros IR en fase gaseosa de la mezcla $\text{B}_2\text{H}_6/\text{BCl}_3$ en proporción 1:1. (a) Antes de ser calentada. (b) Después de ser calentada a 36°C por 48 horas. (c) Fracción atrapada a -120°C .

A fin de corroborar que no ocurre reacción apreciable a temperatura ambiente, se preparó una muestra de $\text{B}_2\text{H}_6/\text{BCl}_3$ en una proporción de 1/1 (aproximadamente 119 torr de cada uno) y se observaron los cambios que ocurrían en la mezcla empleando espectroscopía de infrarrojo. Al cabo de 24 horas no era apreciable ningún cambio para mezclas con una presión total cercana a los 200 torr. Si la mezcla era calentada a 36°C durante 48 horas se observó la formación de monoclorodiborano ($\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$) y dicloroborano (HBCl_2) en muy bajos rendimientos (1-3% basado en el IR). En un experimento tipo, en la Figura 3a se muestra el espectro IR de la mezcla antes de ser calentada, en la Figura 3b después de ser calentado a 36°C

por 48 horas y en la cual se observa la disminución de las bandas debidas al diborano y tricloroborano, la aparición de nuevas bandas y la formación de pequeñas cantidades de HCl (banda centrada en 2885 cm^{-1}). Por último en la Figura 3c se muestra la fracción atrapada a -120°C , lo cual permite separar los boranos más pesados (BCl_3 y HBCl_2) de los compuestos más volátiles (HCl, B_2H_6 y $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$). En la Figura 4 se muestra la variación del porcentaje de los reactantes y productos calculados en función del tiempo.

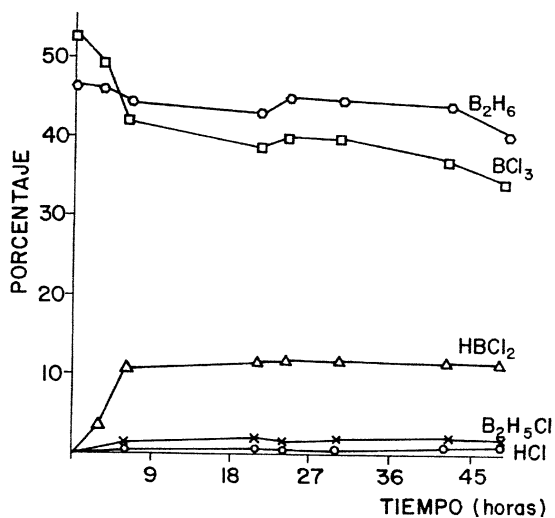


Figura 4. Variación de los porcentajes de los componentes de la mezcla $\text{B}_2\text{H}_6/\text{BCl}_3$ en proporción 1:1, al ser calentada a 36°C durante 48 horas.

El hecho de que la mezcla no reaccione a temperatura ambiente a una velocidad apreciable nos permite irradiarla a fin de estudiar el comportamiento del sistema bajo la acción de la radiación láser.

Irradiación de mezclas de diborano y tricloruro de boro con un láser de radiación continua de CO_2

Tal y como se indica en la Tabla 1, se irradiaron mezclas de B_2H_6 y BCl_3 en diferentes proporciones relativas y manteniendo la presión total del sistema cercana a 200 torr. Las muestras fueron irradiadas con la línea P-20 ($944,21\text{ cm}^{-1}$) de la banda de $10,6\text{ }\mu\text{m}$ de un láser de CO_2 de onda continua. Se eligió dicha línea ya que como se observa en los gráficos 1 y 2, a dicha frecuencia ambos compuestos absorben fuertemente la radiación. Todos los experimentos fueron analizados empleando espectroscopía de infrarrojo, tomando los espectros antes e inmediatamente después de irradiadas las mezclas, además de la fracción aislada a -120°C (En la Figura 5 se muestra un experimento representativo correspondiente a la proporción $\text{B}_2\text{H}_6/\text{BCl}_3 = 2/1$). El análisis de los diferentes espectros para cada experimento en particular muestra cambios significativos, en los que inicialmente se observan las bandas características del diborano a $3700\text{-}3600$, $2614\text{-}2522$, $1870\text{-}1850$,

Tabla 1

Valores de las presiones parciales iniciales y de los productos finales después del fraccionamiento a -120°C junto con los valores de potencia promedio empleados

Proporción	Presiones parciales (torr)						Potencia (w)
	B_2H_6	BCl_3	P_{Total}	H_2	$\text{HBCl}_2 + \text{BCl}_3$	$\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{B}_2\text{H}_6$	P_{prom}
4:1	171	37	208	16	22	164	4,0
3:1	156	52	208	31	32	154	4,6
2:1	133	67	200	31	37	111	3,9
1:1	104	104	208	31	90	103	2,8
1:2	67	133	200	31	126	52	4,5
1:3	52	163	215	31	148	23	3,9

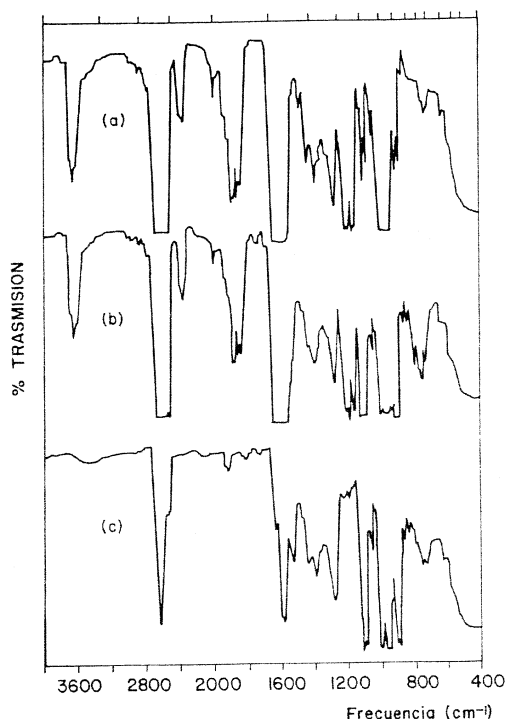


Figura 5. Espectro representativo en fase gaseosa de la mezcla B_2H_6/BCl_3 en proporción 2:1. (a) Antes de ser irradiada. (b) Después de irradiada. (c) Fracción atrapada a $-120^\circ C$.

1604, 1175 y 974 cm^{-1} (11) y del tricloruro de boro con bandas fuertes en la zona de 1995-1984, 1918-1905, 1415, 1370-1200 y $1000-900\text{ cm}^{-1}$ (12), los espectros infrarrojo de las muestras después de irradiadas, muestran una disminución significativa de las bandas debidas al diborano y tricloruro de boro, y la aparición de nuevas bandas. En las fracciones atrapadas a $-120^\circ C$ se observan claramente la bandas fuertes de absorción B-H a 2618 cm^{-1} y dos bandas nuevas a $1110-1085\text{ cm}^{-1}$ y a $897-884\text{ cm}^{-1}$ (Figura 5c), las cuales son asignadas al $HBCl_2$ tal y como ha sido reportado por otros investigadores (16, 17). La banda de absorción alrededor de 1600 cm^{-1} (observada en los espectros tipo b) fue asignada al monoclorodiborano y es en todos los casos una banda pequeña indicando su poca producción.

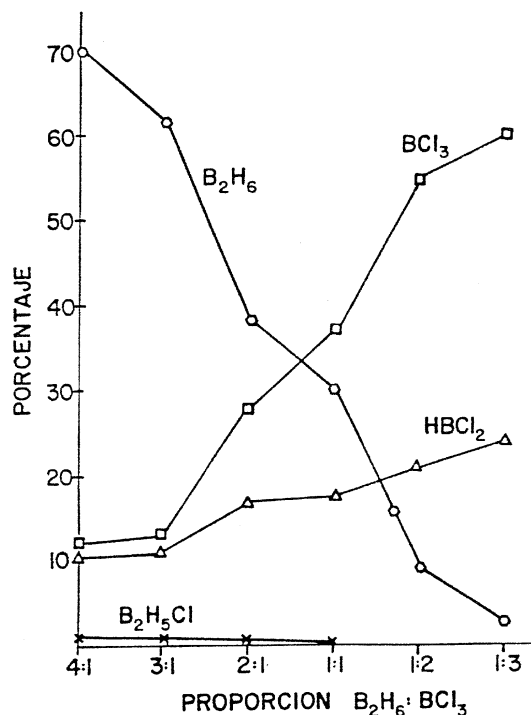
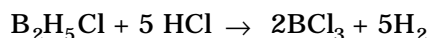


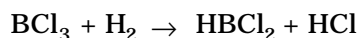
Figura 6. Variación de los porcentajes de los componentes de la mezcla B_2H_6/BCl_3 irradiada con un láser continuo de CO_2 en función de la proporción de la mezcla inicial.

En la Figura 6 se muestran los porcentajes de productos y reactantes obtenidos en función de las concentraciones relativas de la mezcla B_2H_6/BCl_3 . En todos los experimentos realizados se muestra que el dicloroborano es formado en mayor cantidad que el monoclorodiborano y además, a medida que disminuye la proporción de B_2H_6/BCl_3 aumenta la producción de dicloroborano, mientras que la cantidad de monoclorodiborano comienza a hacerse apreciable al aumentar el diborano en las mezclas. Estos resultados siguen un comportamiento similar al reportado por J. Cueilleron y J. Bouix (15) cuando realizaron la reacción térmica. En todos los casos estudiados se observó la formación de un depósito blanco en la pared de la celda próxima a la entrada de la radiación láser, este producto se formó en pocas cantidades y es de consistencia polimérica, origi-

nándose debido al calentamiento de la ventana de NaCl causado por la radiación láser. Un análisis de los productos también mostró la presencia de hidrógeno en cantidades apreciables. El hidrógeno fué medido por diferencia entre el material condensable a -190°C y el material no condensable, por lo que su estimación es aproximada. El hidrógeno se produce por la fotodescomposición directa del diborano o al actuar el BCl_3 como sensibilizador descomponiendo al diborano en material polimérico e hidrógeno. Otra forma de producir hidrógeno es a través de la reacción:



que ocurre rápidamente en fase gaseosa a 25°C (18). Si bien, esta última reacción explicaría el bajo rendimiento observado en la producción de monoclorodiborano, debería producirse HCl en cantidades apreciables, lo cual estaría condicionada a que ocurriese la reacción:

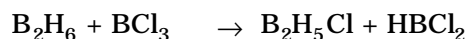
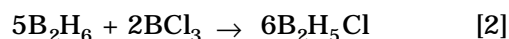
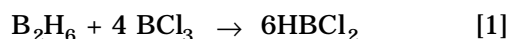


la cual ha sido reportada por Rockwood (19) que ocurre empleando condiciones energéticas más severas que las usadas en el presente trabajo. Además, en todos los experimentos efectuados no se observó la formación de HCl, en adición a las pequeñas cantidades (trazas) formadas debido a la alta reactividad del BCl_3 con el epóxido de la celda o residuos de grasa presentes en el sistema de vacío; de hecho la mayor producción de HCl ocurre en el experimento térmico y esto es debido al largo tiempo (48 horas) en que la mezcla estuvo en la celda de pirólisis. Por lo tanto descartamos que la presencia de hidrogeno y la poca producción de monoclorodiborano sea debido a reacciones colaterales discutidas anteriormente.

Conclusiones

Los resultados obtenidos al irradiar mezclas de diborano y tricloruro de boro in-

dican que el tricloruro de boro absorbe la radiación infrarroja distribuyéndola a través de sus modos de vibración hacia un mecanismo de transferencia de energía por colisiones para dar productos similares a los obtenidos en la reacción térmica. Es decir, se podría suponer esquemáticamente que se favorece la reacción [1] por sobre la [2]



la cual se hace importante al aumentar la cantidad de diborano en la mezcla. Al tener el tricloruro de boro un poder de absorción de radiación IR mayor que la del diborano es factible que el rendimiento del dicloroborano sea mayor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICIT (proyecto S1-1290) y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (proyectos S1-CB-216 y S1-CB-807) los aportes financieros para el desarrollo de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. BARRIOLA A.M. *Acta Cient Venezol* 37: 607-611, 1986.
2. SHATAS S., GREGORY D., SHATAS R., RILEY C. *Inorg Chem* 17: 163-165, 1978.
3. RILEY C., SHATAS S., ARKLE V. *J Am Chem Soc* 100: 658-660, 1978.
4. RILEY C., SHATAS R. *J Phys Chem* 83: 1679-1683, 1979.
5. KARLOV N.V. *Applied Optics* 13(2): 301-309, 1974.
6. HARTFORD A., ATENCIO J. *Inorg Chem* 19: 3060-3062, 1980.
7. BARRIOLA A. M., MANZANARES C., DE JESUS J.C. *Inorg Chim Acta* 98: L43-L45, 1985.

8. BARRIOLA A.M., VALCARCEL L. **Spectrochim Acta**. 46A: 449-453, 1990.
9. SHRIVER D.F. **The Manipulation of Air Sensitive Compounds**, McGraw Hill. New York (USA), p. 1-52, 1969.
10. JOLLY W.L. **The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds**, Prentice Hall, New York (USA), pp 492, 1970.
11. LORD R. C., NIELSEN E. **J Chem Phys** 19: 1-10, 1951.
12. SCRUBY R.E., LACHER J.R., PARK J.D. **J Chem Phys** 19: 386- 387, 1951.
13. NADEAU H.G., OAKS D.M. Jr. **Anal Chem** 32(11): 1480-1484, 1960.
14. KERRIGAN J.V. **Inorg Chem** 3(6): 908-910, 1964.
15. CUEILLERON J., BOUIX J. **Bull Soc Chim Franc** 8: 2945-2949, 1967.
16. BASS C.D., LYNDY L., WOLFRAM T., DEWAMES R.E. **J Chem Phys** 40:3611-3618, 1964.
17. BASS C.D., LYNDY L., WOLFRAM T., DEWAMES R.E. **Inorg Chem** 3: 1063-1064, 1964.
18. MYERS H.W., PUTNAM R.F. **Inorg Chem** 2: 655-657, 1963.
19. ROCKWOOD S.D., HUDSON J.W. **Chem Phys Lett** 34: 542-545, 1975.