



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE BOROHI DRURO DE
SODIO (Na BH_4) E HI DRURO DE LITIO Y
ALUMINIO (Li AlH_4).

T E S I S
Que para obtener el título de:
Q U I M I C O
p r e s e n t a :
Ma. Evangelina Sierra Carrillo

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1 CLAS: Tesis

ADG. 1976

FECHA 1976

PROC. U.C.

~~400~~ 400



QUINHOA

PRESIDENTE Profr. Alberto Obregón Pérez
VOCAL Profr. Emilio Barragán Hdez.
SECRETARIO Profr. Martha Rodríguez Pérez
1er. SUPLENTE Profr. Mercedes Meijueiro M.
2o. SUPLENTE Profr. Cristina Pérez de Kaller

Sitio donde se desarrolló el Tema:

FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTE: Ma. Evangelina Sierra Carrillo

ASESOR: Emilio Barragán Hdez.

A mis padres con cariño y
agradecimiento al proporcio
narme la Carrera.

A Leopoldo por su amor y apoyo.

Al Ing. Emilio Barragán Hernández
por su orientación para realizarla

I N D I C E

CAPITULO I

Pág.

- 1.- Generalidades
- 2.- Mecanismo de reacción
- 3.- Hidrólisis de productos reducidos

CAPITULO II

- 1.- Obtención de Hidruro de litio y aluminio
- 2.- Obtención de Borohidruro de sodio

CAPITULO III

- 1.- Métodos de análisis del hidruro de litio y aluminio.
- 2.- Métodos de análisis del borohidruro de sodio.

CAPITULO IV

- 4.1.1.- Propiedades del hidruro de litio y aluminio.
- 4.1.2.- Reacciones del hidruro de litio y aluminio.
- 4.1.3.- Reacciones con compuestos inorgánicos y organometálicos.
- 4.1.4.- Compuestos que contienen hidrógeno activo.
- 4.1.5.- Extracción por cromatografía de gases de compuestos que contienen oxígeno, con ácido bórico e hidruro de litio y aluminio.

- 4.1.6.- Síntesis de los hidruros de Ge, P, As, Sb, por la reacción en fase sólida del óxido-correspondiente con hidruro de litio y aluminio.
- 4.1.7.- Determinación de fósforo (V) y arsénico (V) en compuestos orgánicos usando hidruro de litio y aluminio como reductor.
- 4.1.8.- Rompimiento de los enlaces C-Si por hidruro de litio y aluminio en tetrahidrofurano.
- 4.1.9.- Reacción del hidruro de litio y aluminio con aminas secundarias en dietil éter.
- 4.2.1.- Propiedades del borohidruro de sodio.
- 4.2.2.- Reacciones del borohidruro de sodio.
- 4.2.3.- El borohidruro de sodio como un agente bloqueador de aldehídos por microscópio-electrónico en histoquímica.
- 4.2.4.- Reacción de o-dinitrobencenos con borohidruro de sodio.
- 4.2.5.- Efecto de éteres cíclicos en la reducción de cetonas con borohidruro de sodio en disolventes aromáticos.
- 4.2.6.- Reducción de compuestos orgánicos con sistemas de sales de borohidruro de sodio-metales de transición. II.- Reducción de compuestos nitro-aromáticos a compuestos-

azoxi con borohidruro de sodio- CoCl_2 (cloruro cobaltoso).

- 4.2.7.- Separación de sodio mezclado con iridio - empleando borohidruro de sodio, estandarización de soluciones de rodio (III).

CAPITULO V

- 1.- Conclusiones

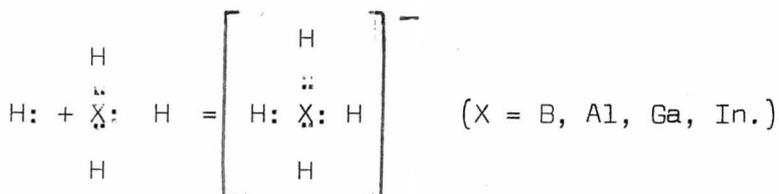
CAPITULO VI

- 1.- Bibliografía.

1.- GENERALIDADES .

Los hidruros complejos más importantes son los que - contienen boro, aluminio, galio e indio, como por ejemplo: - el borohidruro de sodio (NaBH_4), hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), hidruro de litio y galio (LiGaH_4) y triborohidruro de aluminio $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Los iones XH_4^- son tetrahédricos, su estructura fué establecida experimentalmente para el ión borohidruro BH_4^- .

Su formación se presenta como:



es decir que el grupo XH_3 se comporta como un aceptor de - electrones y el ión hidruro como un donante; de donde las - estabilidades químicas y térmicas de estos aniones varían de acuerdo al carácter ácido de los distintos XH_3 . La estabilidad sigue el orden $\text{B} > \text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$.

La estabilidad y otras propiedades de una determinada sal XH_4^- dependen también de la naturaleza del catión - que aunque el borohidruro de sodio (NaBH_4) es completamente iónico, existen otros borohidruros y sales derivadas de los iones AlH_4^- y GaH_4^- que presentan carácter parcialmente covalente. En general, los hidruros más covalentes se hidrolizan rápidamente y a menudo en forma explosiva al reaccionar-

con agua e inflamándose en el aire.

El descubrimiento y estudio de estos compuestos se considera uno de los desarrollos más importantes de la química inorgánica debido a su gran utilidad como reductores y fuentes de iones hidrógeno. Son útiles tanto en química orgánica como en inorgánica siendo los más empleados como reductores el hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), el borohidruro de sodio (NaBH_4) ó de potasio (KBH_4), los cuales se estudian a continuación. (17).

El hidruro de litio y aluminio fué descubierto por el profesor Schlesinger y sus colaboradores Finhotl y Bond en la Universidad de Chicago. Gracias a su descubrimiento, los trabajos de investigación en todos los campos de Química ha sido grandemente facilitada y muchas síntesis importantes y complicadas así como determinación de estructura, particularmente en la química de alcaloides y terpenos ha sido exitosamente presentado.

Este reactivo ha hecho posible la reducción de un amplio rango de grupos funcionales polares, así como otras funciones. Las reacciones de ellos son realizadas en una forma simple, sin dificultades experimentales y dan en la mayoría de los casos buenos rendimientos.

Se sabe que la Química Orgánica no posee un gran número de reactivos de aplicación general, el hidruro de litio y aluminio es indudablemente uno de éstos. Se ha probado su utilidad y ha llegado a ser indispensable en muchas técnicas en laboratorios químicos. Recientemente han sido descubiertos otros hidruros complejos que están siendo usados para reducciones en Química Orgánica. El deuterio de litio y-

aluminio (LiAlD_4) y tritio de litio y aluminio (hidruro-t de litio y aluminio) LiAlT_4 , pueden ser introducidos en moléculas orgánicas; los cuales son de especial interés en la investigación de mecanismos de reacción de reducciones por hidruros complejos.

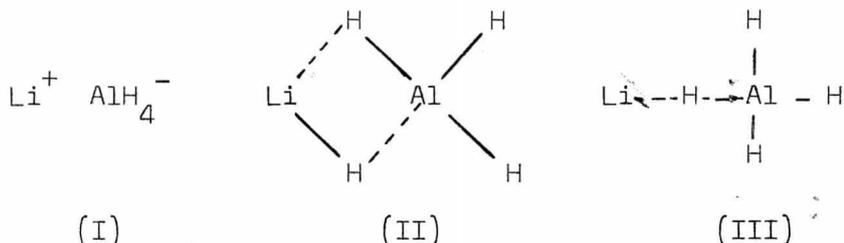
Menos reactivos son los borohidruros de litio, sodio y potasio que se usan para reducciones selectivas y parciales. El borohidruro de litio (LiBH_4) reduce en disolventes inertes solo el carbonilo y la función ester, mientras que el borohidruro de sodio reacciona con el grupo carbonilo y en algunos casos con lactonas, cloruros de ácido y ésteres aún en soluciones acuosas ó en metanol. El borohidruro de potasio es similar al hidruro de litio y aluminio.

Constitución del hidruro de litio y aluminio - - -
(LiAlH_4).

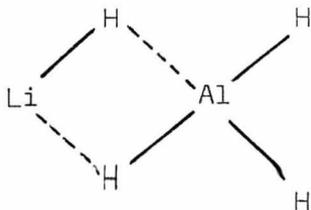
La constitución del (LiAlH_4) hidruro de litio y aluminio no ha sido todavía asegurada, pero por analogía con el borohidruro de litio y de acuerdo con algunas investigaciones recientes, se cree que el hidruro de litio y aluminio tiene una estructura polar que consiste de aniones aluminohidruros tetrahedrales (AlH_4^-) y cationes de litio, éste último es fuertemente disuelto en soluciones etéreas. Es razonable suponer que los iones aluminohidruro en esta solución son parcialmente disociados en iones hidruros (H^-) e hidruros neutros de aluminio (AlH_3). La presencia de cationes AlH_2^+ en soluciones de hidruro de litio y aluminio han sido sugeridas, pero no experimentadas no existiendo evidencia de la presencia tales iones. (25).

Otros autores por el contrario dicen que la estructura

ra de los cristales de hidruro de litio y aluminio y el boro hidruro de litio (LiBH_4) ha sido determinada a partir de rayos X y la simetría tetrahedral del AlH_4^- y BH_4^- está bien establecida. En solución, la presencia de especies iónicas (I) ó covalentes (II), (III), no ha sido definitivamente establecida aún cuando estos tipos se han propuesto, que existen en dietil éter y tetrahidrofurano. Los estudios de peso molecular y conductancia han sugerido que alguna forma de asociación con el soluto ocurre en solución.



Wiberg y Craff presentaron medidas del peso molecular del hidruro de litio y aluminio en dietil éter y encontraron que el soluto está asociado. La asociación extensiva del borohidruro de litio (LiBH_4) también se observó en dietil éter por Noth.. Se propuso que la asociación observada del hidruro de litio y aluminio es debido a la formación de puentes de hidrógeno. (37).



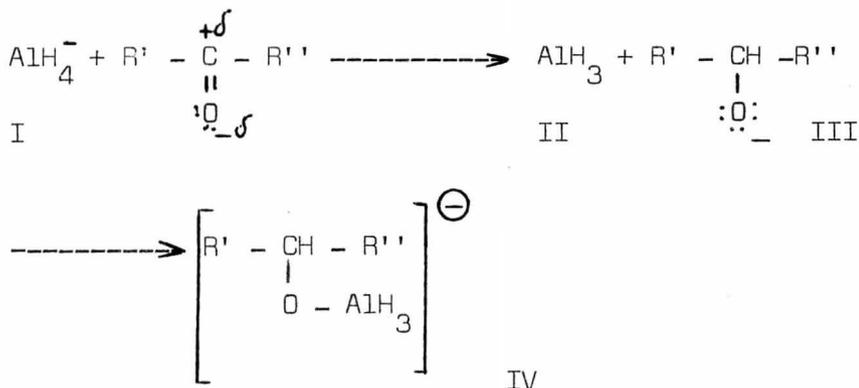
Ventajas del hidruro de litio y aluminio.

Desde que fué descubierto y señaladas sus propiedades reductoras, este nuevo reactivo ha sido aplicado para la reducción de varios grupos funcionales polares y para determinaciones analíticas cuantitativas. Sus cualidades son las siguientes:

- 1) Es regularmente estable a temperatura ambiente en una atmósfera seca.
- 2) Es soluble en dietil éter.
- 3) Su peso molecular es relativamente pequeño ($M=38$) y una molécula gramo libera 4 átomos-gramo de hidrógeno.
- 4) La mayoría de las reducciones con hidruros de litio y aluminio se realizan fácil y suavemente a temperatura ambiente sin reacciones secundarias.
- 5) Puede ser usado para reducir un amplio rango de compuestos orgánicos.
- 6) Da en general muy buenos rendimientos.
- 7) No reacciona sobre dobles enlaces.
- 8) No afecta los centros de racemización asimétricos
- 9) No se requiere un equipo especial de laboratorio-para las reducciones con hidruro de litio y alumi nio. (25).

2.- MECANISMO DE LA REDUCCION DEL HIDRURO.

Transferencia del ión hidruro bimolecular.- Las reducciones del LiAlH_4 probablemente proceden por una reacción de desplazamiento bimolecular, por la transferencia intermolecular de un ión hidruro a partir del anión aluminohidruro a un electrón deficiente en el centro (usualmente un átomo de carbono), causando el desplazamiento de un átomo fuertemente electronegativo (oxígeno, nitrógeno, halógeno, etc.) - El primer paso en la reducción de una cetona (I) (la cual proporciona un alcohol secundario) es representado por el siguiente esquema.



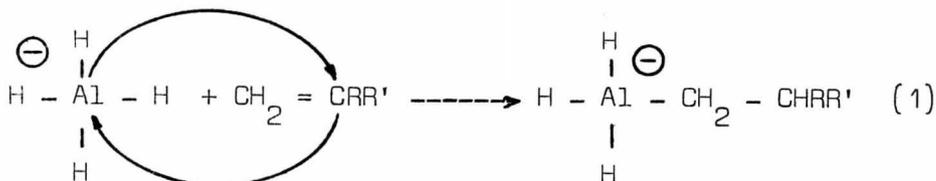
Es probable que el hidruro de aluminio (II) inmediatamente coordina con el ión alcoxido (III) formando un nuevo complejo (IV) electronegativo, el cual actúa como fuente del ión hidruro y reduce otra molécula de cetona con formación del ión complejo $\text{AlH}_2(\text{OR})_2^+$ (donde R representa el resto $\text{R}'\text{-CH-R}''$). Además las reacciones sucesivas bimoleculares de una clase similar con moléculas adicionales de la cetona-

eventualmente conduce al ión $\text{Al}(\text{OR})_4^-$. Sigue por eso que el reactivo nucleofílico en reducciones con LiAlH_4 es actualmente una serie de aniones complejos aluminohidruros $\text{Al}(\text{OR})_n\text{H}_{4-n}^-$, donde n va de 0 a 4 durante el curso de una reacción, y la cual actúa como acarreadores para el ión hidruro. De ningún modo es cierto que el hidruro de aluminio (II) formado en el primer paso debe siempre coordinar con los aniones disponibles y después continúa la secuencia de reacciones nucleofílicas.

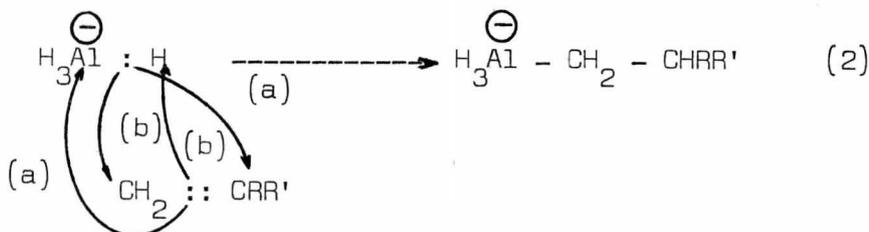
En ciertos casos (por ejemplo en la reducción de alquilhaluros) la reacción casi se detiene después de que uno de los 4 hidrógenos del LiAlH_4 original ha reaccionado.

El mecanismo asumido se sostiene por la existencia de la inversión de configuración en las reacciones con epóxidos bicíclicos y haluros terciarios, por el hecho de que la forma abierta del anillo en epóxidos no simétricos es el mismo que en las reacciones de desplazamiento nucleofílico bimolecular y por una comparación de reactividades de haluros orgánicos. La formación de un hidrocarburo deuterio ópticamente activo a partir de un haluro alquilo secundario ópticamente activo y deuterio de litio y aluminio, y la forma de reacción del LiAlH_4 con ésteres sulfónicos, representa una evidencia para la interpretación de reducciones de hidruros como las clásicas reacciones $\text{S}_{\text{N}}2$.

Transferencia homopolar de electrones.—Para explicar la adición de α -olefinas al LiAlH_4 , las cuales se eleva a temperatura sobre 100° , Robinson y sus colaboradores han propuesto el mecanismo polar:

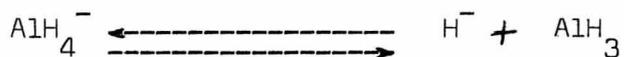


ó de preferencia un proceso homopolar envolviendo solo la -- transferencia de un electrón de la olefina al átomo de alumi-- nio, el cual se supone es el iniciado por los desplazamien-- tos (a,a), seguidos por (b,b):



El mecanismo polar de (1), en efecto procede a lo -- largo de las mismas líneas como el mecanismo general sugerido por Trevoy y Brown para reducción de hidruros de grupos -- funcionales polares. Los mecanismos (1) y (2) representan -- solo casos extremos, y cualquier intermediario entre estos -- procesos puede ser considerado. En el caso de la interac-- ción de LiAlH_4 y un grupo carbonilo, por ejemplo, hay una -- proposición cercana al tipo (1), considerando que el LiAlH_4 y una olefina están cerca al tipo (2).

Papel del disolvente.- De acuerdo a Paddock, el di-- solvente juega un papel importante en las reducciones del -- LiAlH_4 . Ha sugerido que el dietil éter coordina con el hi-- druro de aluminio para manejar el equilibrio correcto, y que el fragmento activo en el LiAlH_4 es el ión H^- más que el -- anión aluminohidruro AlH_4^- .



Esto está basado sobre un estudio del efecto del dietil éter en reducciones de cloruros de boro, fósforo y silicio, y de benzonitrilo y acetona. Los primeros 3 compuestos no son atacados por el hidruro en ausencia de éter mientras que los 2 compuestos orgánicos, los cuales poseen propiedades de liberar electrones, son reducidos en ausencia de disolvente. Se concluye, por eso, que un disolvente donador de electrones es necesario para las reducciones del LiAlH_4 . (25).

3.- HIDROLISIS Y AISLAMIENTO DE PRODUCTOS REDUCIDOS.

Cuando la reducción ha sido completa, el exceso de reactivo que no reaccionó y el complejo intermedio de reacción, se descomponen por adición de éter húmedo, mezcla de etanol-éter, agua ó por una solución acuosa de cloruro de sodio, cloruro de amonio ó hidróxido de sodio.

Durante la descomposición es necesario enfriar la mezcla en baño de hielo. Para evitar la generación de hidrógeno gaseoso, especialmente si la cantidad de hidruro para ser destruida es considerable, es recomendable usar como destructor acetato de etilo, obteniéndose como producto de reducción, etanol, el cual usualmente no interfiere en el subsecuente aislamiento.

La separación de los productos reducidos depende de la naturaleza, solubilidad y estabilidad de los compuestos presentes en solución y pueden ser eliminados por disolución del precipitado inorgánico (en ácido diluidos, en soluciones fuertes de sosa, ó en solución acuosa de tartrato de sodio y potasio) y por extracción de la capa acuosa con disolventes orgánicos, ó por filtración (ó decantación) de la mezcla de reacción y además la extracción del sólido insoluble con un disolvente adecuado.

En el último caso, sin embargo, para evitar la formación de un precipitado voluminoso de hidróxido de aluminio Al(OH)_3 el cual provoca un problema en la filtración, y con objeto de obtener una masa seca, y granulada, fácil de filtrar y lavar, la cantidad de agua añadida a la mezcla de reacción debe ser limitada a un pequeño exceso sobre la cantidad teóricamente requerida para la hidrólisis del complejo reducido y el exceso de hidruro.

Los productos solubles en agua pueden ser aislados - ya sea por extracción continua, por tratamiento, después hidrólisis con un cloruro de ácido (reacción de Schotten-Baumann), para convertir el producto reducido en un derivado de ácido, el cual es más fácilmente cristalizabile ó extractible ó por evaporación de la solución acuosa seguida por extracción del residuo. En el último caso las resinas cambiadoras de iones han sido usadas exitosamente para eliminar iones inorgánicos, y así facilitar la separación.

Procedimientos especiales y preparación de soluciones de hidruro.

La reducción de compuestos inestables y altamente insaturados requiere de bajas temperaturas por debajo de 0° C, mientras las reducciones parcial ó selectiva son mejor llevadas a cabo en forma contraria, al añadir una cantidad calculada de LiAlH_4 disuelta en forma adecuada a una solución de la substancia a ser reducida, en general el rango de temperaturas es de 0° a 80° C.

Las soluciones comunes de LiAlH_4 en dietil éter son fácilmente preparadas disolviendo el reactivo pulverizado en éter anhidro y separar el residuo sin disolver ya sea por sedimentación ó filtración. La solución clara puede ser guardada en un aparato que permita la toma de alícuotas exactas. Las medidas de tales soluciones pueden hacerse yodométricamente.

Recientemente, Goodman ha reportado una nueva técnica para el uso del LiAlH_4 . Cuando éste compuesto es calentado con 2-(2-etoxi-etoxi) etanol (n-carbitol), tiene lugar un bajo desprendimiento de hidrógeno a 70° C, y a 90° - 95° C re-

sulta una reacción violenta, la cual si se controla adecuadamente, proporciona una solución clara incolora poseyendo poderosas propiedades reductoras. Este nuevo reactivo es estable y puede usarse a temperaturas arriba del punto de ebullición de n-carbitol (aproximadamente 200°C.) Además, la hidrólisis de una solución con agua procede suavemente y sin desprendimiento de calor (en contraste a la reacción vigorosa generalmente obtenida en la descomposición del exceso de LiAlH_4 en soluciones etéreas).

Usualmente las reducciones de hidruros se llevan a cabo con exceso de LiAlH_4 (5-25%), aunque en algunos casos es recomendable un exceso (2 a 5).

Con compuestos que contienen, además del grupo que va a ser reducido (hidrógenos activos, grupos amida insustituídas, grupos amino, grupos hidróxilos, etc.), el LiAlH_4 a menudo da complejos insolubles los cuales son reducidos con dificultad, lo que causa una disminución en el rendimiento de reacción. Para obtener resultados satisfactorios en estos casos, es necesario usar un gran exceso del hidruro y más disolvente ó trabajar a temperaturas elevadas.

Los compuestos que contienen grupos hidroxilos pueden ser protegidos por esterificación ó eterificación, el grupo hidroxilo generado durante el proceso de la reducción ó por subsecuente hidrólisis. Los grupos amino, amino ácido y sus ésteres pueden ser acilados mejorando la solubilidad en éter de los productos principales. La reducción selectiva proporciona productos conteniendo grupos acilamino no cambiables los cuales sobre la hidrólisis, son convertidos a derivados amino no substituidos.

Cuando se trabaja con hidruro de litio y aluminio es necesario tener precauciones, porque pueden ocurrir explosiones, especialmente durante la descomposición con agua del complejo de reacción y exceso de LiAlH_4 . Además no es recomendable evaporar el disolvente antes de la hidrólisis del complejo intermediario, la mezcla de reacción es apta a explotar.

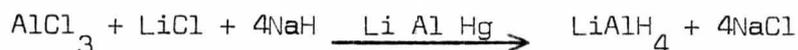
El riesgo de incendio en el uso de LiAlH_4 es menos posible que con la mayoría de otros hidruros de metales; pero la provisión adecuada se hace para descargar hidrógeno gaseoso, desprendido durante algunas reacciones, sin riesgo, cerca de flamas, motores tipo escobilla, etc. (25).

CAPITULO II

1.- OBTENCION DEL HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO (LiAlH_4).

Los siguientes métodos están ordenados conforme al -
rendimiento en forma ascendente.

- a.- Se obtiene a partir de cloruro de aluminio anhidro, en -
éter etílico más una solución de cloruro de litio en - -
éter etílico e hidruro de sodio, usando como catalizador
una aleación de Li, Al, Hg, bajo una atmósfera de 30 mm-
de nitrógeno de acuerdo a la siguiente ecuación para dar
un rendimiento del 86%. (10).



- b.- El hidruro de litio y aluminio se prepara tratando al hi-
druro de litio ó bien litio metálico con aluminio é hi-
drógeno a una temperatura de 50 a 200°C y de 10 a 350 -
atm. de presión en un medio líquido inerte. Las substan-
cias sólidas se usan en polvo fino molidas previamente -
en un molino de bolas. El aluminio se usa como disper-
sión preparada en soportes tales como SiO_2 , cuarzo ó are-
na natural, ZrO_2 , Si y carburos de silicio, boro, fierro,
cobalto, tungsteno y molibdeno los cuales contienen óxi-
dos de metales pesados especialmente el óxido de fierro.
De preferencia una parte del óxido de fierro conteniendo
 SiO_2 se muele en presencia de una parte de aluminio has-
ta polvo fino en tetrahydrofurano. El aluminio puede -
ser activado quitando el calor y presión antes de la --
reacción. La reacción es como sigue.



En este método se obtiene un rendimiento del 88%, puede subs-

tituirse el litio por sodio. (7) (12).

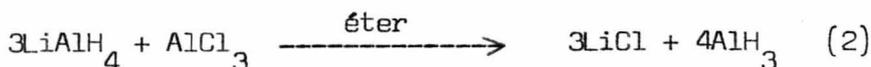
c.- El hidruro de litio y aluminio se prepara con muy buenos rendimientos (arriba de 90%) haciendo reaccionar el cloruro de aluminio anhidro disuelto en éter anhidro en una solución de hidruro de litio en éter anhidro; de acuerdo a la siguiente reacción.



por filtración se separa el cloruro de litio precipitado y el hidruro de litio sin reaccionar.

Después de la evaporación del disolvente se obtiene - el hidruro de litio y aluminio en forma de un polvo cristalino blanco.

Se puede obtener el hidruro de aluminio en solución - etérea solo que ésta solución es muy inestable debido a - que el hidruro sufre una polimerización rápida en una - forma no volátil e insoluble; o sea, si se tiene un exce - so de cloruro de aluminio en la solución de hidruro de - litio y aluminio se tiene la siguiente reacción.



La reacción (1) se lleva a cabo fácilmente si se añade - con anticipación una cantidad de hidruro de litio y alu - minio previamente formado a la solución etérea de hidru - ro de litio; se cree que el hidruro de litio y aluminio - actúa autocatalíticamente.

Una vez que se obtuvo el hidruro de aluminio como lo indica la reacción (2) se puede obtener el hidruro de litio y aluminio añadiendo hidruro de litio de acuerdo a la reacción:



Se ha considerado que la formación del hidruro de litio y aluminio y otros hidruros de aluminio metálicos - ocurren en dos pasos:

1) Consiste en la reacción entre el hidruro de litio - y cloruro de aluminio para producir el hidruro de aluminio.



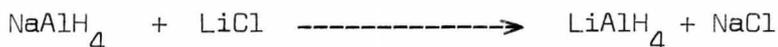
2) De acuerdo a la ecuación (3) pero no antes de que el cloruro de aluminio en (4) sea consumido.

Por otra parte se ha sugerido que el hidruro de litio y aluminio requerido para empezar la reacción actúa como un agente deshidratante eliminando a partir del éter todas las trazas de agua las cuales, si están presentes - causan una capa protectora de hidróxido de litio insoluble.

La formación del hidruro de litio y aluminio a partir del hidruro de litio e hidruro de aluminio (3) es sólo - de interés teórico, debido a que el hidruro de aluminio - como se dijo previamente es muy inestable y no han sido ideados métodos convenientes para esta preparación.

Wiberg y Schmidt han reportado que si el bromuro de aluminio es usado en lugar del cloruro de aluminio ocurren ciertas desventajas del método, es decir la pulverización del hidruro de litio, la adición de una pequeña cantidad de hidruro de litio y aluminio para controlar la velocidad de reacción y el uso de un exceso de hidruro de litio, son eliminados y que las soluciones saturadas de hidruro de litio y aluminio con bromuro de litio son obtenidas en proporciones arriba de 97%. El hidruro de litio y aluminio sin embargo, no puede aislarse por este método. (25).

d.- Otro método es tratando el hidruro de sodio y aluminio con cloruro de litio en un medio de eter etílico basado en la siguiente reacción.



Donde el hidruro de sodio y aluminio se usa especialmente en forma de superficie activa y se prepara por hidrogenación de aluminio en polvo y sodio en medio de tolueno. También son usados para la reacción cloruros de berilio y magnesio; y como disolvente tetrahidrofurano. (14).

e.- Un método a nivel de laboratorio es aquel preparado con hidruro de litio, hidruro de sodio y cloruro de aluminio como se indica en la reacción:



Este es extraído en tetrahidrofurano como medio inerte obteniéndose un rendimiento del 100% (39).

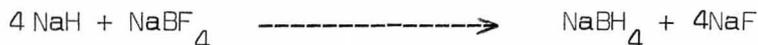
2.- OBTENCION DEL BOROHI DRURO DE SODIO (NaBH_4).

Los métodos de obtención están ordenados en forma ascendente en cuanto a rendimiento.

- a).- Uno de los métodos es con el fluoroborato de sodio -- NaBF_4 e hidruro de sodio obteniéndose un rendimiento de 40-50%.

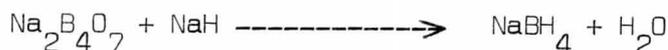
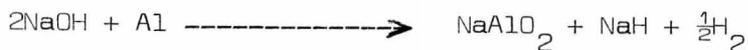
Con hidruro de sodio y fluoroborato de sodio se trituraron en una atmósfera de nitrógeno 20-25% de sólidos en suspensión en un aceite mineral de parafina como vehículo a 320°C . En un reactor con presión continua de 1-10 atmósferas de hidrógeno y temperatura mayor de 270° .

En este proceso existen dos zonas de reacción comprendidas entre $200-220^\circ$ y $260-80^\circ$. La reacción que se efectúa es la siguiente:

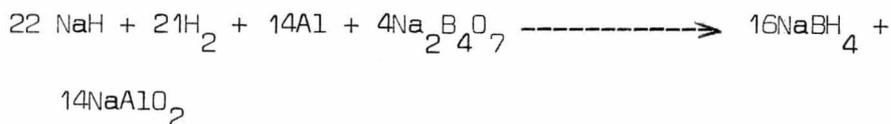


Para la extracción del aceite se lava y filtra con etil benceno, comunmente con NH_3 en 4 etapas. Para más altos rendimientos se desolventiza a $270-300^\circ\text{C}$. (27) - (40).

- b).- Los compuestos (MBH_4) borohidruros de metales alcalinos donde (M= Li, Na, K) son preparados por calentamiento del hidróxido del metal con aluminio ó magnesio en una atmósfera de hidrógeno seguido de calentamiento de la mezcla con tetraborato del metal seleccionado; de acuerdo a las ecuaciones:



O bien puede ser la ecuación con sodio ó aluminio ó mezclas ricas en aluminio haciéndose reaccionar con hidrógeno y agregando el tetraborato de sodio conservando la proporción de 4 : 1 de Na : B para formar el borohidru-ro quedando la ecuación de la siguiente manera.



El rendimiento es del 66% (33) (5).

- c).- Existe una patente en donde se combinan las materias primas de los métodos mencionados y es posible obtener el borohidru-ro de sodio en más alta proporción.

Haciendo reaccionar un metaborato ó fluoroborato ó borax un haluro ó haluro complejo; un ester H_3BO_3 , B_2O_3 con Na_3AlH_6 ó NaAlH_4 a $120-70^\circ$ en un disolvente orgánico que puede ser, xileno, etil benceno ó un aceite de parafina. Se obtienen buenos rendimientos a presión atmosférica y en ausencia de hidrógeno y aún cuando se use la mezcla de reacción cruda a partir de síntesis directa de Na_3AlH_6 . El sólido resultante se extrae con NH_3 líquido obteniéndose un rendimiento del 86% (6),

d).- Un borohidruro de sodio de alta pureza y alto rendimiento se obtiene por reacción de hidruro de sodio y metóxido de boro ($B(OCH_3)_3$) en presencia de una pequeña cantidad de hidruro de litio, de acuerdo a la siguiente ecuación.



El producto resultante se lava con hexano y se seca dando un rendimiento de 96.5% de $NaBH_4$.

Industrialmente para obtener el borohidruro de sodio puro se ha publicado que a partir de soluciones en amoníaco líquido, aminas alifáticas contenido de 1 a 4 átomos de carbono ó políéteres, dietilen glicol dimetil éter, en particular, las soluciones son evaporadas y se obtiene el borohidruro puro y el disolvente se recupera cuantitativamente, es decir, que este proceso es por simple recristalización, sin embargo se presentan problemas porque es difícil remover y recuperar el dietilen glicol dimetil éter de la extracción residual y del $NaBH_4$ y debido a su alto punto de ebullición que es de $162^{\circ}C$. (16).

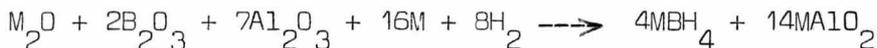
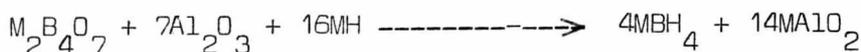
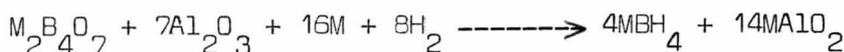
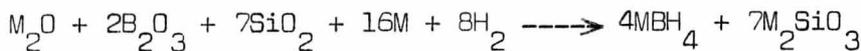
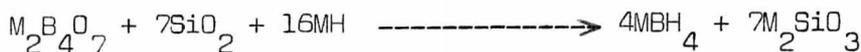
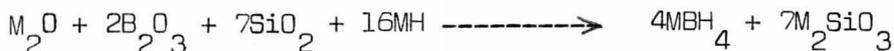
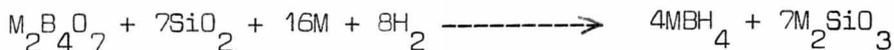
En un disolvente de punto de ebullición más bajo como la N-propilamina no hay recuperación cuantitativa del disolvente.

Para obtener el borohidruro de sodio puro sabiendo las desventajas, que presenta se procede de la siguiente manera; la solución de borohidruro en uno de los disolventes antes mencionados, se evapora a sequedad, gotteando la solución a una cama rotatoria del borohidruro

calentado a temperatura sobre el punto de ebullición - del disolvente el cual se colecta en un sistema adjunto dejando un producto sólido granular, puro. Este proceso puede ser aplicado a productos prepurificados para - obtener más rendimiento ó bien puede ser combinado con la extracción de borohidruro a partir de un bajo porcentaje del producto crudo formado durante la síntesis para contar con un mayor rendimiento. (20). (19).

e).- A continuación se presentan una serie de reacciones de las cuales pueden obtenerse borohidruros en polvo ó granulados haciendo reaccionar óxidos como B_2O_3 óxido de boro; óxido de silicio (SiO_2); óxido de aluminio Al_2O_3 ; hidrógeno y metales alcalinos ó hidruros de metales alcalinos con tetraboratos. (13).

M = Na, K, Li.

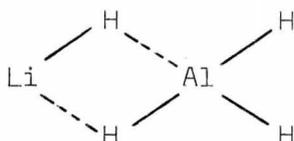


CAPITULO III

1.- METODOS DE ANALISIS DEL HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO (LiAlH₄)

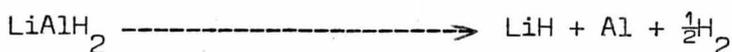
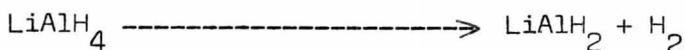
Se tienen los siguientes procedimientos.

- a).- Por métodos simples de Difracción de rayos X, usando contadores de centelleo se detecta la estructura del cristal del hidruro de litio y aluminio.



es una estructura tetrahedral distorsionada propia. Cada átomo de aluminio está rodeado de 4 átomos de hidrógeno a una distancia de 1.55 Å a los vértices de un tetrahedro regular. Los iones de litio actúan como puentes entre los iones del tetrahidroaluminato.

- b).- En análisis por Espectroscopia de infrarrojo muestra dos bandas alargadas a 1660 - 1680 cm^{-1} y a 770 cm^{-1} la cual es asignada al Al-H en la reacción del hidruro de litio y aluminio e hidruro de aluminio. En el espectro del estado sólido de los MAlH_4 (M= Na, K, Rb) excepto el CsAlH_4 exhibe 3 bandas de deformación del AlH₄; el rompimiento de esta banda alargada en el espectro del LiAlH_4 es probablemente debido a la formación del puente de la estructura antes mencionada.
- c).- Por análisis DTA-Termogravimétrico se investiga la descomposición del hidruro de litio y aluminio que ocurren en varios pasos como lo indican las reacciones siguientes:



d).- Por Ebulloscopia.

Los pesos moleculares de los hidruros complejos - fueron determinados cerca del punto de ebullición del disolvente entre concentraciones de 0.05 y 0.6 m.

El hidruro de litio y aluminio en tetrahidrofurano - tiene valores de 1.0 en solución diluída aumentando conforme aumenta la concentración a un valor límite de aprox. 1.8. En dietil éter el hidruro de litio y aluminio tiene valores - más altos sobre el mismo rango de concentración. El comportamiento de asociación del hidruro de litio y aluminio y el borohidruro de litio en dietil éter es similar. El $\text{LiAl}(\text{OCH}_3)_3$ en tetrahidrofurano tiene una curva de asociación la cual es casi idéntica con la que se encontró para el hidruro de litio y aluminio.

Todos los alcoxi derivados del hidruro de litio y aluminio y borohidruro de litio son insolubles en dietil éter por eso los datos de ebulloscopia no pueden obtenerse en ese disolvente.

e).- Análisis de Conductancia:

La conductancia equivalente aumenta conforme aumenta

la concentración para el hidruro de litio y aluminio, hidruro de sodio y aluminio, borohidruro de litio en tetrahidrofurano a 25° ; a 0.1 M de hidruro de litio y aluminio es 2.5 - veces más conductor que el hidruro de sodio y aluminio y 50 veces más que el borohidruro de litio.

Las conductancias equivalentes de las soluciones de dietil éter del hidruro de litio y aluminio y borohidruro de litio son extremadamente pequeñas e independientes de la concentración (1) (22) (26).

2.- METODOS DE ANALISIS DEL BOROHIDRURO DE SODIO (NaBH_4).

a).- El poder reductor y la estabilidad de soluciones alcalinas de borohidruro de sodio empleadas en tintorería.

El potencial reductor y la estabilidad de soluciones de borohidruro de sodio son determinadas como una función de las concentraciones del hidróxido de sodio y del borohidruro de sodio, así como la temperatura y el empleo de catalizadores, y comparados con otros agentes reductores empleados en tintorería. Las mediciones con electrodos de platino y calomel de 25-90°C, muestran que el potencial de reducción de las soluciones de borohidruro de sodio de 0.001-0.1 M conteniendo 4g de hidróxido de sodio por litro son enérgicas con el incremento de la temperatura y concentración del borohidruro de sodio; pero solamente a 90°C y a concentraciones mayores de 0.01M de borohidruro se alcanzan -875 mv siendo el máximo potencial alcanzado en tintorería.

Incrementos en la concentración de hidróxido de sodio por litro aumentan poco el potencial negativo; pero adiciones de catalizadores (1/30 equivalentes de catalizador por equivalente de NaBH_4 a concentraciones de 0.01M de borohidruro de sodio y 10 g de hidróxido de sodio por litro) dan incrementos a varias temperaturas. De diez catalizadores diferentes como son: antraquinona, ácidos sulfónicos de α y β antraquinona, α y β antraquinona, 1,2- y 1,4- dihidroxiantraquinona, acenaftenoquinona, $\text{K}_2 [\text{Ni}(\text{CN})_4]$ y $\text{K}_4 [\text{Co}(\text{CN})_6]$ solamente la acenaftenoquinona da potenciales de reducción efectivos en el mismo rango que el ditionito de sodio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$; estos potenciales son comparados con soluciones de borohidruro de sodio al 0.08 N; el borohidruro de sodio con acenaftenoquinona, con el ditionito de sodio y con el hiposulfito de -

sodio a concentración de hidróxido de sodio de 10 g por litro y de 20 a 90°C. Mientras que el borohidruro de sodio - por sí mismo a 90°C tiene un menor potencial negativo a 180- y 230 mv cuando el ditonito de sodio a 20°C y casi tanto como (-1090 mv) a 90°C.

La determinación de la concentración de borohidruro de sodio por liberación de hidrógeno con ácido clorhídrico - muestra que la estabilidad de las soluciones del borohidruro de sodio disminuyen con pH más bajos y se incrementan con la temperatura. A pH mayores de 12 y 25°C, la pérdida de concentración es del 10% en 24 horas; a pH de 9 y 25°C la descomposición es completa en 7 horas y concentraciones de 4g - de hidróxido de sodio por litro y 98° hay un 65% de pérdida en una hora.

Agregando la acenaftenoquinona es fuertemente acelerada la descomposición del borohidruro de sodio correspondiendo a la cantidad necesitada para la reducción completa - del acenaftenoquinona. Por la falta de estabilidad de la solución, las combinaciones del borohidruro de sodio y acenaftenoquinona no pueden ser usados prácticamente en tintorería; - pero un procedimiento de dos pasos es posible cuando el acenaftenoquinona es utilizado al principio y posteriormente la solución alcalina de borohidruro de sodio (38).

b).- Análisis de borohidruro de sodio por oxidación con Cloramina T

En la literatura se describen métodos basados en la descomposición del hidruro con un alcohol, agua ó ácidos diluidos pero requieren de vacío. En la titulación directa de la solución de borohidruro de sodio con hipoclorito de sodio,

el pH de la solución durante la titulación es crítico y se mantiene en el rango de 9.6 a 10.3 usando solución reguladora de carbonato. Métodos volumétricos con yodo y yoduro de potasio empleados como oxidantes también han sido descritos.

El presente método involucra el uso de cloramina T como agente oxidante el cual es más estable que el hipoclorito de sodio, el método es rápido, simple y fácilmente realizable y los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos por el método del yodato.

PROCEDIMIENTO.

Añádase una alícuota de solución de borohidruro de sodio (10 ml que contengan de 8 a 20 mg del sólido) a un exceso conocido de solución de cloramina T (1.50 ml de la solución más 25 ml de solución de hidróxido de sodio 2M), en un matraz de yodo de 250 ml agítase el contenido del frasco durante un minuto y entonces añádase 25 ml de solución de yoduro de potasio. Acidúlese el contenido por adición de 25 ml de ácido clorhídrico diluido. Titúlese el yodo liberado posteriormente con solución de tiosulfato de sodio y llévese paralelamente una prueba testigo. La diferencia entre el valor gastado de tiosulfato del testigo y el problema bajo las condiciones de prueba da la cantidad del oxidante consumido por el borohidruro de sodio.

Los resultados se muestran en la tabla 1. Dos muestras diferentes A y B, de borohidruro de sodio fueron analizadas por este método, y los resultados se compararon favorablemente con los obtenidos por el método del yodato.

Tabla 1.- Análisis de borohidruro de sodio por oxidación con cloramina T.

NaBH ₄ (muestra)	Disolvente	Cloramina T		Método Yoduro de potasio.	
		%	Desviación estandard	%	Desviación estandard
A	NaOH (M)	89.97	0.06	89.94	0.12
B	NaOH (M)	86.59	0.042	86.58	0.02
A	Dioxano	89.93	0.061	89.93	0.064
B	Dioxano	86.60	0.016	86.61	0.016

A y B son dos muestras diferentes de borohidruro de sodio.

Puede observarse que 8 equivalentes de cloramina T son consumidos por 1 mol de borohidruro de sodio de acuerdo a la siguiente ecuación:



Es decir que un ml de cloramina T al 0.05 M es equivalente a 0.4731 mg de borohidruro de sodio.

El presente método puede ser también empleado para determinar la cantidad de borohidruro de sodio disuelto en un disolvente no acuoso tal como el dioxano. (34).

CAPITULO IV

4.1.1.- PROPIEDADES DEL HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.

El hidruro de litio y aluminio es un polvo que cristaliza en sistema monoclinico con $a=4.845$; $b=7.826$; $c=7.917$ Å (todo ± 0.004 Å) y $B= 112.5 \pm 0.2^\circ$.

Los cristales crecen en forma de paralelepípedos rectangulares alargados a lo largo de los ejes C con soluciones en dietil éter evaporadas lentamente porque los cristales son altamente higroscópicos,

Se descompone sobre los 125°C ; pierde hidrógeno a 120°C ; su descomposición es rápida a 150°C y completa a 220°C , conduciendo directamente a la formación de aluminio metálico, hidrógeno e hidruro de litio de acuerdo a la siguiente ecuación.



Por eso no es recomendable trabajar con hidruro de litio y aluminio a temperatura por encima de 100°C .

Es medianamente estable en aire a temperatura ambiente, probablemente porque reacciona superficialmente con la humedad atmosférica y el dióxido de carbono para formar una cubierta protectora de hidróxido de aluminio, permaneciendo mucho tiempo, sin embargo, es transformado a un polvo gris el cual es muy inflamable y apto a explotar.

El hidruro de litio y aluminio es soluble en dietil-éter, tetrahidrofurano y metilal, menos en otros éteres alifáticos y cíclicos con alto punto de ebullición e insoluble-

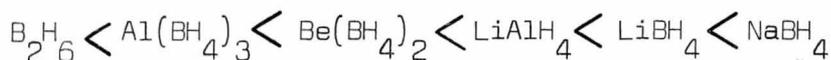
en benceno, tolueno, cloroformo e hidrocarburos alifáticos saturados.

Las solubilidades aproximadas del hidruro en g/100g- de disolvente a 25°C son como sigue:

Dietil éter -----	25 - 30
Tetrahidrofurano -----	13
Metilal -----	5.6
Di-n-butil éter -----	2
Dioxano -----	0.1

En agua y otros medios hidroxílicos (también en acetona) se descompone violenta y completamente. En solución de éter, el hidruro reacciona lentamente con el oxígeno atmosférico liberando hidrógeno. La descomposición del hidruro de litio y aluminio disuelto en éter es catalizado a temperatura ambiente por metales finamente divididos.

Por comparación del comportamiento químico y propiedades del hidruro de litio y aluminio con otros borohidruros complejos aparece que el hidruro de litio y aluminio es poco menos polar que el borohidruro de litio y borohidruro de sodio pero más polar que los borohidruros de aluminio y berilio y que el diborano.



En un estudio para saber la composición de hidruros-

complejos de metales como son de aluminio y boro, en disolventes polares muestran que estos compuestos son estables en dietil éter y tetrahydrofurano.

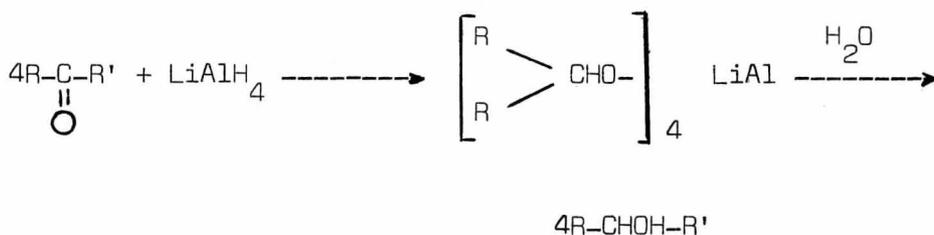
La conductividad eléctrica del hidruro de litio y aluminio en tetrahydrofurano es más alta que en dietil éter; esto es debido a que el dietil éter es un agente formador de complejos más débil que el tetrahydrofurano en relación al hidruro de litio y aluminio; la diferencia entre la constante dieléctrica del tetrahydrofurano es de 7.87 y del dietil éter 4.35, puede contribuir a éste efecto.

Reduce aldehidos, cetonas, cloruros de ácido y ésteres a alcoholes; nitrilos a aminas; nitro compuestos aromáticos a compuestos azo. No ataca dobles enlaces de olefinas a menos que estén conjugadas con un grupo fenilo y con carbonilo ó grupo nitrilo. (25) (36) (24).

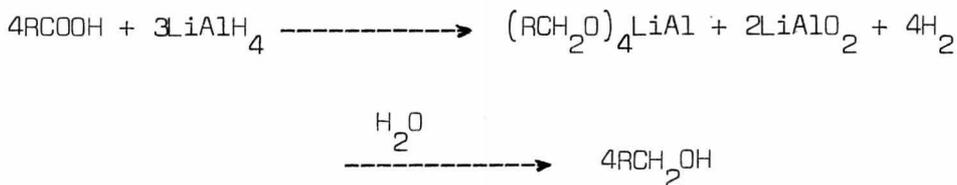
4.1.2.- Reacciones del hidruro de litio y aluminio.

A continuación se presenta un panorama general de algunos de los muchos compuestos que son reducidos con hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4).

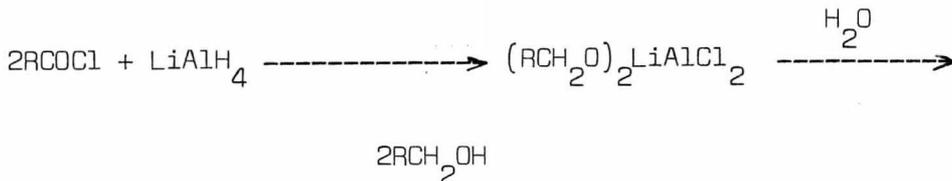
Aldehidos y cetonas::



Acidos carboxílicos y ésteres:

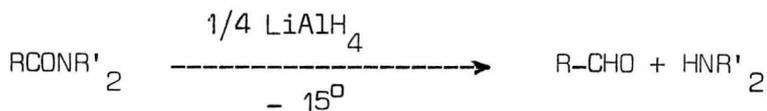


Cloruros de ácido:

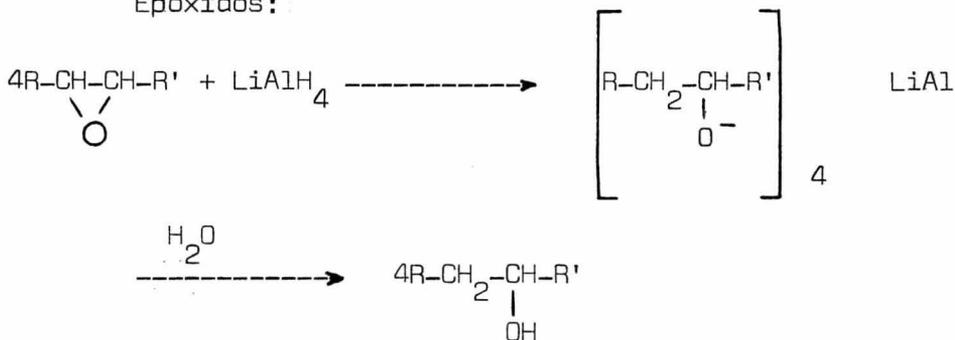


Lactonas:

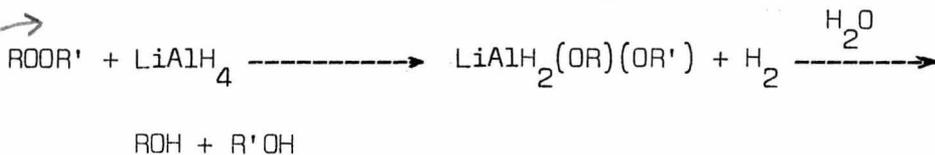
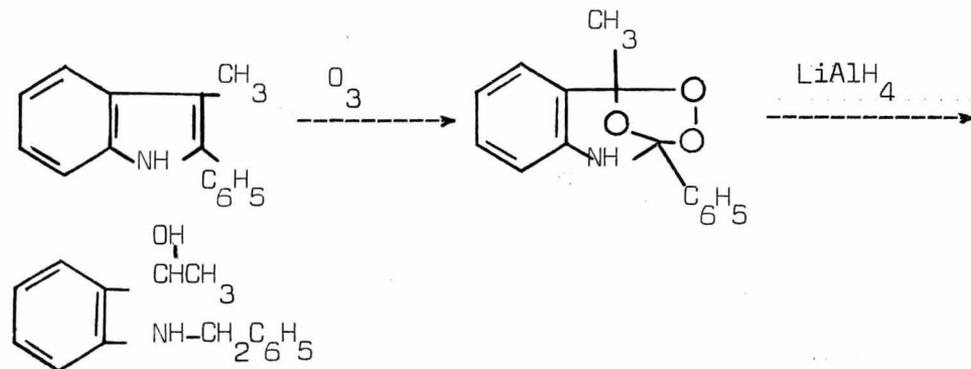
Formación de aldehidos a partir de amidas:



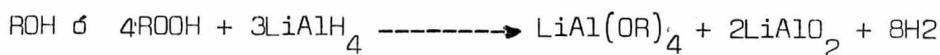
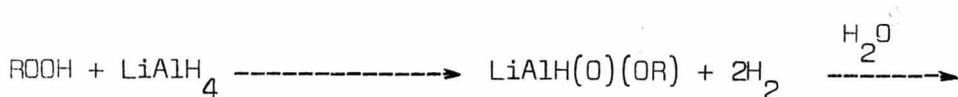
Epóxidos:



Ozónidos:



Peróxidos:



(25).

Los alcoholes no son reducidos por el hidruro de litio y aluminio, pero como tienen hidrógeno activo reaccionan con el hidruro, liberando hidrógeno gas y formando sales complejas. En la hidrólisis, el grupo hidroxilo es generalmente regenerado. Sin embargo, en ciertos casos y bajo fuertes condiciones el grupo hidroxilo puede producir hidrogenólisis al grupo metilo ó metileno.

Así, los ácidos aromáticos, ésteres, aldehídos y cetonas conteniendo grupos metoxi ó amino, en posición orto ó para respecto al oxígeno son reducidos primero a los correspondientes alcoholes bencilos sustituidos, los cuales son convertidos a compuestos deoxi. Los substituyentes en posición meta no favorecen la hidrogenólisis de los grupos funcionales (25).

4.1.3.- Reacciones con compuestos inorgánicos y organometálicos.

El hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4) reacciona con un amplio rango de compuestos inorgánicos y organometálicos.

A través del uso de hidruros complejos, se han desarrollado nuevos métodos para la preparación de hidruros simples ó mezclas, los cuales fueron hasta hoy desconocidos ó se disponían de ellos con dificultad.

Los compuestos hidrogenados de los elementos de la primera familia del sistema periódico (como se ilustra por el LiH) y los de la segunda familia (como los hidruros de berilio, magnesio) han sido obtenidos con buenos rendimientos por la reducción de derivados de monoalquilos y dialquilos de los correspondientes metales, con la excepción del dietilmercurio y difenilmercurio, (el último se descompone en mercurio y benceno). Sin embargo, los derivados del metilo de la tercera familia de elementos, boro, aluminio y galio no reaccionan normalmente con LiAlH_4 pero producen hidruro de dimetil aluminio $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ y los compuestos $\text{LiM}^{\text{III}}(\text{CH}_3)_3$ en donde M^{III} representa uno de los elementos en cuestión.

El hidruro de litio y aluminio no tiene acción en los derivados alquilo de la cuarta, quinta y sexta familias. Parece que los elementos menos electronegativos con los cuales los grupos alquilos se asocian, son los que más rápidamente son reemplazados por hidrógeno en estas reacciones.

Inversamente la hidrogenación de haluros de alquil y aril derivados de la tercera, cuarta y quinta familias, fácilmente dan los correspondientes compuestos de hidrógeno, -

así como boranos, silanos, disilanos y silanos superiores, - estanos, germananos, arsinas y fosfinas.

Los grupos hidroxilos, óxidos y etóxidos, son directamente atacados. El dimetil aminotriclorosilano $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_3$ y el bis(dimetil amino) diclorosilano $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SiCl}_2$, no son reducidos a los esperados aminosilanos; proporcionando exclusivamente silano SiH_4 . Por la acción del LiAlH_4 sobre el cloruro de boro ó fluoruro de boro, se obtiene diborano en proporción cuantitativa.

El borazole $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, se forma por la reducción de ~~tr~~ - tricloroborazol en solución etérea, pero difícilmente se encuentra aislado el compuesto libre de cloro.

El pentacloruro de antimonio reacciona en solución etérea con LiAlH_4 para producir antimonio, mientras que los alquil compuestos R_nSbBr_m (R =alquilo, $m+n=5$) no dan los correspondientes derivados de hidrógeno. Los cloruros de titanio y estaño bajo condiciones experimentales especiales han sido convertidos a hidruros inestables del metal y aluminio, $\text{M}^{\text{IV}}(\text{AlH}_4)_4$.

Los haluros de la primera familia no reaccionan con LiAlH_4 mientras que los de la segunda reaccionan inexplicablemente dando hidruros complejos de aluminio del tipo $\text{M}^{\text{II}}(\text{AlH}_4)_2$. Los haluros de indio y galio (tercera familia) - bajo reacción se obtiene de forma similar; pero se requieren mucho más bajas temperaturas. Los hidruros de Cobre, Zinc, - cadmio y mercurio) son atacados por LiAlH_4 dando los correspondientes hidruros, pero la reducción de los haluros bivalentes como manganeso y el cerio trivalente han sido obtenidos a bajas temperaturas, por la acción del LiAlH_4 sobre los

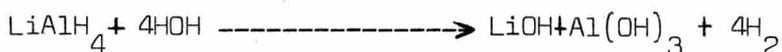
correspondientes bromuros disueltos en solución etérea de - bromuro de litio.

Los óxidos de molibdeno, tungsteno y de varios otros metales, reaccionan con el hidruro para producir hidróxidos. El óxido nítrico ha sido reducido suavemente en buenas proporciones a ácido hiponitroso (HO-N=N-OH). El LiAlH_4 y el ácido cianhídrico proporciona cianuro de litio y el cianuro-complejo de aluminio y litio $\text{LiAl}(\text{CN})_4$. (25).

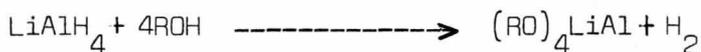
4.1.4.- Compuestos que contienen hidrógeno activo.

El hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), reacciona con átomos con hidrógeno activo en compuestos orgánicos con liberación de una mol de hidrógeno gas y el consumo de un cuarto de mol de hidruro por hidrógeno activo.

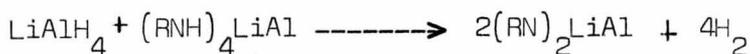
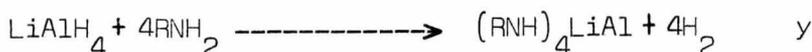
Agua:



Alcoholes:



Aminas primarias:



Estas reacciones las cuales son paralelas a las reacciones conocidas de yoduro de metil magnesio, pueden ser explotadas en 3 direcciones.

1.- Para la preparación de deuterio de hidrógeno de alta pureza, HO , por la acción de LiAlH_4 sobre agua pesada.

2.- Para determinaciones analíticas de hidrógeno activo contenido en compuestos orgánicos. A una solución de hidruro en solución etérea (ó cualquier otro disolvente iner

te) se añade a 0°C una solución de la sustancia y el hidrógeno desprendido se mide por cambio de presión ó de volumen.

En la mayoría de los casos las reacciones son rápidas y completas y se encuentra el número esperado de átomos de hidrógeno activo. Cuando se aplica a compuestos que muestran impedimento estérico, el método de hidruro da mejores resultados que el procedimiento de Zerewitinoff (en la preparación de deuterio No. 1). Este es también el caso con compuestos enolizables, los cuales responden al reactivo de Grignard como si existiesen completamente en la forma enólica, mientras que en reacciones con LiAlH_4 se alcanza un estado de equilibrio (probablemente desplaza a una cierta distancia en dirección del enol tautómero).

Parece que el hidruro reacciona rápidamente con ambos tautómeros (con la forma enol por reemplazamiento del hidrógeno activo y con la forma ceto por reducción), así congelando la interconversión de un isómero en otro. Es probable que el hidrógeno liberado por sustancias tautoméricas corresponden cercamente el contenido enólico.

Los resultados dependen naturalmente de los disolventes usados en la reacción.

Ha sido ideado recientemente un micro-método para la determinación de hidrógeno activo por medio de LiAlH_4 , el hidrógeno liberado se mide por un procedimiento analítico.

3) Para el análisis de soluciones de LiAlH_4 .

Un volumen conocido de una solución tal, es hidrolizada con agua, agua y dioxano, ó con una mezcla de ácido sul-

fúrico y éter, a 0°C y el gas el cual se libera se mide volumétricamente ó manométricamente.

Independientemente de este procedimiento, el contenido de hidruro en solución de éter puede ser determinada yodométricamente, de acuerdo con la siguiente ecuación:



El exceso de yodo se titula con una solución normal de tiosulfato de sodio.

También es posible analizar soluciones de LiAlH_4 por titulación con un alcohol, el punto final (al momento cuando la última traza del hidruro se remueve por la reacción) es detectado con una gota exacta del potencial de reducción del sistema (titulación electrométrica) ó por el cambio de color de un indicador químico adecuado (N-fenil-p-aminoazobenceno).

Una combinación de estos procedimientos facilita la determinación cuantitativa de los grupos funcionales, ya sea solos ó en presencia de grupos conteniendo hidrógenos activos. El LiAlH_4 puede ser usado como un reactivo sensitivo para la determinación rápida y cuantitativa de trazas de agua en varios hidrocarburos líquidos y éteres.

La técnica experimental para efectuar reducciones con LiAlH_4 es similar al procedimiento convencional para síntesis empleando reactivos de Grignard. Usualmente el aparato consiste de un matraz de 3 bocas provisto con un agitador mecánico con sello de mercurio, un embudo de separación y un condensador de reflujo, se toman precauciones normales para-

proteger el aparato de la humedad atmosférica. Bajo condiciones normales, una solución de la substancia que va a reducirse se añade gota a gota con agitación continua a una solución del hidruro en éter, de manera que el éter en el frasco llegue a su punto de ebullición.

Después que se completa la adición, la mezcla de reacción se agita (y se calienta si es necesario) por un cierto período de tiempo (el rango es de unos minutos a varias horas).

El dietil éter anhidro ha sido usado como disolvente en la gran mayoría de reducciones por LiAlH_4 . Sin embargo, si el producto inicial es insoluble en éter, se requieren altas temperaturas ó si es muy volátil, el producto de reducción se obtiene con un disolvente no volátil u otros disolventes inertes con altos puntos de ebullición, tales como el THF, di-n-butil éter y dioxano, aunque el dioxano no es buen disolvente para el LiAlH_4 y además el aislamiento de los productos se complica por su miscibilidad con el agua.

Las reducciones también ha sido llevadas en N-etil-morfolina, bis(2-etoxietil)éter (n-dietil carbitol) y bis(2-butoxi etil)éter (n-dibutil carbitol).

Se han utilizado raramente otros éteres alifáticos y cíclicos (di-n-propil éter, diisopropil éter, N-metilmorfolina). El metilal (formaldehido dimetil acetal) ha sido reportado ser un conveniente disolvente de bajo punto de ebullición para reducciones de LiAlH_4 . Sin embargo, solo hidrólisis alcalina puede usarse para descomponer la mezcla de reacción, porque el metilal es rápidamente hidrolizado por ácidos. La piridina es inadecuada porque es atacada lentamente.

por el LiAlH_4 , pero ciertas reducciones han sido conducidas en solución de éter-piridina.

Las sustancias de solubilidad limitada en éter - pueden ser introducidas en solución por medio de un extractor Soxhlet, preferiblemente, por medio de aparatos de extracción de tipo de regreso continuo. En algunos casos es conveniente disolver el compuesto que va a ser reducido en una mezcla de disolventes(éter-benceno), ó usar una suspensión del sólido en dietil éter.

Finalmente también es posible añadir directamente el compuesto sólido, finamente pulverizado a la solución de hidruro (pero en éste caso la reducción puede fallar). (25)

4.1.5.- Extracción por cromatografía de gases de compuestos que contienen oxígeno con ácido bórico e hidruro de litio y aluminio.

En cromatografía de gases, se han empleado los siguientes reactivos para la separación de compuestos oxigenados: ácido bórico, hidroxilamina, óxido de zinc, borohidruros de litio y sodio, hidruro de litio y aluminio, trimetoxi borohidruro de sodio, o-dianisidina y benzidina.

Se comprueba el efecto de la cantidad del reactivo empleado en un cromatógrafo de gases sobre la eficiencia en la selectividad de la extracción del grupo funcional con el objeto de establecer las composiciones de los subproductos obtenidos en la síntesis de alcoholes butílicos.

Se emplea un cromatógrafo de gases LHM-7 con programador de temperatura, se coloca a la entrada del termostato una pequeña columna como reactor y la columna de separación se empaca con 25% de apiezón L y 75% de cromosorb W de 60 a 80 mallas.

Se emplean como testigos mezclas de alcoholes primarios, secundarios, terciarios e insaturados; aldehídos y cetonas; ésteres alcoholes y acetales e hidrocarburos. Los reactivos empleados son ácido bórico de 0.5% a 5% en cromosorb W, e hidruro de litio y aluminio en cantidades de 0.05 a 5 g.

Se ha encontrado que los alcoholes primarios, secundarios, isoméricos e insaturados son separados por cromatografía adicionando en el reactor ácido bórico de 0.5 a 5% con las mismas columnas. Los alcoholes terciarios, sin embargo, casi no son separados al estar presente una pequeña -

cantidad de ácido bórico (0.5%). Los resultados de la separación de alcoholes por cromatografía conteniendo diferentes cantidades de ácido bórico se dan en la tabla 1.

Tabla # 1. Separación de alcoholes (%) por cromatografía - que contienen diferentes cantidades de ácido bórico.

No. Alcohol	Cantidad de ac. bórico en el reactor (%)		
	0.5	5	20
1 n-butanol	100	100	100
2 n-octanol	100	100	100
3 n-decanol	100	100	100
4 n-undecanol	100	100	100
5 sec-butanol	100	100	100
6 sec-octanol	100	100	100
7 Trimetil carbinol	arriba de 5	95	98
8 Ter-pentanol	arriba de 3	88	90
9 Tert-octanol	0	Ca 60	-
10 2-etilhexeno-2-ol	100	100	100
11 isobutanol	100	100	100

El uso de una combinación de 2 reactores que contienen. 0.5 y 5% de ácido bórico hace posible identificar al

coholes terciarios en una mezcla de alcoholes de diferentes-estructuras.

Compuestos que contienen oxígeno, son completamente separados en un reactor que contiene hidruro de litio y aluminio, independiente del grupo funcional presente, sin embargo, es posible separar los diferentes compuestos que contienen oxígeno cuando se emplea hidruro de litio y aluminio cambiando la cantidad de reactivo presente en el reactor.

Se dan en la tabla 2 los resultados para la separación de alcoholes, ésteres, y acetales en reactores que contienen diferentes cantidades de hidruro de litio y aluminio.

Tabla # 2. Separación de compuestos que contienen oxígeno (%) por reactores que contienen diferentes cantidades de hidruro de litio y aluminio.

No. Compuesto	Cantidad de LiAlH_4 en el reactor (g)			
I.- Alcoholes	0.0583	0.1700	0.2127	0.5119
1.- Trimetil carbinol	54	50	93	100
2.- n-butanol	80	100	100	100
3.- n-octanol	96	100	100	100
4.- 2-etilhexanol	97	100	100	100
II.- Esteres				
1.- Isobutil isobutirato	17	74	100	100
2.- Isobutil butirato	41	88	100	100
3.- n-butil-n-butirato	50	93	100	100
4.- Ester del ác isobutírico con 2-etil hexanol	60	82	100	100
5.- Ester del ác. n-butírico con 2-etil hexanol	80	95	100	100
III.- Acetales				
1.- Acetal de aldehido iso- butírico e isobutanol	0	13	35	100
2.- Acetal de aldehido iso- butírico y n-butanol	0	48	65	100
3.- Acetal de aldehido n-bu- tírico y n-butanol	0	68	100	100

IV.- Aldehidos y cetonas

1.- Aldehido caprílico	94	100	100	100
2.- Aldehido pelargónico	97	100	100	100
3.- Heptil metil cetona	98	100	100	100

Los resultados obtenidos en la reacción cromatográfica de compuestos que contienen oxígeno son usados para resolver un problema en particular, la identificación de los subproductos obtenidos en la síntesis de alcoholes butílicos y los cuales representan un sistema complejo multicomponente.

El uso de reactores que contienen diferentes cantidades de ácido bórico e hidruro de litio y aluminio, facilita ver que los componentes del producto investigado pertenecen a cierta clase de compuestos y en algunos ejemplos es posible proponer la estructura de los compuestos determinados.

Los boratos y compuestos complejos de hidruro de litio y aluminio con compuestos que contienen oxígeno, son eluidos de la columna cromatográfica posteriormente, y no interfiere con la identificación de los compuestos estudiados. La estabilidad de la operación del reactor debe ser continuamente controlada con la ayuda de la mezcla modelo.

Se ha encontrado que los resultados son reproducibles y confiables con un reactor simple, cuando se analizan 8-10 muestras, después del cual el reactor es empacado con otro baño de reactivo. (29).

4.1.6.- Síntesis de los hidruros de Ge, P, As, Sb, por la reacción en fase sólida del óxido correspondiente con hidruro de litio y aluminio.

Se ha demostrado por Weiss y Fisher que cuando se calienta el hidruro de litio y aluminio a aproximadamente 200°C con dióxido de silicio en polvo en exceso en ausencia de cualquier disolvente, aproximadamente 7.1% del hidrógeno presente en el hidruro de litio y aluminio se combina con el silicio para formar SiH_4 . Este método es conveniente para la síntesis de silano en pequeña escala, sin reactivos volátiles ó disolventes, pudiéndose separar fácilmente el silano.

El estudio fué hecho para ver si el procedimiento podía ser empleado en la síntesis de otros hidruros volátiles, haciendo reaccionar los siguientes óxidos: SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , B_2O_3 , TiO_2 ; en exceso con hidruro de litio y aluminio en ausencia de disolventes a 148-170°C. En vista de la complejidad aparente de la reacción entre el dióxido de germanio e hidruro de litio y aluminio, las proporciones de todos los hidruros obtenidos son expresados en términos del porcentaje de hidrógeno en hidruro de litio y aluminio empleado, el cual finalmente aparece en un hidruro dado, siendo estos:

SiH_4 , 6.9%; GeH_4 , 4.4%; Ge_2H_6 , 2.7%; Ge_3H_8 , 0.6%; PH_3 , 8.0%; AsH_3 , 10.9% y SbH_3 , 0.2%. El estaño, el boro y el titanio no son obtenidos. En todas las experiencias la proporción de reactivos es variada y da como resultados cambios en los rendimientos, aún cuando estos fueron pequeños. El método es útil en la mayoría de los hidruros y éstos son obtenidos en estado puro y en corto tiempo. Con excepción del dióxido

de germanio, todos los demás óxidos empleados son relativamente baratos.

Cuando el residuo de dióxido de germanio después del pretratamiento apropiado, es recalentado con pequeñas cantidades de hidruro de litio y aluminio en nueve experimentos consecutivos; las proporciones de hidruros de germanio obtenidos en cada experimento se encontraron ser idénticos con los observados en el primer experimento.

La producción de Ge_2H_6 y Ge_3H_8 además de GeH_4 es difícil explicar aunque es posible que los hidruros más altos pueden dar lugar a la formación de enlaces germanio-germanio.

Reacción con mezclas de óxidos.

Cuando el hidruro de litio y aluminio se calienta con una mezcla de B_2O_3 y SiO_2 solo se encuentra SiH_4 . Calentando una mezcla de SiO_2 y GeO_2 con hidruro de litio y aluminio, no se forma SiH_3GeH_3 solamente el SiH_4 y la mezcla de germananos. Cuando el hidruro de litio y aluminio se calienta con una mezcla de GeO_2 y As_2O_3 , solo se encuentran germananos y AsH_3 , no se forman especies como GeH_3AsH_2 . (3).

4.1.7.- Determinación de fósforo (V) y arsénico (V) en compuestos orgánicos usando hidruro de litio y aluminio como reductor.

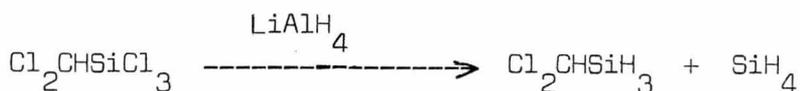
Los compuestos orgánicos que contienen fósforo (V) y arsénico (V), son reducidos a fósforo (III) y arsénico (III) con hidruro de litio y aluminio en éter anhidro. Después de la descomposición del exceso de reductor, el material se disuelve en ácido acético y los elementos son titulados yodométricamente. Con 10-17 mg de varios compuestos se obtienen 0.1 - 0.9% de errores relativos. El método propuesto es más simple y satisfactorio que la mayoría de otros procedimientos conocidos.

Se toman 10-20 mg de la muestra en polvo, se pasan a un matraz de 100 ml, se cubre con 20 ml de éter anhidro, se añaden 150 mg de hidruro de litio y aluminio y se pone a reflujo cerca de una hora. Se calienta la mezcla a sequedad y se añade NaOH 0.25 N goteando para destruir el exceso de reductor. Se disuelve el residuo en 15-20 ml de ácido acético glacial para conseguir una solución clara, se añade agua destilada a la solución fría, gota a gota hasta aparecer un aspecto lechoso, eliminándose éste con unas gotas de ácido acético glacial.

Si la turbidez no aparece, se diluye con 20 ml de agua. A la solución de fósforo (III) se le añaden 5 ml de KMnO_4 0.1 N y subsecuentemente 10 ml de yoduro de potasio al 10% y se titula el yodo liberado con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N usando almidón como indicador. También se prepara un testigo. Se titula la solución resultante para arsénico (III) con yodo 0.1 N hasta que aparezca un color violeta brillante. (31).

4.1.8.- Rompimiento de los enlaces carbono-silicio por hidruro de litio y aluminio en tetrahydrofurano.

En 1957 Kaesz y Stone observaron un rompimiento en los enlaces C-Si durante la reducción del di y triclorometiltriclorosilano.



Más recientemente Gilman y Atwell observaron el rompimiento de los enlaces C-Si en 1,1,2-trifenil-1-silaciclobutano (1) y en 2:3-benzo-1,1-difenil-1-silaciclobut-2-eno (2), por hidruro de litio y aluminio en éter.

Gilman y Atwell también notaron que cuando el rompimiento de (1) es hecho por hidruro de litio y aluminio en reflujo con tetrahydrofurano, la proporción de (3) es reducida a 41%, debido al rompimiento de reacciones secundarias - inespecíficas. Sin embargo, no se observa el rompimiento de 1,1,2-trifenil-1-silaciclopentano con hidruro de litio y aluminio en reflujo con tetrahydrofurano; se concluye que el - rompimiento de (1) está asociado con la tensión de un anillo de 4 miembros.

Rühlmann y Heine han reportado el rompimiento de - los enlaces de C-Si en benciltrifenilsilano, (4) por hidruro de sodio en ciclohexano a 200°C y una presión de 100 a 200 - atmósferas de hidrógeno. Se reporta el fácil rompimiento de los enlaces de C-Si por el hidruro de litio y aluminio en reflujo con tetrahydrofurano.

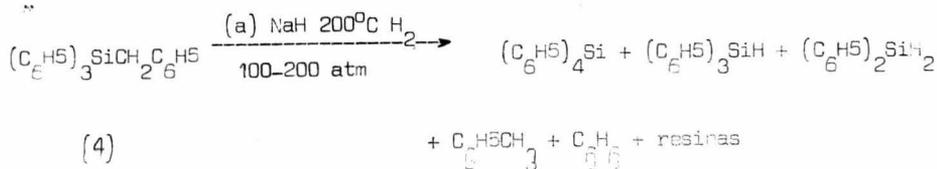
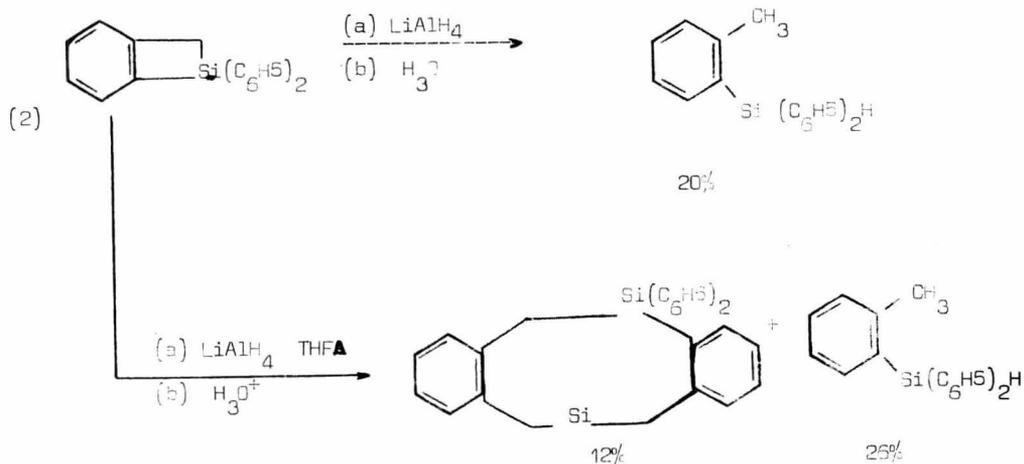
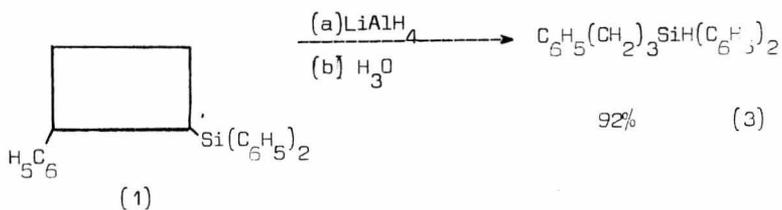
Con una reducción de (-)-metil-1-naftilfenil-(-)--

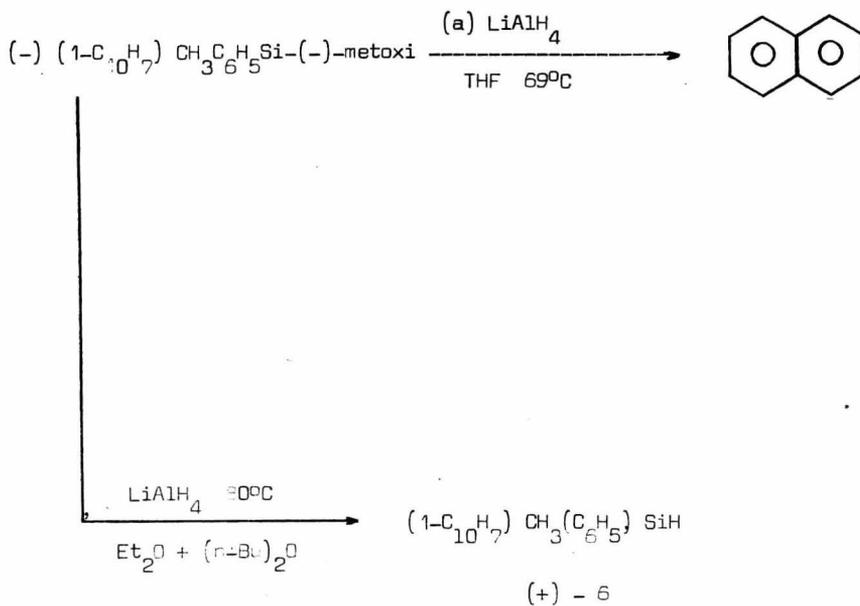
-metoxisilano, (5), con hidruro de litio y aluminio, a reflujajo, el tetrahidrofurano es substituído por una mezcla de -- etil éter y n-butiléter. El producto obtenido no es (+)-metil-1-naftilfenilsilano (6), con un rendimiento cuantitativo de naftaleno.

Cuando el silano racémico, (+)-5, es refluado por 18 horas con hidruro de litio y aluminio en tetrahidrofurano en un sistema conectado a un condensador y una trampa a -80°C, el metil silano es aislado en la trampa. El material volátil en el matraz muestra además de tetrahidrofurano el fenil metilsilano. Cuando el residuo no volátil es tratado con -- acetato de etilo seguido con agua, se obtienen naftaleno -- (98%) y benceno (5%).

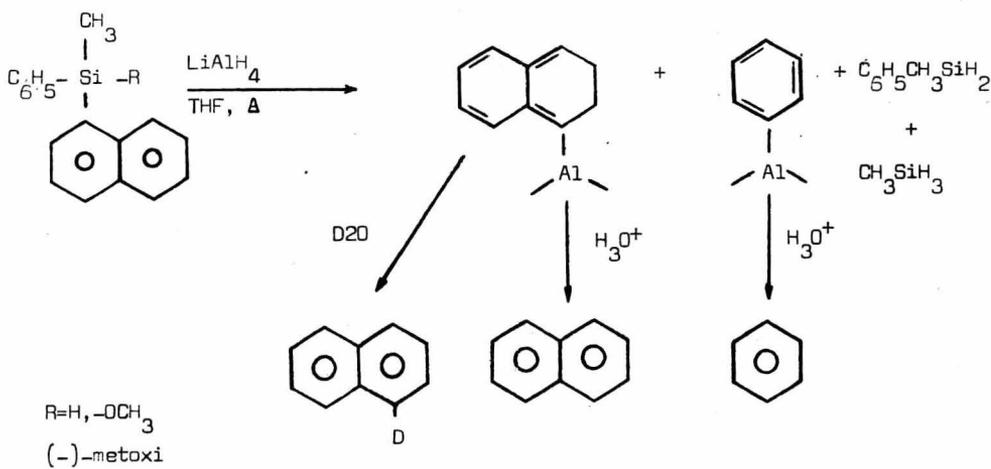
El fracaso para aislar el benceno y naftaleno entre el material volátil inicialmente y al final de la reacción, indica que están presentes como derivados organometálicos. Esto es confirmado durante el rompimiento de (+)-metil-1-naftil-fenilmetoxisilano, cuando el óxido de deuterio es usado durante el trabajo. El espectro de masa del naftaleno obtenido indica que es primariamente $C_{10}H_7D$.

Los resultados se muestran en las siguientes reacciones.

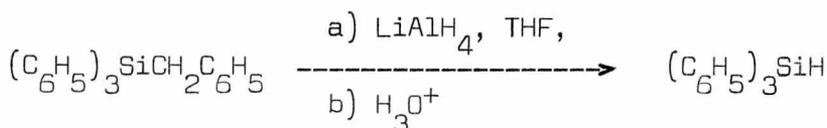




Suma de las reacciones anteriores:



Similarmente cuando el benciltrifenilsilano, (4), es tratado con hidruro de litio y aluminio en reflujo con tetrahidrofurano, el grupo bencilo es fácilmente roto para dar trifenilsilano.



Sin embargo, se recupera 95% de benciltrimetilsilano después del reflujo de 18 horas con LiAlH_4 en THF, y sólo una traza de trimetilsilano es aislada en la trampa fría. No se detectó el rompimiento de naftiltrimetilsilano en condiciones similares.

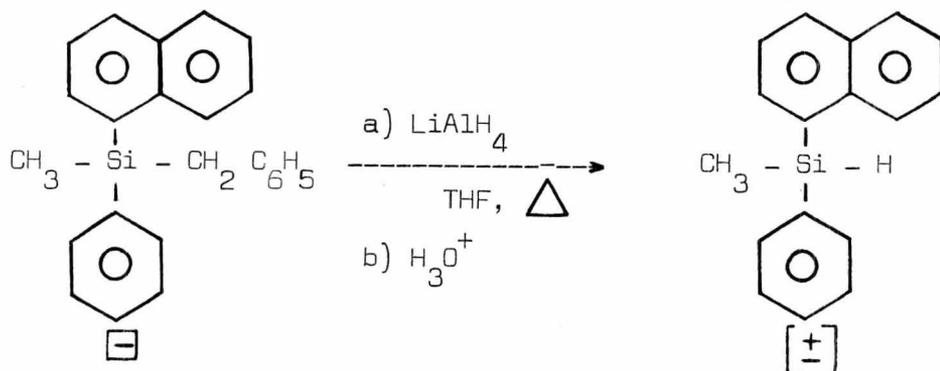
El grupo bencilo es rápidamente roto a partir del benciltrifenil estaño por el LiAlH_4 en THF a temperatura ambiente. Se obtuvo tetrafenilestaño y una mezcla de óxidos de estaño. El hexafenildiastaño ha sido reportado para dar resultados similares cuando es tratado con LiAlH_4 bajo condiciones más enérgicas.

El benciltrifenil germanio no es roto por el hidruro de litio y aluminio a reflujo con tetrahidrofurano.

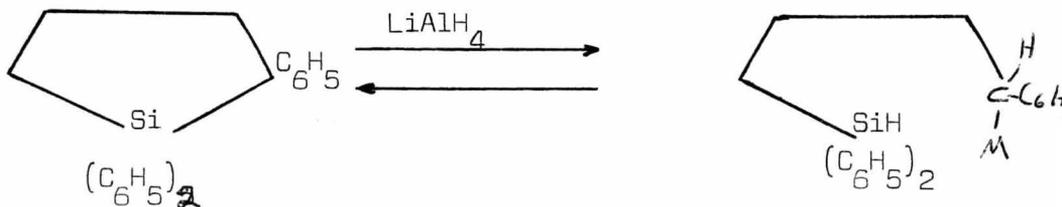
El fácil rompimiento de los derivados del trifenilo comparados a los compuestos del trimetilo, la facilidad de rompimiento del $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > 1\text{-Np} > \text{C}_6\text{H}_5$ y el observado para el rompimiento del $\text{--- Sn} > \text{Si} > \text{Ge}$ sugiere que la reacción probablemente involucra un ataque nucleofílico del hidruro sobre el metal.

Los resultados preliminares indican que el rompi-

miento ocurre con racemización.



La reacción ofrece algunas posibles ventajas sintéticas en el rompimiento de las ligaduras de C-Si en compuestos teniendo grupos funcionales reactivos tales como enlaces de Si-H. Una posible desventaja al rompimiento de la reacción es la posibilidad de recombinación entre los derivados organometálicos más reactivos y los hidruros de silicio formados. Así, en el trabajo de Gilman y Atwell el problema para observar el rompimiento en el caso del 1,1,2 - trifenil-1-silaciclopentano es probablemente debido a la posición de equilibrio en la reacción que sigue:



Finalmente si tales rompimientos de reacciones - son para llevarse a cabo durante la reducción de compuestos- organosilicios por LiAlH₄, en THF, otros éteres polares de - ben ser evitados como disolventes.

Todas las reacciones s on hechas bajo una atmósfe- ra de nitrógeno seco. El THF usado es destilado a partir - del LiAlH₄ y el éter n-butílico es destilado del hidruro de- calcio antes usado.

Los (+)-6, (+)-6 y (-)-6 son fácilmente preparados por reducción con LiAlH₄ del (±)-metil-1-naftil fenilmetoxi- silano y del separado (-)-metoxidiaesteroisómeros respectiva- mente, siguiendo el procedimiento de Sommer y colaboradores.

Reacción del (-)-metil-1-naftilfenil-(-)-metoxisi- lano con LiAlH₄ en THF.

Una mezcla de 80 g (0.20 moles) de (-)-metil-1- - naftilfenil-(-)-metoxisilano y 13 g (0.34 moles) de LiAlH₄ - en 300 ml de THF se pone a reflujo a 69°C por 18 horas si- - guiendo el trabajo en medio ácido, el producto resultante es disuelto en etanol y se cristalizaron 24.5g (97%) de naftale_o no. El naftaleno es idéntico en todos los aspectos a una - muestra testigo. (28).

4.1.9.- Reacción del hidruro de litio y aluminio con aminas secundarias en dietil éter.

La caracterización de hidruro de litio y aluminio, Schlesinger reportó en 1947 que las aminas secundarias reaccionan con hidruro de litio y aluminio para producir $LiAl(NR_2)_4$. Los productos de reacción son deducidos a partir de estudios en fase gaseosa en las mezclas de reacción.

En 1948, se usó hidruro de litio y aluminio para medir hidrógeno activo a partir de una serie de compuestos, $-di-n-amilamina$, se encontró que reacciona extremadamente despacio para producir una mol de hidrógeno activo. Los productos de reacción no fueron caracterizados.

Recientemente se ha reportado la reacción de aminas terciarias con hidruros de metal y álcali, Los resultados poco comunes, parecieron de interés para investigar la reacción de aminas secundarias con hidruro de litio y aluminio en dietil éter con más detalle.

Las reacciones se realizan en atmósfera de nitrógeno. Las filtraciones y otras operaciones se efectúan en una caja equipada con un sistema de recirculación usando óxido de manganeso para eliminar el oxígeno y trampas hielo seco-acetona para eliminar el disolvente. El espectro de IR es obtenido en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 621. La solución se coloca en una celda de bromuro de potasio y placas de yoduro de cesio. Se emplea una unidad de rayos X Philips-Norelco con una cámara de 114.5 min. con radiación $K\alpha$ de níquel y cobre. Las muestras son selladas en capilares de 0.5 mm y expuestas por 6 horas. Los espacios interplanares son leídos en equipo de escala precalibrada, las intensida--

des son estimadas visualmente.. Se usan aparatos ebulloscópicos previamente descritos para determinaciones de asociación molecular.

Los análisis del gas son hechos por muestras hidrolizadas con ácido clorhídrico en un equipo de vacío. El aluminio es determinado por titulación con EDTA. El nitrógeno por separación de la amina a partir de una muestra hidrolizada por destilación y titulación con una ácido de concentración determinada potenciométricamente. El litio por fotometría a la flama.

Los materiales usados como la piperidina, dietil-- y diisopropilamina, son secados y destilados antes de usarse. La solución de hidruro de litio y aluminio es preparada por agitación en una solución de dietil éter toda la noche seguida por filtración de la solución a través de un filtro de aire de Celita grado analítico. La solución clara resultante es estandarizada por análisis de aluminio.

El dietil aminoalano es sintetizado con $\text{AlH}_3\text{-N-}$ $(\text{CH}_3)_3$ y un equivalente de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ para reaccionar en benceno. Después de que la reacción es completa, el $(\text{CH}_3)_3\text{-N-}$ y benceno son extraídos a presiones reducidas y se añade el dietil éter. El espectro de IR de las soluciones resultantes del dietil éter muestran una banda angosta de Al-H a 1832 cm^{-1} .

Reacción de dialkilaminas con LiAlH_4 en dietil éter.

1) Dietilamina.- La dietilamina diluida en 80 ml de dietil éter se añade gradualmente al hidruro de litio y -

aluminio (20.6 mmoles) en el dietil éter (100 ml). Resulta un desprendimiento vigoroso de gas, además de la amina formándose inmediatamente un precipitado blanco. Se obtienen los espectros IR de las soluciones sobrenadantes de varias relaciones de reactivos. El espectro final se obtiene de la solución clara que resulta cuando la reacción se agita toda la noche.

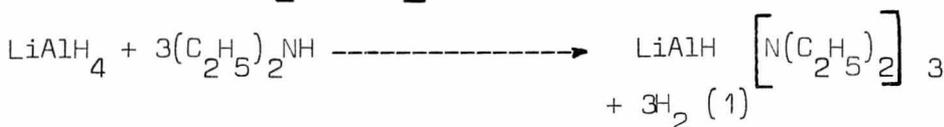
2) Piperidina.- La piperidina diluida en dietil éter se añade en incrementos a la solución de dietil éter del hidruro de litio y aluminio. Las observaciones y el espectro IR son esencialmente idénticas con las anteriores excepto que el espectro final realizado después de la agitación, no muestra bandas en la región Al-H indicando que la reacción es completa al formarse $\text{LiAl}(\text{NC}_5\text{H}_{11})_4$.

3) Diisopropilamina.- Esta diluida en dietil éter se añade a la solución dietil éter de hidruro de litio y aluminio. El desprendimiento de gas no es evidente inmediatamente y no se forma un precipitado, después de agitar toda la noche se forma un precipitado abundante, el cual solidifica toda la solución. Esta reacción no es caracterizada.

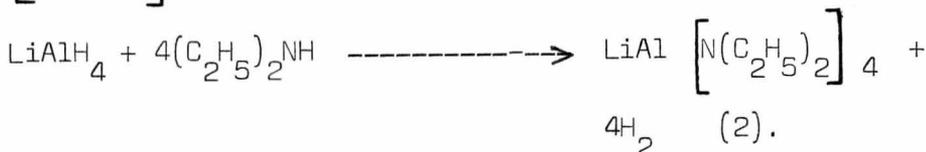
Preparación de $[\text{LiAl}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_4]$.- La dietil amina (326 mmol) en 100 ml de dietil éter se añade lentamente al hidruro de litio y aluminio (81.6 mmol) en 100 ml de dietil éter. El precipitado que se forma inicialmente desaparece con la agitación de toda la noche. Un espectro IR muestra una banda estrecha de Al-H a 1720 cm^{-1} . La reacción continúa por 2 días en reflujo. El dietil éter se extrae a presión reducida. Resulta un aceite viscoso ligeramente amarillo. El espectro de IR del aceite tomado como una película delgada muestra solamente una banda muy estrecha del Al-H.

En conclusión la adición de $(C_2H_5)_2NH$ a la solución de dietil éter de hidruro de litio y aluminio provoca el desprendimiento de hidrógeno y la formación inmediata de un precipitado blanco. El precipitado muestra ser Li_3AlH_6 por análisis elemental y comparación de los patrones de rayos X con una muestra auténtica. El espectro de IR de la solución sobrenadante a varias proporciones de $(C_2H_5)_2NH$ a $LiAlH_4$ muestra secuentemente 3 distintas bandas angostas de Al-H: 1770, 1720 y 1815 cm^{-1} .

La reacción efectuada toda la noche en una proporción de $(C_2H_5)_2NH$ a $LiAlH_4$ de 4: 1 da como resultado la disolución del precipitado de Li_3AlH_6 para formar una solución clara. Un espectro de IR de la solución clara muestra una banda angosta de Al-H a 1720 cm^{-1} , la cual se asigna al compuesto de $LiAlH [N(C_2H_5)_2]_3$ (eq. 1)



Solamente al poner en reflujo la mezcla de reacción por 2 días se logra el compuesto completamente aminado $LiAl [N(C_2H_5)_2]_4$ formado en la (eq. 2).



El compuesto $LiAl [N(C_2H_5)_2]_4$ es un aceite viscoso ligeramente amarillo. La dificultad en formar el $LiAl [N(C_2H_5)_2]_4$ puede ser atribuida a factores estéricos. Cuando se usa la piperidina agitando toda la noche, es suficiente para formar $LiAl (NC_5H_{11})_4$. (2).

4.2.1. Propiedades del borohidruro de sodio.

Algunas de las propiedades ya han sido mencionadas en las propiedades del hidruro de litio y aluminio.

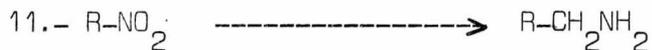
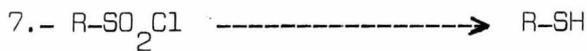
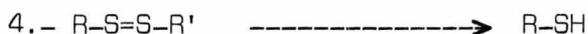
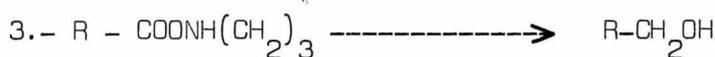
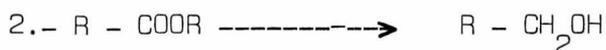
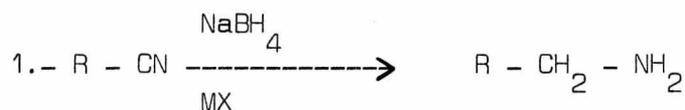
Es un polvo en forma de cristales cúbicos formando un dihidrato con punto de fusión de 36-37°C; higroscópico, se descompone despacio a 400° y rápidamente a 500°C. Es estable en aire seco a 300°; sin embargo, las soluciones acuosas son más estables en presencia de pequeñas cantidades de hidróxido de sodio (0.2% para una solución saturada conteniendo 44% de borohidruro de sodio) y puede ser guardada por varios días.

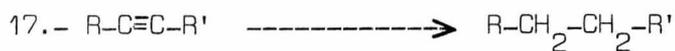
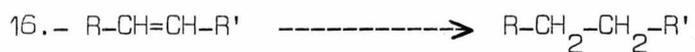
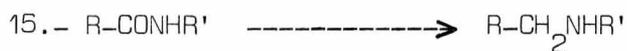
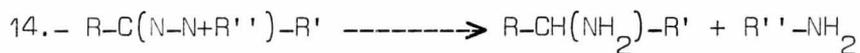
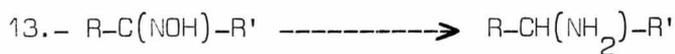
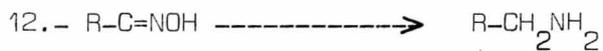
Las soluciones se descomponen rápidamente por ebullición.

Reduce aldehidos, cetonas y bases de Schiff en disolventes no acuosos; ácidos, ésteres, cloruros de ácido, disulfuros, nitrilos, aniones inorgánicos. (36) (24) (11).

4.2.2.- Reacciones del Borohidruro de sodio.

A continuación se muestra una serie de reacciones generales que se llevan a cabo con el borohidruro de sodio.





(35).

4.2.3.- El borohidruro de sodio como un agente bloqueador de aldehídos por el microscopio electrónico en histoquímica.

El borohidruro de sodio es introducido por Chaiken y Brown en 1949 para reducir cloruros de ácido, aldehídos, cetonas a sus correspondientes alcoholes. En histoquímica ha sido usado como reactivo bloqueador de aldehídos, Lillie y Pizzolato en 1972 compararon los efectos de borohidruro de sodio 0.1% en agua destilada, 1% borax y 1% de Na_2HPO_4 como reactivo bloqueador de aldehído en secciones oxidadas de peryodato de mucosa gástrica de perro y en el glicógeno celular del cartílago de roedor.

El borohidruro de sodio muestra ser efectivo bloqueador de aldehídos de la reacción de Schiff en estudios del microscopio electrónico. El borohidruro de sodio acuoso (0.1%, 30 min) efectivamente bloquea aldehídos producidos por una oxidación periódica de polisacáridos en secciones delgadas de glutaraldehído-osmio fijado en el tejido epoxi preparado por una proteína coloreada tiocarbácida de plata. Es igualmente efectivo en 1% de Na_2HPO_4 y 1% de solución de borax; pero falla para bloquear en 30 min en un borato 0.1M con buffer de pH=7.6.

El borohidruro de sodio aparece ser un agente reductor adecuado para convertir aldehídos, producidos por oxidación de ácido peryódico de glicoles, a alcoholes primarios en osmio-glutaraldehído al fijar tejidos ocluidos en resina-epoxi. Se ha encontrado que el borohidruro de sodio es el reactivo bloqueador más conveniente a usarse en aldehídos y mejor que la dimedona ó el bisulfito.

El uso de borohidruro al 0.1% es más empleado que al 1% porque secciones delgadas expuestas a reactivos enérgicos producen microfotografías de bajo contraste. Se considera que las condiciones adecuadas son de 0.1% y 30 min de tratamiento; pero podrían recomendarse concentraciones y tiempo de aplicación específicas para cada caso en particular.

El uso de borohidruro en solución reguladora de borato a pH 7.6 es inefectiva a la concentración de 0.1%. Aunque Lillie y Pizzolato (1972) recomendaron su uso en Na_2HPO_4 al 1% no es ventajoso el uso de soluciones acuosas de borax-al 1%. (9).

4.2.4.- Reacción de orto-dinitrobencenos con borohidruro de sodio.

Los compuestos mononitro aromáticos no son atacados por el borohidruro de sodio bajo condiciones suaves ó fuertes, sufre la reducción el nitrógeno en compuestos azo y azoxi. Con m-dinitrobencenos y 1,3,5,-trinitrobencenos, sin embargo, se reduce el anillo aromático, probablemente porque la densidad electrónica de los grupos nitro facilita el ataque sobre el anillo. Se reportan similares reducciones del anillo por el borohidruro de sodio para el 1,3,5-tricianobenceno y en compuestos disustituídos como 3,5-dinitropiridinas. Esta reducción del anillo aromático también ha sido reportada para compuestos 2,4-disustituídos.

Con 2,4,6-tricloro-1,3,5-trinitrobenceno primero - uno y después un segundo grupo nitro es reemplazado por hidrógeno, Kaplan atribuye este cambio en dirección de la reacción a la disminución de conjugación entre el anillo aromático y los grupos nitro en las moléculas saturadas.

La reacción de o-dinitrobencenos con borohidruro de sodio no ha sido reportada. Ambos grupos nitro probablemente salen del plano del anillo, y se conoce que un grupo nitro es reemplazado por nucleófilos. En el estudio se observan 3 tipos de productos provenientes de la reducción de los nitrógenos, la reducción del anillo aromático y sustitución del grupo nitro por hidrógeno.

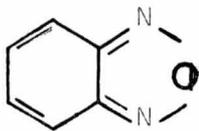
La reacción de o-dinitrobenceno con borohidruro de sodio en sulfóxido de dimetilo acuoso a temperatura ambiente, da nitrobenceno y benzofurazan en pequeñas proporciones. El deuterio es incorporado específicamente en la posición orto-

del nitrobenzono cuando la reacción se lleva a cabo con borohidruro de sodio. El 2,3-dinitrotolueno da principalmente m-nitrotolueno, pero el 3,4-dinitrotolueno da ambos, m- y p-nitrotoluenos:

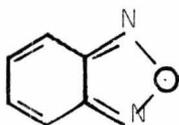
Productos de reacción con o-dinitrobenzono.

El borohidruro de sodio y el o-dinitrobenzono en sulfóxido dimetilo acuoso producen un color azul-verdoso al principio, sugiriendo la presencia de compuestos nitroso y cambiando a café rojizo como siguiente reacción.

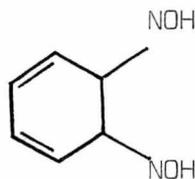
El gas desprendido no muestra absorción en el infrarrojo y es probablemente hidrógeno formado por la hidrólisis del borano. La mezcla del producto (30% de proporción) muestra en el infrarrojo ser principalmente nitrobenzono y benzofurazan (1). El espectro de r.m.n. de la mezcla del producto crudo muestra la presencia de protones alifáticos y olefínicos consistentes con la presencia del producto del anillo reducido. Sin embargo, estos productos son sensibles a la luz y se descompusieron en un intento de cromatografía en sílica gel, también son polares y exitosamente eluyeron en una cromatografía de gas en columna.



(1)



(2)



(3)

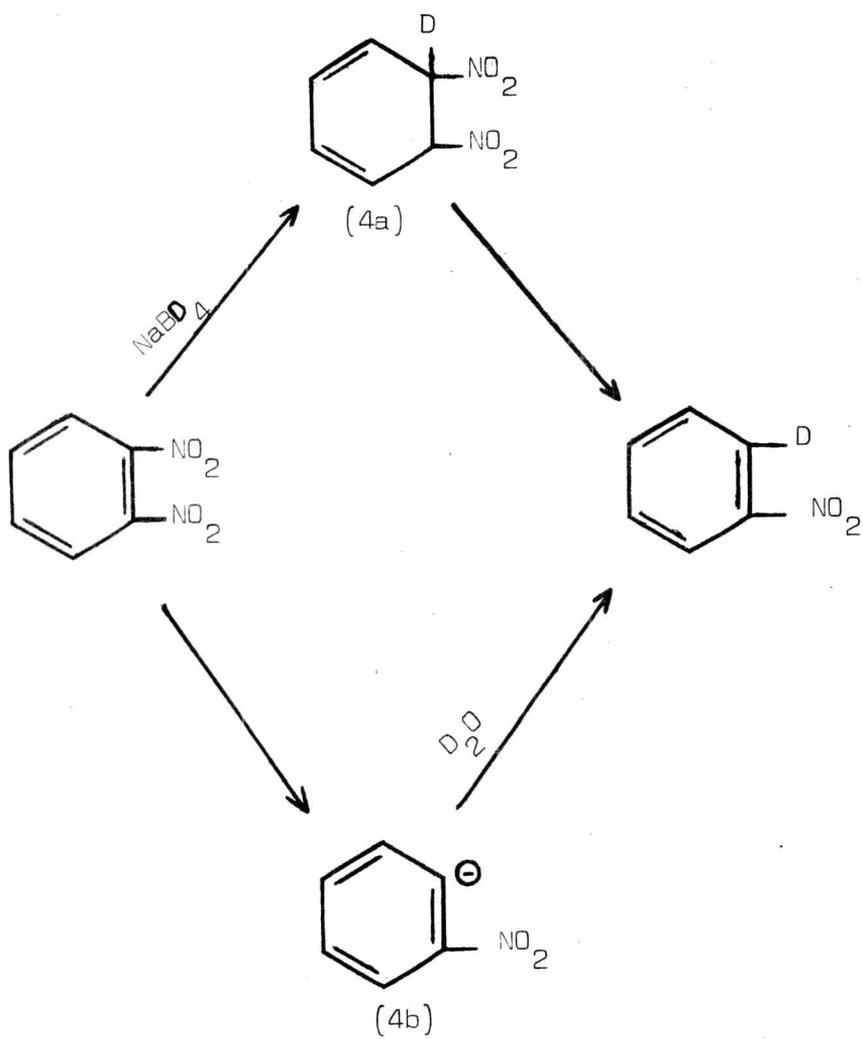
El pH de la mezcla de reacción aumenta de 7 a 9 durante la reacción. Amortiguando con sulfato de magnesio no se altera la mezcla del producto y el borohidruro se descompone a un pH de 7 con regulador de fosfato. Similarmente, la adición de urea para reaccionar con el nitrito el cual puede formarse en la reacción no influencia la mezcla del producto. Finalmente, la reacción a 70-80°C produce una mezcla rica en o-nitroanilina.

El exámen por cromatografía de gases de los productos volátiles de la reacción muestran la presencia de nitrobenzenceno y benzofurazan (1) y no hay señales de benzofurazan-1-óxido (2) el cual es precursor del benzofurazan. Ambos nitrobenzenceno y benzofurazan son estables bajo condiciones de reacción, pero el benzofurazan 1-óxido es solamente reducido lentamente a benzofurazan y podía haber sido esperado entre los productos si fuera un intermediario. La recuperación del benzofurazan es aumentado cuando la mezcla acuosa se calienta y se extrae otra vez con petróleo.

Si las aguas madres primero son neutralizadas y después calentadas, el benzofurazan no se recupera. Esta evidencia sugiere la producción de benzofurazan vía o-benzoquinona dioxima (3) la cual se conoce para ciclizar con deshidratación cuando se calienta en la solución básica. El color de las aguas madres, rojo cuando cambia a amarillo en la neutralización, es consistente conteniendo la dioxima, y la absorción del ultravioleta sugiere la presencia del compuesto (3) con el o-nitrofenol. Así la mezcla de reacción alcalina muestra un máximo de absorción en el espectro a 280, 415, y 430 $m\mu$, mientras que las soluciones alcalinas del o-nitrofenol muestra un máximo a 282 y 415 $m\mu$ y la o-benzoquinona dioxima a 430 $m\mu$.

Mecanismo de traslado del grupo nitro.

Se consideran dos mecanismos para el cambio reductivo del grupo nitro a partir del o-dinitrobenceno (esquema-1), el primero en el cual la adición del hidruro (del BH_4^-) - ser seguido por eliminación del anión nitrito y el otro en el cual el ataque del hidruro tiene lugar en el grupo nitro, dejando un anión o-nitrofenil para quitar un protón del disolvente. Estos dos mecanismos son estimados por experimentos de deuteración complementaria. El o-dinitrobenceno es reducido con borohidruro de sodio en presencia de D_2O , y el nitrobenceno aislado por cromatografía de gases. El ión principal en el espectro de masa muestra 8% de incorporación de un deuterio simple. El experimento con NaBD_4 y H_2O permite una incorporación de 85% de un deuterio simple y el espectro de r.m.n. muestra que el deuterio está localizado exclusivamente en la posición orto.



La incorporación del deuterio a partir del agente-reductor y no del disolvente, identifica claramente la ruta-adición eliminación del anión intermediario (4a.) Esto es - en contraste el mecanismo propuesto para la reducción de - - o-yodonitrobenceno a ~~n~~nitrobenceno basado en experimentos de deuteración, la cual se supone procede vía anión (4b). Proba blemente, el anión (4a) también es un intermediario en la obtención de productos del anillo reducido los cuales son detectados pero no identificados.

Reacción de Dinitrotoluenos.

La reacción de 2,3-dinitrotolueno con borohidruro-de sodio procede en forma similar, aunque se produce menos - del 4-metilbenzofurazan. Su proporción de aislamiento se aumenta calentando la primer mezcla para la extracción de los-productos. Se supone que la 3-metil-1,2-benzoquinona dioxima, está presente aunque su presencia no puede ser demostra-da por espectroscopia de ultravioleta.

La mezcla de reacción muestra un afuerte absorción a 434 y 285 $m\mu$, mientras que las soluciones alcalinas de - 6-nitro-o-cresol absorbe a 434 y 294 $m\mu$ y el 3-metil-1,2-benzoquinona dioxima a 414 $m\mu$. Los ataques de mayor inte-rés son las proporciones de los 2 mononitrotoluenos produci-dos, es decir que el m-nitrotolueno pesa más que el isómero-orto. El mecanismo propuesto requiere ataque al carbón el - cual pierde un grupo nitro y las propiedades del electrón - donador del grupo metilo son directas al ataque de la posi-ción 3, dejando el o-nitrotolueno como producto.

En lugar del ataque parece haber tenido lugar en - el grupo nitro el cual es probablemente removido del plano -

del anillo. Se hizo un estudio menos completo con el 3,4-di-nitrotolueno pero otra vez la cantidad de benzofurazan producido es muy pequeña. Los mononitrotoluenos son producidos en aproximadamente cantidades iguales desde que el grupo metil no ofrece diferenciación estérica.

Otros nitro compuestos.

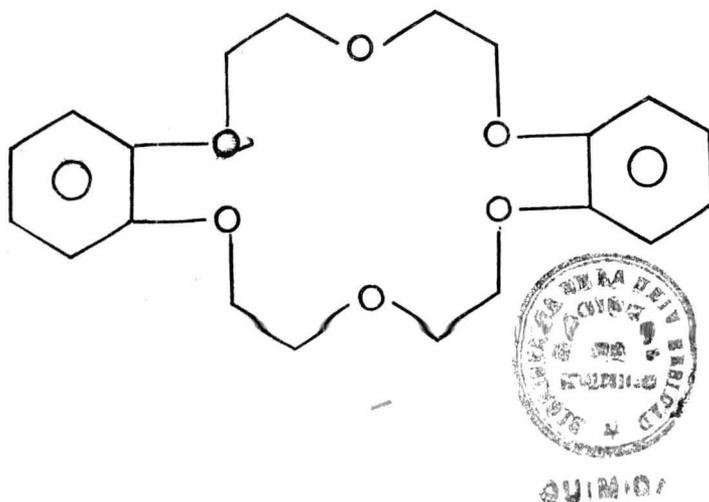
El p-dinitrobenceno se recobra sin cambiar el tratamiento con borohidruro de sodio en sulfóxido de dimetil -- acuoso a temperatura ambiente, como es el N,N-dietil-3,4-dinitro anilina. Los experimentos preliminares muestran que el m-bromonitrobenceno puede ser aislado a partir de la reacción del borohidruro de sodio con 1-bromo-2,3-dinitrobenceno. (4).

4.2.5.- Efecto de éteres cíclicos en la reducción de cetonas con borohidruro de sodio en disolventes aromáticos.

Los poliéteres cíclicos, primeramente sintetizados por Pedersen, y conocidos como éteres cíclicos, han atraído mucho la atención por su capacidad desusual para formar complejos estables con una variedad de cationes metálicos o no-metálicos. Además de su utilidad en fenómenos fisicoquímicos, son interesantes en la aplicación de síntesis orgánicas.

Pedersen reporta una exitosa saponificación de los ésteres con impedimento estérico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoico con potasa en hidrocarburos aromáticos en presencia de dicitclohexil-18-ciclo-6. Subsecuentemente han revelado el principal dominio de los poliéteres cíclicos en realce del anión reactivo por formación de complejos con un catión contrario en disolventes de baja constante dieléctrica. Se reporta efectividad de la reducción con borohidruro de sodio de algunas cetonas en hidrocarburos aromáticos del dibenzo-18-ciclo-6.

(I).



Efecto de la adición de varios éteres.- Una cetona (0.12 mol) se hace reaccionar con borohidruro de sodio (0.03 mol) en 100 ml de tolueno durante 5 horas a reflujo en presencia de 3 éteres adicionados (0.03 mol). El resultado para 4 cetonas son ilustradas en la tabla 1.

La tabla 2 muestra la influencia de la cantidad relativa de (I) para el borohidruro de sodio en la reducción de ciclohexanona. La presencia de 5 mol de (I) para el agente reductor se encuentra ser casi tan efectivo como combinación equimolecular de (I). Porque la baja solubilidad del borohidruro de sodio bajo las condiciones de proporción de (I) al borohidruro de sodio sobre 5 mol no tiene importancia práctica.

El uso del borohidruro de potasio (KBH_4) requiere un período prolongado de reacción: Sullivan y Henckley reportan que en la reducción de acetofenona tricaprilmetilamonió, el borohidruro proporciona un 20% de rendimiento del alcohol correspondiente a 25°C (4 horas) y en 8% a 65°C (2 horas) en benceno como disolvente.

La reducción es llevada a alta temperatura y con un gran tiempo de reacción da mucho mejor rendimiento; pero es inevitable la formación de subproductos. El subproducto en la reducción de ciclohexanona se encuentra que consiste en su mayoría de 2-(ciclohexeno-1-ii)-ciclohexanol (III, una mezcla de isómeros cis y trans) y la correspondiente cetona (II). La tabla 3 sugiere la ocurrencia de la condensación catalizada de la cetona.

La 3,3,5-trimetil ciclohexanona es más resistente a la reducción y menos impedida que a las ciclohexanonas sustituidas; la 4-metil- y 4-t-butil ciclohexanonas (Tabla-

4). La reducción de 2-norbornanona requiere una alta temperatura de reacción para lograr una buena conversión y el alcanfor no reacciona apreciablemente.

Tabla # 1. Efecto de éteres cíclicos sobre la reducción de -
cetonas.

Cetona		Producto, b) %		
		I	Diglima	Dimetoxi etano
Acetofenona	Alcohol	49	42	23
	Cetona	0	38	40
	Residuo	28	12	13
Ciclohexanona	Alcohol	50	28	19
	Cetona	0	32	56
	Residuo	37	17	8
Metil-n-amil-cetona	Alcohol	41	27	14
	Cetona	3	9	34
	Residuo	29	22	18
Metil isopropil cetona	Alcohol	23	11	0
	Cetona	63	74	78
	Residuo	10	6	5

a) Disolvente; tolueno, reflujo por 5 horas.

b) Los valores muestran en % en peso de la cantidad de cetona utilizada.

Tabla # 2. Influencia de la cantidad relativa de (I) al boro hidruro de sodio en la reducción de ciclohexanona.

Producto a)	Proporción de (I) a NaBH_4								
	%	1	0.5	0.25	0.125	0.05	0.02	0.01	0
Alcohol		50	43	40	47	42	13	0	0
Cetona		0	0	0	1	2	45	84	85
Residuo		37	48	42	48	43	25	3	trazas

a) Ver nota en la Tabla # 1

Tabla # 3. Influencia del tiempo en la reducción de ciclohexanona a).

Tiempo Min.	Producto b) %			
	Cetona	Alcohol	III	II
10	97	3	0	0
20	47	33	30	0
40	7	58	27	8
60	0	56	16	28
90	0	57	6	37

a) Es usada una cantidad equimolecular de NaBH_4

b) Los valores muestran áreas de picos relativos en el cromatógrafo de gases para productos crudos sin destilar.

Tabla # 4. Resultado estereoquímico en la reducción de cetonas cíclicas.

Cetona	Condiciones			Productos ^{a)} %			
	I NaBH ₄	Tiempo horas.	Disolven te b)	Cetona	cis c) (exo)	Alcohol trans (endo)c)	cis (exo) trans (endo) ^{c)}
4-metil- ciclohexa- nona	1	5	T	0	26	74	26
4-t-butil- ciclohexano	1	5	T	3	22	75	23
	0.5			0	21	79	21
3,3,5-trime- til ciclohe- nanona	1 ^{d)}	5	T	77	10	13	44
	1			31	52	17	75
	1			15	68	17	80
	0.1			25	62	13	83
	0.05			27	56	16	78
2-Norborna- nona	1	5	T	84	5	11	31
	1	9	T	78	6	16	29
	1	3.5	X	41	20	39	34
	1	5	X	4	31	65	32

a) % en peso para destilado

b) T=tolueno, X=o-xileno

c) Para 2-norbornanona

d) La reacción es llevada a 100°C y los otros están bajo reflujo.

Efecto de (I) sobre el curso estereoquímico.

Se sabe que el curso estereoquímico del reductor borohidruro de sodio está sujeto a varios factores tales como efecto estérico ó efecto polar en cetonas sustituidas, así como la naturaleza del disolvente. La distribución de isómeros de los productos alcohólicos obtenidos en la reducción de ciclohexanonas sustituidas y 2-norbornanona son tabuladas en la tabla 4. La reducción de 4-metil y 4-t-butil ciclohexanona proporciona alcoholes en 74 y 77% abundando el isómero trans respectivamente, los cuales están de acuerdo con los reportados trans de 76 y 78% para las reducciones en 2-propanol.

En la reducción con borohidruro de 3,3,5-trimetil ciclohexanona, el alcohol cis es siempre un isómero desfavorable en el producto y sus diversos subproductos de 27 a 45% dependiendo del disolvente utilizado. Por otra parte, el isómero cis es encontrado ser predominante en la reducción. Los resultados pueden ser explicados en términos de un pequeño y efectivo agente reductor en disolvente no polar; tolueno.

El orden observado es la facilidad de reducción en tolueno;

ciclohexanona \approx 4-sustituidas ciclohexanonas $>$ 3,3,5 trimetil ciclohexanona (\approx metil isopropil cetona) $>$ 2-norbornanona \gg alcanfor, también sugiere que un anión borohidruro insoluble en tolueno todavía sufre una especie similar de impedimento estérico como se observa en el disolvente convencional, posiblemente porque la proximidad del ión sodio forma complejo con el poliéter cíclico al anión borohidruro. (23).

4.2.6.- Reducción de compuestos orgánicos son sistemas de sales de borohidruro de sodio-metales de transición. - II.- Reducción de compuestos nitro aromáticos a compuestos azoxi con $\text{NaBH}_4\text{-CoCl}_2$ (cloruro cobaltoso).

Los compuestos orgánicos nitrilo, nitro y amida, son difícilmente reducidos con borohidruro de sodio, solo pueden ser convertidos en las correspondientes aminas primarias con NaBH_4 -cloruro cobaltoso en disolventes hidroxílicos. Los nitrilos son los más fácilmente reducidos a aminas en buenas - proporciones, sin embargo, la reducción de grupos nitro a - aminas, el rendimiento es relativamente bajo.

La reducción de compuestos nitro aromáticos con sistemas de borohidruro de sodio y sales de metales de transi- - ción ha sido investigado en detalle y se ha encontrado que - la reducción de los productos depende de las sales de los metales usados. Los compuestos azoxi son producidos cuando se usa cloruro cobaltoso y las aminas son producidas cuando se usa cloruro cúprico.

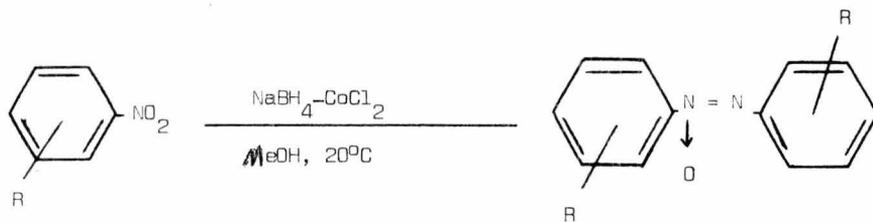
Los métodos reportados de síntesis por reducción de compuestos aromáticos azoxi han sido por calentamiento de - los compuestos nitro en solución alcalina y reducciones electroquímicas. Recientemente nuevos agentes reductores tales como borohidruro de potasio y fosfina han sido empleados en la síntesis de compuestos azoxi. El siguiente método se realiza fácilmente en corto tiempo y a temperatura ambiente.

Se disuelve en 100 ml de metanol, nitrobenzono mono-substituido (5.5 mmol) y cloruro cobaltoso hexahidratado - - (5.5 mmol), se añade el borohidruro de sodio (16.5 mmol) gradualmente sin agitar a 20°C., después de agitar durante una-

hora, se agregan 100 ml de ácido clorhídrico 3 N en la solución, con hielo y la mezcla se agita durante 30 min. El compuesto azoxi precipitado, el cual está contaminado con una pequeña cantidad del reactivo, se filtra y después de la recristalización se identifica por punto de fusión, análisis elemental, infrarrojo, ultravioleta.

Varios compuestos azoxi se estimaron por ultravioleta y se muestran en la siguiente tabla.

Reducción de nitrobenenos monosustituídos a azobencenos con boro-
hidruro de sodio-cloruro cobaltoso.



R	Rendimiento de compuestos azoxi (%)	Constante de Hammett ()
p-CO ₂ Me	87	+ 0.636
p-CO ₂ Et	96	+ 0.522
p-CN	96	+ 0.628
p-Cl	79	+ 0.227
p-CO ₂ H	71	+ 0.132
H	62	± 0
p-Me	40	- 0.170
p-OMe	19	- 0.263
m-Cl	84	+ 0.378
m-CO ₂ Me	84	+ 0.315

Los rendimientos de compuestos azoxi a partir de sus correspondientes nitrocompuestos dependen de los valores de sus constantes de Hammett (18), a mayor atracción electrónica, mayor proporción de azoxibenceno.

Los nitro compuestos que tienen un electrón libre -- sustituible, metil ó metoxi, son reducidos a aminas en una proporción significativa (20 y 25% respectiv.) probablemente porque los compuestos azoxi, una vez formados, son expuestos sobre reducción. (32).

4.2.7.- Separación de rodio mezclado con iridio empleando borohidruro de sodio, estandarización de soluciones de rodio (III).

La separación de metales del grupo del platino, la de rodio a partir de iridio es la más difícil. La existencia de métodos gravimétricos son largos ó se hace uso de reactivos orgánicos los cuales últimamente necesitan ser aislados antes que se determine el iridio. El método propuesto de separación es rápido, no necesita controlar el pH, y se lleva a cabo con facilidad. Los iones del rodio III se reducen cuantitativamente a rodio (0) por acción del borohidruro de sodio acuoso. La separación se lleva a cabo mejor en perclorato en presencia de hidroxilamina. La separación es dependiente de la proporción de iridio a rodio; si es alta, algo del iridio co-precipita; si es baja, el rodio obtenido está libre de trazas de iridio.

Aunque Schaeffer y colaboradores usaron borohidruro de sodio para reducir platino (IV) a platino (0) y paladio (II) a paladio(0), el reactivo no es aplicado para la separación de ninguno de los metales del grupo del platino. A continuación se describe un método en el cual una solución acuosa de borohidruro de sodio se usa para la separación de miligramos de rodio (III) en mezcla con iridio (IV).

Reactivos usados: Cloruro de rodio (III) y cloruro de iridio (IV) se usan para preparar las soluciones estandar. Cada sal se disuelve con una pequeña cantidad de agua destilada, a la cual se le añade ácido clorhídrico concentrado; la solución se pasa a un matraz volumétrico y se afora con agua destilada, ambas soluciones son inicialmente estandarizadas por el método de Gilchrist y Wichers. (30). En cada -

caso el metal es oxidado al estado +4 y se precipita como óxido por adición de bicarbonato de sodio. El óxido es reducido al metal por calentamiento en una corriente de hidrógeno gas en un crisol Rose.

Se preparan 100 ml de una solución al 0.1% de NaBH_4 inmediatamente antes de usarse.

La acetoxima $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, se sintetiza de acuerdo al método de Semon (41). y se preparan 50 ml de la solución al 0.2% antes de usarse. El reactivo se hidroliza produciendo hidroxilamina.

Las alícuotas de las soluciones estandar de iridio y rodio se mezclan en un matraz de 400 ml con 50 ml de ácido perclórico concentrado, la solución se evapora cerca de sequedad sobre un plato caliente. Entonces 10 ml de ácido perclórico diluido (1-4) se añade y otra vez la solución se evapora. La adición de agua y evaporación es repetida 2 ó más veces hasta que el residuo insoluble desaparezca. Se añaden aproximadamente 200 ml de ácido perclórico y la mezcla se calienta cerca de ebullición.

La solución de acetoxima se añade goteando hasta que no cambie el color observado, y después se añaden 5 ml. La solución se conserva cerca de ebullición acerca de 5 min., después se añade el borohidruro de sodio lentamente y se agita hasta agregar 5 ml en exceso. (El exceso de reactivo causa la precipitación del metal rodio que coagula rápidamente) el precipitado tarda 10 min, se filtra y se lava con agua destilada caliente, se pasa a un crisol de porcelana tarado, se seca calentado en aire y se pasa en una corriente de hidrógeno gas y se pesa como metal.

Determinación de rodio en el filtrado é iridio en el precipitado.

Después de filtrar, el filtrado contiene el iridio, se evapora a sequedad, se añaden 10 ml de ácido clorhídrico concentrado y el rodio es determinado espectrofotométricamente de acuerdo al método de Ayres y colaboradores. (15). El rodio precipitado se mezcla con grafito y se determina espectrográficamente con un espectrógrafo de Jarrel-Ash 2.5 m.

Los resultados se muestran en la tabla # 1

Tabla # 1. Separación de rodio a partir de iridio con borohidruro de sodio en ácido perclórico en presencia de acetoxima.

Rodio mg	Iridio mg	# de muestras	Promedio de rodio encontrado en mg.
18.5	5.2	5	18.6
18.5	10.4	5	18.7
18.5	15.6	2	18.7
37.0	10.4	2	37.1
37.0	15.6	2	37.1
92.5	5.2	2	92.4
92.5	35.5	2	92.7
92.5	71.0	2	92.9
92.5	106.5	2	94.5

Efecto del disolvente.

Puede usarse además del ácido perclórico; ácido clor

hídrico y ácido sulfúrico. Cuando se usa ácido clorhídrico, se requiere solo una evaporación a sequedad antes de añadir la solución de acetoxima y subsecuente precipitación. Con ácido sulfúrico como disolvente son necesarios 2 ó 3 evaporaciones antes de que todo el rodio e iridio sean convertidos en compuestos completamente solubles. El número de evaporaciones es proporcional a la cantidad de rodio presente cuando el disolvente es ácido perclórico ó sulfúrico.

Las precipitaciones también se llevaron a cabo en presencia de EDTA e hidroxilamina. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla # 2. Efecto del medio sobre las reacciones de rodio e iridio con borohidruro de sodio.

Disolvente	Rodio mg	Iridio mg	Rodio encontrado mg
HCl	50.0	0.0	50.1
H ₂ SO ₄	50.0	0.0	50.4
HClO ₄	50.0	0.0	50.4
H ⁺ + EDTA	50.0	0.0	44.5
HClO ₄ + HONH ₂	50.0	0.0	50.1
HCl	0.0	36.5	1.9
H ₂ SO ₄	0.0	36.5	1.0
HClO ₄	0.0	36.5	1.4
H ⁺ + EDTA	0.0	36.5	0.9
HClO ₄ + HONH ₂	0.0	82.3	0.0

Efectos del tiempo de calentamiento.

Se observa que el metal rodio al reaccionar con borohidruro de sodio precipita finamente dividido, pero al calentar el metal coagula y el tiempo de filtrado disminuye. - Para determinar el efecto del calentamiento sobre la precipitación de rodio e iridio, se prepara una serie de soluciones de perclorato. Las muestras conteniendo ya sea rodio ó iridio, se tratan de la manera usual con borohidruro de sodio y se calientan variando el tiempo, entonces los precipitados son filtrados, lavados con agua y finalmente se someten a calentamiento.

La tabla 3 muestra que el tiempo de calentamiento no tiene efecto sobre soluciones que contienen solo rodio. Algunas de iridio sin embargo, se precipitan cuando las soluciones son calentadas, y con grandes cantidades de iridio la precipitación tiende a aumentar con el aumento de tiempo de calentamiento. Para el rodio solo, el calentar no impide la precipitación ; en el caso del iridio, el calentar tiene -- efecto perjudicial, ya que causa error en la determinación.

Tabla # 3. Efecto de calentamiento en las reacciones de rodio e iridio con borohidruro de sodio.

Rodio mg	Iridio mg	Rodio mg	Tiempo de calentamiento. min.
37.5	0.0	37.5	10
37.5	0.0	37.3	20
37.5	0.0	37.7	30
46.5	0.0	46.5	15
0.0	36.5	1.4	60
0.0	64.5	0.7	0
0.0	64.5	2.9	15

Estandarización de soluciones de rodio (III)

Se pasa una alícuota de cloruro de rodio a un matraz de 400 ml y se diluye aproximadamente a 200 ml con agua destilada. La solución se calienta cerca del punto de ebullición sobre un plato caliente. Se añade la solución de borohidruro de sodio goteando con agitación hasta que la precipitación sea completa. El punto final de la precipitación es fácilmente detectado porque ocurre una rápida coagulación de rodio metálico. El precipitado tarda 15 min., después se filtra, se seca en el horno a 110°C y se quema primero en aire en un crisol y después se pasa el metal a una atmósfera -

de hidrógeno. Se trata una alícuota idéntica de acuerdo al método de Gilchrist. Los resultados se muestran en la tabla-4. La desviación promedio para el método es de 0.03 mg.

Tabla # 4. Comparación del método de Gilchrist-Wichers con el método del borohidruro de sodio.

Sol. rodio ³⁺ ml	Gilchrist-Wichers		NaBH ₄	
	Rh pptd.	Rh mg/ml	Rh pptd.	Rh mg/ml
50.0	20.9	4.18	19.7	3.94
	18.1	3.62	19.4	3.88
	20.5	4.10		
	18.4	3.68		
10.0	39.0	3.90	38.9	3.89
	38.4	3.84	38.5	3.85
15.0	58.0	3.87	57.0	3.80
	58.2	3.88	59.0	3.93
			58.6	3.90
20.0	78.3	3.91	77.4	3.87
			77.4	3.85
25.0	96.0	3.84	96.6	3.85
	96.2	3.85		
30.0			116.0	3.87

El borohidruro de sodio en solución acuosa, reduce - cuantitativamente el rodio (III) a rodio (0) y el iridio -- (IV) a iridio (III). En mezclas de los 2 metales se observa alguna coprecipitación de iridio cuando la cantidad de iri-- dio presente es más grande que 2 veces la del rodio. Cuando la cantidad de iridio en la mezcla aumenta, se coprecipita - más iridio, la adición de acetoxima disminuye la coprecipi-- tación y en muestras que contienen menos que 10 mg de iridio, el rodio que precipita se encuentra libre de iridio. Al - efectuar un análisis espectrográfico, la adición directa de - hidroxilamina, como sal del ácido clorhídrico ó sulfúrico, - causa más coprecipitación de iridio, y es mejor generarlo - por hidrólisis de acetoxima. En comparación a otros esque-- mas de separación, éste es rápido y se lleva a cabo fácilmen-- te.

Las condiciones para la separación no son críticas, - no se requiere control de pH. Para una separación de rodio - en presencia de una gran cantidad de iridio es necesario la - disolución del rodio metálico reducido, seguido por una se-- gunda precipitación con borohidruro de sodio. Para una modi-- ficación en el proceso, las soluciones de rodio (III) pueden ser estandarizadas con una cantidad igual a la de otros méto-- dos de análisis gravimétricos. (21).

CAPITULO V.

CONCLUSIONES

El descubrimiento de los hidruros complejos descritos ha sido de gran ayuda en investigaciones científicas en las cuales se presentaban dificultades en el uso de reductores con propiedades accesibles a toda clase de productos. Estos hidruros por sus características altamente reductoras tienen un sin número de aplicaciones como son: en determinaciones analíticas, síntesis de diversos productos por su gran versatilidad en compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

Se obtienen fácilmente a nivel de laboratorio e industrial con opción de diversas técnicas, dando todas ellas buenos rendimientos y sin necesidad de equipo especial para su manejo y fabricación.

En el capítulo IV se da una visión general de las aplicaciones de estos hidruros; como puede observarse en cada uno de los incisos la importancia y facilidad con que se realizan los trabajos usando ya sea hidruro de litio y aluminio o borohidruro de sodio según lo requiere el experimento a realizar.

Sin embargo, a pesar de su fácil obtención, todavía no son producidos en México debido a una falta de tecnología pero que sin duda en unos años más será posible la obtención de estos magníficos reductores.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Ashby, E. C.; Watkins, John J. et al; Existence of complexes of lithium tetrahydroaluminate and aluminum hydride in ether solvents and in the solid state. Inorg.-Chem. 14 (3), 583-8, 1975.
- 2.- Beach R. G. and Ashby E. C. The reaction of lithium aluminum hydride with secondary amines in diethyl ether. - Inorg. Chem. 10 (9), 1888-9', 1971.
- 3.- Bellama John M. and Diarmid G. Alan. Synthesis of the hydrides of germanium phosphorus, arsenic and antimony- by the phase-solid reaction of the corresponding oxide- with lithium aluminum hidride. Inorg. Chem. 7 (10), -- 2070-72, 1968.
- 4.- Bird J. Karen; Rae, I. D. and White M. Ann. The reac- tion of ortho-dinitrobenzenes with sodium borohydride.- Aust. J. Chem. 26, 1683-88, 1973.
- 5.- Bontempelli C. Jean.; Garet, Pierre. Alkali metal borohy- drides. Fr. 1,448,020 (Cl C O 1b), Aug 5, 1966, appl, - March 11, 1965.
- 6.- Ceskoslovenska Akademie Ved. Neth. appl. 6,613,329 (Cl C O 1b), Mar 28, 1967. Preparation of sodium borohydride. Czech. appl. Sept. 25, 1965.
- 7.- Clasen Hermann; Fennemann Wolfgang and Frennrich Otmar. Lithium and sodium aluminum hydrides. Ger. Offen. 1,253, 249 (Cl, C O 1b), Nov. 2, 1967, appl. Aug 22, 1964.

- 8.- Cotton and Wilkinson
Química Inorgánica
- 9.- Craig S. Alan. Sodium borohydride as an aldehyde blocking reagent for electron microscope histochemistry. - Histochemistry 42, 141-144, 1974.
- 10.- Dietrich, Habel; Anschuetz, Eberhard, et al. Lithium aluminum hydride. Ger offen. 1,808,078 (C1, C 01b), 16-Jul 1970 appl. 09 Nov. 1968.
- 11.- Dilts, J. A.; Ashby, E.C.; Composition of complex metal hydrides in polar solvents. I.- Tertiary amines. Inorg. Chem. 9 (4), 855-62, 1970.
- 12.- Dymova T. N.; M. S. Roshchina, et al. Alkali metal tetrahydroaluminates. Ger. Offen. 1,945,859 (C1, C)1b), - 18 Mar 1971, appl. 10 Sept. 1969.
- 13.- Fujü, Koichi.; Sakai, Tomao.; et al. Manufacture of alkali metal borohydrides; Japan 72,24,880 (C1 C 01b), 07 Jul 1972, appl. 67 29,544, 11 May. 1967.
- 14.- Gottfried J. Brendel. Lithium aluminum hydride. U.S. - 3,387,947 (C1, 23-365), 11 Jun 1968. appl. 29 Nov. 1961.
- 15 - G.H. Ayres, B. L. Tuffly and J. S. Forrester. Anal. - - Chem. 26, 1742, 1955.
- 16.- Hiroshi, Murayama.; Todhiro, Kimura. Purification of sodium borohydride. Japan 74 32,200 (C1 C 01b) 28 Aug. - 1974, appl. 6982,963, 18 Oct. 1969.

- 17.- Huheey James
Inorganic Chemistry
- 18.- Jaffe, H. H. Chem. Rev. 53, 171, 1953.
- 19.- Keopler, Harry.; Knorre, Hermut. Production of pure borohydrides. Brit. 1,145,156 (C1 C 01b), 12 March 1969, appl. 3 March. 1966.
- 20.- Kimura, Yasuo,; Sodium borohydride. Japan 7,249,440 (C1, 01b), 12 Dec. 1972 appl. 68,1305, 12 Jan 1968.
- 21.- McKay S. Edward., Richard M. Cordell, Separation of rhodium from iridium with sodium borohydride and standardization of rhodium (III) solutions. Talanta, 18, 841-45, 1971.
- 22.- Maclyn Mc. Carty Jr., Maycock N. John., et al. Thermal decomposition of lithium aluminum hydride. J. Phys. - Chem. 72 (12), 4009-14, 1968.
- 23.- Matsuda Tsutomu and Koida Kenichi. Effect of crown ether in the reduction of ketones with sodium borohydride in aromatic solvent. Bull, Chem. Soc. of Japan. 46, 2259-60, 1973.
- 24.- The Merck Index. an Encyclopedia of chemical and Drugs. 1968.
- 25.- Micovic Vukic M. and Mihailovic Mihailo
Lithium aluminum hydride in organic chemistry
Vol. CCXXXVII
Beograd, 1955.

- 26.- Mikheeva, V. I. and S.M. Arkhipov. Thermal decomposition of lithium aluminum hydride. Zh. Neorg. Khim. 12 (8), 2025-31, 1967.
- 27.- Pecak, Vaclav., Karbusicka, Zuzana. Continuous preparation of sodium borohydride. Czech. 148,176 (C1 C 01b, - f), 15 March. 1973, appl. 3238-63. 05 Un. 1963.
- 28.- Peddle G. J. D. and Roark D. N. Cleavage of carbon-silicon bonds by lithium aluminum hydride in tetrahydrofuran. Canadian Journal of Chem. 46, 2507-10, 1968.
- 29.- Prokopenko N. A., Rabinovich A. S. et al. Stepwise subtraction of oxygen-containing compounds by boric acid and lithium aluminum hydride. Journal of chromatography 69, 47-52, 1972.
- 30.- R. Gilchrist and E. Wichers., J. Am. Chem. Soc. 57, -- 2565, 1935.
- 31.- Sandhu S. S., Sandhu R. S. and Sharma K. D. Determination of phosphorus (V) and arsenic (V) in organic compounds using lithium aluminum hydride as reductant. Z.-Anal. Chem. 273 (1), 32, 1975.
- 32.- Satoh T. and S. Suzuki. et al. Reduction of organic compounds with sodium borohydride-transition metal salt systems (II); Reduction of aromatic nitro compounds to azoxy compounds with sodium borohydride-cobaltous chloride. Chem. Ind. 19, 1626-27, 1970.
- 33.- Schubert, Friedrich., Lang, Konrad. Preparation of sodium borohydride. Ger 1,262,981 (C1, C 01b), March 14, 1968, appl. May 15, 1964.

- 34.- Shah. Ar. R., Padma, D. K. et al. Assay of sodium borohydride by chloramine-T oxidation. *Analyst.* 97, 17-18, 1972.
- 35.- Shiuchi, Suzuki., Zenjiro, Imai., et al. Sodium borohydride reduction of organic compounds. Ger. Offen.2,008, 443 (Cl, C 07 bc), 10 sept. 1970, Japan appl. 28 Feb. - 1969.
- 36.- Sklar, Natalie., Post, Ben. The crystal structure of lithium aluminum hydride. *Inorg. Chem.* 6 (4), 669-671, - 1967.
- 37.- Sklar Natalie and Ben Post. The crystal structure of lithium aluminum hydride. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 2823, - 1963.
- 38.- Tschyong, Kao Sui., I. F. Sadov. Reduction power and stability of alkaline sodium borohydride solutions under vat dyeing condition. *Text. Praz.* 24, 454-6, 1969.
- 39.- Verduck G. Ralph and Beumel F. Oscar. Preparing lithium aluminum hydride. U. S. 3.337.308 (Cl 23-365) Aug. 22, - 1967, appl. Feb. 19, 1964.
- 40.- Vit. Jaroslav., Prochazka, Vladimir., Donnerora, Zuzana, et al. Manufacturing sodium borohydride. Czech. 120,100 (Cl, C 01b, f) Oct. 15, 1966, appl. March 21, 1962.
- 41.- W. L. Semon. *Org. Syn.* 61, 111, 1923.