



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**EVIDENCIAS POR RMN DE ^{19}F Y ^{11}B DEL CARÁCTER IÓNICO O COVALENTE DE LOS
ENLACES B-F EN EL $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. EHECATL LUIS DAVID PALEO GONZALEZ



TUTOR: M. en C JORGE CÁRDENAS PÉREZ AÑO:2006

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por el financiamiento otorgado durante mi formación académica en el programa de Maestría en Ciencias Químicas.

Al M. en C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez

Al Dr. Rubén Gaviño Ramírez.

A todos las personas que laboran en el laboratorio 2-8

JURADO

Presidente	Dr. Eugene Athanas Bratoeff Titeff
Vocal	Dr. Guillermo Negrón Silva
Secretario	Dr. Norberto Farfán García
Primer Suplente	Dr. José Federico del Río Portilla
Segundo Suplente	Dr. José Gustavo Ávila Zárraga

Este trabajo de tesis fue realizado en el laboratorio 2-8 del Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del M. en C. Jorge Cárdenas Pérez y con el apoyo de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), en el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT). Proyecto IN207602-3.

Q. Ehecatl Luis David Paleo González

M. en C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez

A María Elena, Salvador, Quetzalli y Catalina.

A toda mi familia.

ÍNDICE

Introducción	1
Antecedentes	3
Parte Experimental	33
Resultados y Discusión	34
Conclusiones	61
Anexo	63

INTRODUCCIÓN

El compuesto conocido con los nombres de dietileterato de trifluoruro de boro, trifluoro boro eterato o complejo trifluoruro de boro – éter etílico ($\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$) es un líquido incoloro con un punto de ebullición de 126 °C y que es preparado al pasar una corriente de BF_3 gaseoso a través de un recipiente que contiene éter etílico anhidro.¹

El $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ es un ácido de Lewis y, en muchos casos, se utiliza como una fuente de BF_3 . Este compuesto se utiliza en una gran variedad de procesos sintéticos que se encuentran presentes en la literatura química actual.

Además, este compuesto se utiliza como la referencia en los experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) que involucran a los dos isótopos de boro, ambos, activos en RMN.

Sin embargo, el $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ presenta varias peculiaridades como son: el hecho que su espectro en resonancia magnética nuclear de ^{19}F no muestra el patrón esperado, debido al acoplamiento con ambos isótopos del boro, observándose solo una señal simple. Adicionalmente, en la literatura no se encuentran valores descritos para la constante de

¹ Reich, H.J.; & Rigby, J.H. Editors. *Handbook of reagents for organic synthesis*. John Wiley & Sons, 2002, Vol. 4.

acoplamiento ^{11}B - ^{19}F en este compuesto o, en las referencias que lo mencionan, se asume una constante de acoplamiento de valor cero ($^1J_{^{11}\text{B},^{19}\text{F}} = 0 \text{ Hz}$).²

De manera paralela, existe en la actualidad una discusión que involucra al BF_3 y otras moléculas aceptoras de pares electrónicos (ácidos de Lewis), como moléculas con un fuerte carácter iónico, dejando de lado la tradicional explicación covalente de estas moléculas. Aunque es una discusión donde se ven envueltas dos posiciones antagónicas, ambas, ofrecen una explicación acerca de la estructura y reactividad de los llamados complejos de adición como es el caso del $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$.

El presente trabajo tiene por objetivo el aportar evidencias experimentales desde el campo de la resonancia magnética nuclear de los isótopos de ^{11}B y ^{19}F a esta discusión respecto de la estructura de este tipo de complejos de adición, en particular, el $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ comparándolo con el ión BF_4^- . Para este propósito, se utilizarán como herramienta experimentos de efecto nuclear de Overhauser y de transferencia de polarización como es la secuencia INEPT. Una vez obtenidos los resultados de estos experimentos, utilizarlos en conjunción con lo ya reportado en la literatura y, de ser posible, hacer una propuesta acerca de la estructura del $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$.

² Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of boron Compounds*. **1978**, *14*, Springer – Verlag. Berlín Heidelberg.

ANTECEDENTES

I El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ en procesos sintéticos

El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ es un ácido de Lewis que se utiliza en una gran variedad de procesos sintéticos presentes en la literatura química actual. Dichos procesos involucran un espectro amplio como son reacciones de transposición, ciclización, adición, desprotección de grupos funcionales o control sobre procesos de estereoselectividad entre muchas otras que se pueden encontrar en la literatura química.

a) Reacciones de adición

El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ facilita la adición de nucleófilos débiles o de basicidad moderada a una gran variedad de especies electrofílicas. Un ejemplo de este tipo de reacciones lo constituye la reacción de alqunilboranos³ y alqunilboranos⁴ con oxiranos o cetonas α,β -insaturadas, respectivamente, en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. (Figura 1).

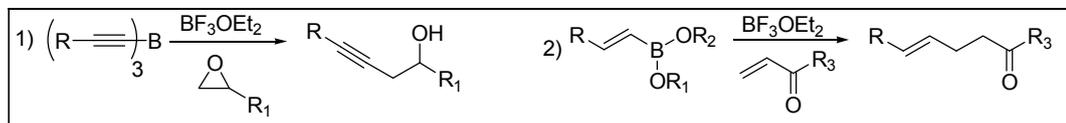


Figura 1

³ Yamaguchi, M.; Hirao, I. *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 391.

⁴ Hara, S.; Hyuga, S.; Aoyama, M.; Sato, M.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 247.

La adición conjugada 1,4 de alquilcupratos, donde el átomo de carbono en la posición 4 se encuentra impedido estéricamente, puede ser llevada a cabo de manera más eficiente en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.⁵ (Figura 2)

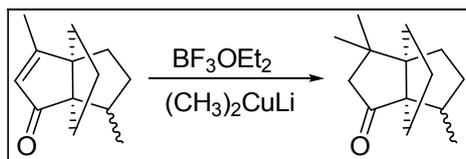


Figura 2

De manera similar, la adición de compuestos de organolitio o acetiluros de litio a iminas N-alquiladas impedidas estéricamente se ve facilitada por el empleo $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.⁶ (Figura 3)

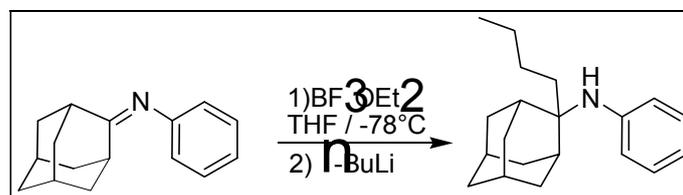


Figura 3

En reacciones recientes se han utilizado los tetrafluoroboratos de 1-Alquilil(aril) - λ^3 -bromanos como aceptores de Michael en la síntesis de diinos conjugados simétricos y asimétricos a partir de alquilil estanos.⁷ (Figura 4)

⁵ Smith, A. B.III; Jerris, P. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 194.

⁶ Ma, Y.; Lobkovsky, E.; Collum, D. B. *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 2335.

⁷ Ochiai, M.; Nishi, Y.; Goto, S.; Frohn, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 406.

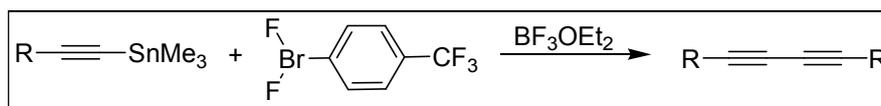


Figura 4

b) Reacciones aldólicas

Para llevar a cabo reacciones de condensación aldólica de manera eficiente se emplea una gran variedad de ácidos de Lewis. Aunque el cloruro de titanio IV es un ácido muy eficiente en reacciones aldólicas que involucran aldehídos, cetonas, cetales y éteres de sililo, se ha observado que el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ es un reactivo más eficiente en reacciones aldólicas que involucran aniones generados por metales alcalinos o de transición y éteres de enol tetrasustituidos.⁸

Este reactivo es también un buen promotor de reacciones aldólicas de ésteres de acrilato obtenidos a partir de ésteres de piruvato. Este tipo de reacciones es importante debido a que las funcionalidades generadas se encuentran con regularidad en productos naturales.⁹ (Figura 5)

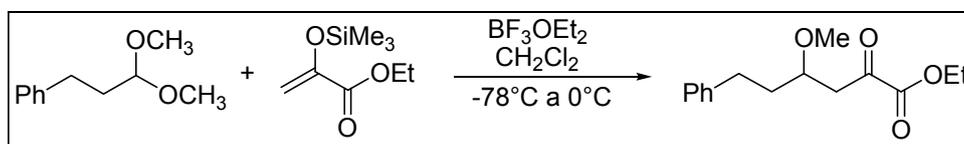


Figura 5

⁸ Yamago, S.; Machii, D.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 2098.

⁹ Sugimura, H.; Shigekawa, Y.; Uematsu, M. *Synlett*, **1991**, 153.

Las α -mercurio cetonas se condensan con aldehídos en presencia del $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ con una selectividad predominante del compuesto *eritro*.¹⁰ (Figura 6)

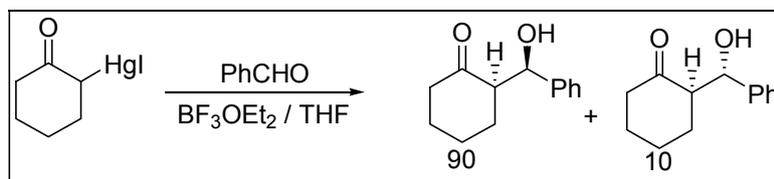


Figura 6

Los 3-sililoxifuranos sustituidos reaccionan con aldehídos en presencia de ácidos de Lewis para generar el compuesto de condensación aldólica con una alta estereoselectividad en la obtención del compuesto *syn*.¹¹ (Figura 7)

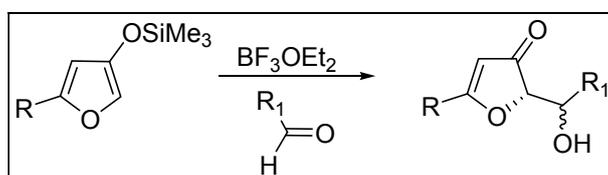


Figura 7

Se ha observado que los acetales del benzaldehído reaccionan con éteres para generar compuestos carbonílicos α,β insaturados en presencia del $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$. En este proceso se observa la generación de hidrógeno durante la reacción.¹² (Figura 8)

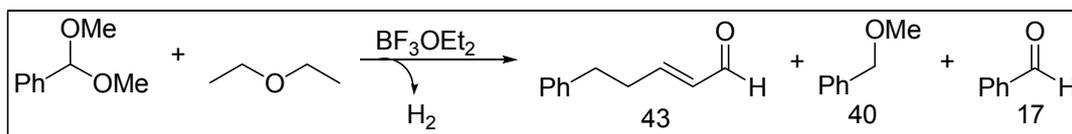


Figura 8

¹⁰ Yamamoto, Y.; Maruyama, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 2323.

¹¹ Winkler, J. D.; Kyungsoo O.; Asselin, S. M. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 387.

¹² Jobashi, T.; Takano, M.; Hino, T.; Maeyama, K.; Fugami, K.; Ozaki, H.; Ogino, K.; Yonezawa, N. *Chem. Lett.*, **2004**, *33*, 1246.

c) Reacciones para la formación de ciclos

El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ es utilizado en una gran variedad de procesos que involucran la formación de sistemas cíclicos. Dichos procesos abarcan reacciones de sustitución, transposición e inclusive reacciones fotoquímicas. Un ejemplo lo constituye la ciclización de arilaminas.¹³ (Figura 9)

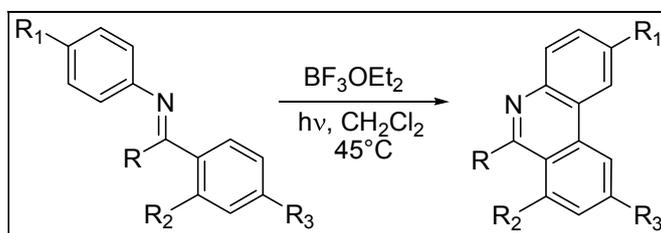


Figura 9

El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ha sido utilizado con gran éxito en la ciclización de divinilcetonas (reactivos de Nazarov)¹⁴. Este tipo de reacciones han sido empleadas en la síntesis de un buen número de compuestos naturales, en particular, del tipo sesquiterpeno con centros cuaternarios adyacentes al sitio de reacción.¹⁵ (Figura 10)

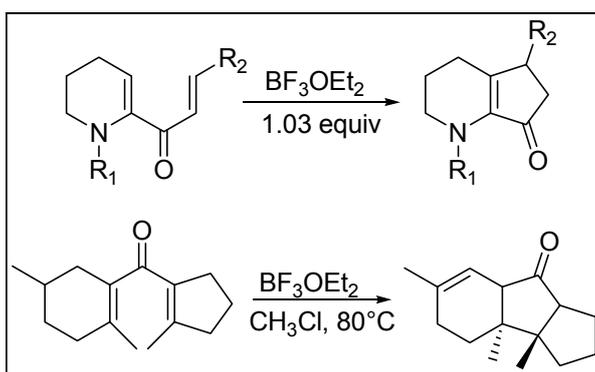


Figura 10

¹³ Thompson, C. M.; Doctor, S. *Tetrahedron Lett.*, **1988**, 29, 5213.

¹⁴ Larini, P.; Guarna A.; Occhiato, E. G. *Org. Lett.*, **2006**, 8, 781.

¹⁵ Harding, K. E.; Clement, K. S. *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 3870.

El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ es utilizado en la formación de varios compuestos cíclicos del tipo espiro y fusionados. Compuestos espiro que contienen un grupo trifluorometilo han sido sintetizados a partir de la alquilación de la (*E*)-4-etoxi-1,1,1-trifluoro-3-buten-2-ona y sililéteres de enol.¹⁶ (Figura 11)

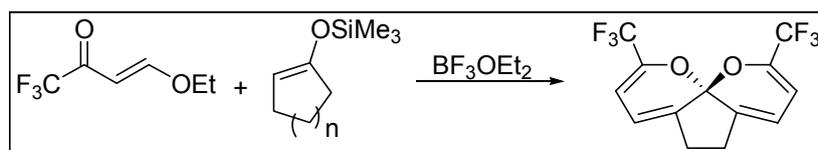


Figura 11

d) Reacciones de cicloadición

Durante mucho tiempo las reacciones de cicloadición han sido de las más utilizadas en los laboratorios de síntesis orgánica y, como muchos otros procesos, han evolucionado para ser más eficientes y limpios. Muchas reacciones de cicloadición se llevan a cabo utilizando microondas, libres de disolvente, en presencia de materiales sólidos o en fase acuosa. Los medios iónicos en presencia de una gran variedad de ácidos de Lewis a temperatura ambiente han mostrado ser buenas condiciones para llevar a cabo reacciones Diels-Alder de manera eficiente y selectiva.¹⁷

Existen un gran número de reacciones de cicloadición que son catalizadas en medio ácido. Sililoxidienos reaccionan con aldehídos para generar las correspondientes pironas¹⁸.

¹⁶ Zhu, S.; Jiang, H. *Synlett*, **2006**, 1343.

¹⁷ Silvero, G.; Arévalo, M. J.; Bravo, J. L.; Ávalos, M.; Jiménez, J. L.; López, I. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 7105.

¹⁸ Danishefsky, S.; Chao, K. H.; Schulte, G. *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 4650.

En esta reacción la estereoselectividad está fuertemente influenciada por el tipo de disolvente que se utilice. (Figura 12)

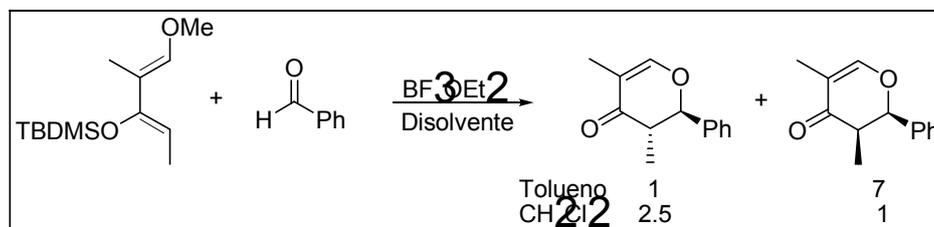


Figura 12

Los metilenciclopropanos pueden reaccionar con una gran variedad de iminas en presencia de un ácido de Lewis para generar los aductos de una reacción aza-Diels-Alder en buenos rendimientos.¹⁹ (Figura 13)

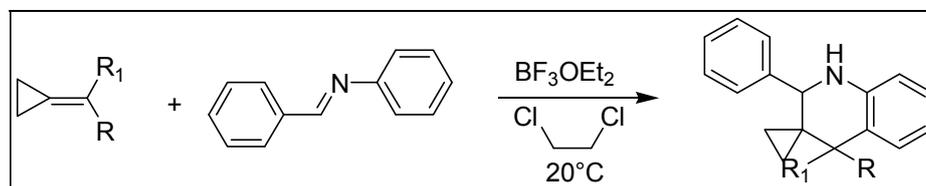


Figura 13

De manera complementaria, iminas quirales reaccionan con ciclopentadieno para generar los correspondientes productos aza-Diels-Alder con buena diastereoselectividad que depende del ácido de Lewis elegido.²⁰ En el caso del $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ la diastereoselectividad puede ser muy buena para algunos casos. (Figura 14)

¹⁹ Shi, M.; Shao, L.; Xu, B. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 579.

²⁰ Trifonova, A.; Andersson, P. G. *Tetrahedron Asymm.*, **2004**, 15, 445

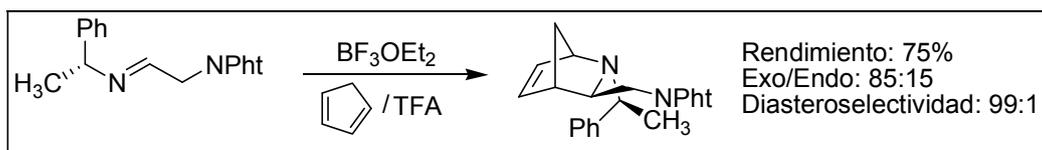


Figura 14

e) Transposiciones y otras reacciones

Una de las reacciones más conocidas es el tratamiento de un oxirano con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ para generar un aldehído o cetona, mediante una reacción de transposición. El átomo de carbono α de un carbonilo que forma parte del oxirano migra para generar el compuesto dicarbonílico correspondiente.²¹ (Figura 15)

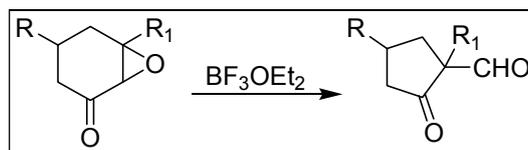


Figura 15

Este tipo de transposiciones también son empleadas para la síntesis de lactonas a partir de oxiranos y ácidos carboxílicos.²² (Figura 16)

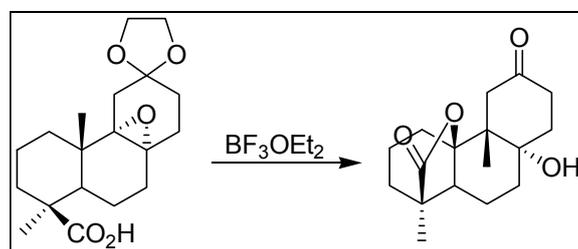


Figura 16

²¹ 1) House, H. O.; Wasson, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 1488. b) Bird, C. W.; Yeong, Y. C.; Hudec, J. *Synthesis*, **1974**, 27.

²² Hancock, W. S.; Mander, L. N.; Massy-Westropp, R. A. *J. Org. chem.*, **1973**, 38, 4090.

Como ácido promotor de reacciones de transposición, el $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ se ha empleado en la síntesis de productos naturales como es el caso del (+)-Aureol.²³ Otro tipo de transposiciones que son comunes utilizando $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ son las migraciones 1,3 de grupos alquilo.²⁴ En la figura 17 se ilustra un ejemplo de este tipo de transposición.

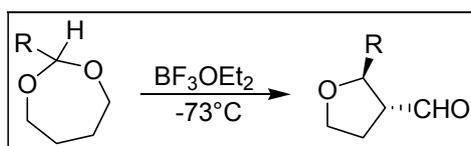


Figura 17

El $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ ha sido empleado también en reacciones de reducción de diversos grupos funcionales como son las azidas²⁵ en la generación de aminas y amidas, o ésteres²⁶ en la formación de éteres en sistemas macrocíclicos. (Figura 18)

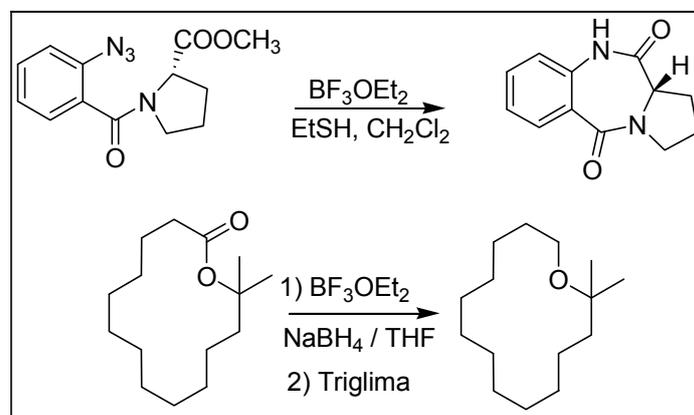


Figura 18

²³ Nakatani, M.; Nakamura, M.; Suzuki, A.; Fuchikami, T.; Inoue, M.; Katoh, T. *ARKIVOC*, **2003**, 8, 45.

²⁴ Suzuki, H.; Yashima, H.; Hirose, T.; Takahashi, M.; Moro-Oka, Y.; Ikawa, T. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 4927.

²⁵ Kamal, A.; Shankaraiah, N.; Laxma Reddy, K.; Devaiah, V. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 4253.

²⁶ Clyne, D. S.; Weiler, L. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 13659.

En algunos artículos, el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ se ha utilizado en procesos de polimerización viviente. También existen reacciones de reducción que involucran un alto control estereoselectivo y que utilizan a este ácido de Lewis.²⁷ (Figura 19)

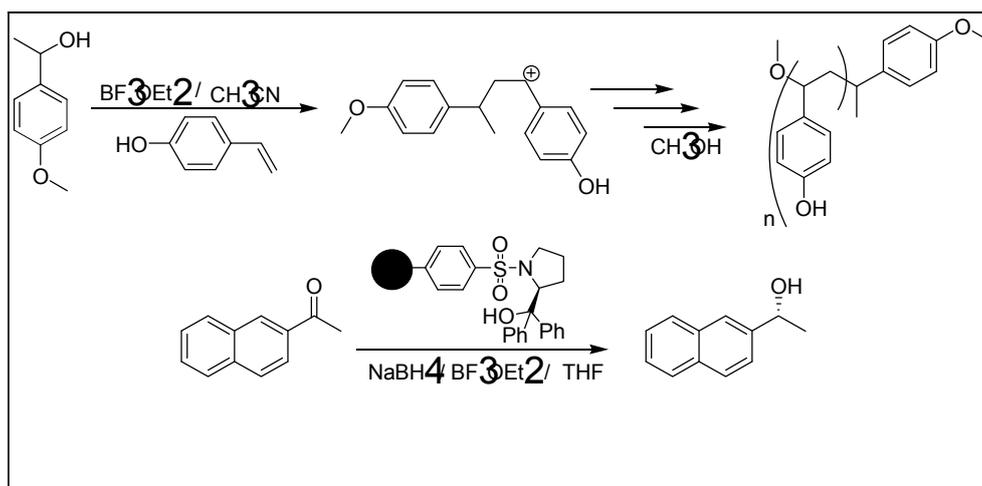


Figura 19

II Complejos de adición

Los llamados compuestos o complejos de adición son moléculas que se forman entre una molécula deficiente en electrones (aceptor) cuyo átomo central no tiene completa su capa de valencia, y una molécula capaz de donar pares de electrones (donador). La formación de este tipo de compuestos, donde los átomos involucrados satisfacen sus requerimientos para completar la capa de valencia y con ello estabilizarse, ha sido estudiada ampliamente desde hace mucho tiempo. El ejemplo clásico de este tipo de compuestos es el $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, descubierto por Gay-Lussac y Thenard en 1809; además, con ese

²⁷ 1) Satoh, K.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5405. 2) Hu, J.; Zhao, G.; Ding, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1109.

descubrimiento, comenzaron a surgir propuestas sobre el tipo de enlace entre los átomos de las moléculas que constituyen dichos compuestos de adición²⁸.

La formación de un compuesto donador – aceptor o compuesto de adición entre dos moléculas tiene algunas consecuencias importantes²⁹:

1. El número de coordinación de las especies donadora y aceptora se incrementarán en una unidad. De manera general, un aumento en el número de coordinación demanda un cambio en el ángulo entre los enlaces. Estos cambios de ángulo deberán ser más importantes en la molécula aceptora que en la donadora. El átomo donador, previo a la adición, tiene un par de electrones no compartidos en una posición de coordinación, por lo que no debe haber un gran cambio en su entorno electrónico al formarse el nuevo enlace, por ello, tampoco debe haber un gran cambio en sus ángulos de enlace. En el caso del átomo aceptor, éste adquiere un par de electrones, por lo que su ambiente electrónico se modifica sustancialmente, esto acarreará un cambio en sus ángulos de enlace y, con ello, en su configuración, por ejemplo: un cambio en la coordinación de un aceptor de tres a cuatro generará, por lo general, un cambio de una configuración plana trigonal a tetraédrica.
2. En estos cambios de configuración, si un átomo asimétrico es producido, el cambio en el número de coordinación tendrá como consecuencia la formación de isómeros ópticos.

²⁸ Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 868.

²⁹ Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*; **1980**, John Wiley & Sons: New York.

3. Los enlaces entre los átomos en las moléculas originales, de manera general, se vuelven más largos. Este cambio puede tener como consecuencias que un enlace en particular se haga más débil.
4. De manera general, la distancia de enlace entre donador y aceptor es similar a la que se observa en los enlaces covalentes para el mismo número de coordinación, esta asignación puede ser hecha debido al efecto de separación de las cargas.
5. La energía del enlace entre donador y aceptor debe ser similar a la que se observa en los enlaces covalentes para el mismo número de coordinación. El calor de formación observado para un compuesto de adición debería ser la suma de la energía de estiramiento y oscilación del sistema de acuerdo al aumento del número de coordinación.
6. Como dos moléculas independientes se combinan para formar otra, el sistema debe perder y ganar el mismo número de grados de libertad, aunque estos sean distintos.
7. Puede considerarse que el donador pierde un par de electrones, por lo que adquiere una carga positiva y el aceptor adquiere una carga negativa. Esta separación de cargas debe dar al enlace entre donador y aceptor un momento dipolar cuya magnitud dependerá de que tan compartidos estén los electrones. El momento dipolar de un compuesto de adición no dependerá exclusivamente de la polaridad del enlace entre aceptor y donador, sino que puede haber contribuciones de otros enlaces en la molécula. Esto último es diferente para cada molécula antes de la adición, por lo que la dirección de cada momento dipolar puede cambiar en el complejo de adición.

Los primeros estudios sobre la naturaleza del enlace entre donador – aceptor se efectuaron con complejos entre el BF_3 y algunos éteres³⁰. Estos estudios tuvieron como base el hecho que dichos compuestos podían obtenerse con facilidad y en buenas cantidades, los compuestos eran lo suficientemente volátiles para permitir un estudio exhaustivo en fase gaseosa y se conocía al trifluoruro de boro como uno de los agentes aceptores más fuertes que existían.

Algunos de los estudios realizados son muy completos, proporcionando datos acerca de las energías de formación de este tipo de enlace, peso molecular, momentos dipolares y las contribuciones de los nuevos enlaces formados, longitudes de enlace e inclusive datos estructurales a partir de difracción de electrones.³¹

El interés en este tipo de compuestos fue aumentando, ya que fueron surgiendo nuevas técnicas de análisis y nuevos procedimientos sintéticos que los utilizaron. Además, se comenzaron a emplear una gran variedad de moléculas donadoras como son las aminas, sulfuros, fosfinas e inclusive el agua; muchos de estos compuestos han sido estudiados de manera amplia para explicar la naturaleza del enlace donador – aceptor.³²

Los compuestos de adición también han servido como base a muchos estudios referentes a las propiedades de las moléculas donadoras y aceptoras de manera individual. Sin duda una de las más estudiadas es la acidez de Lewis de los aceptores, en particular de

³⁰ Sugden, S., Waloff, M., Morgan, G.T., Taylor, R. *J. Chem. Soc.* **1932**, 1492.

³¹ 1) Laubengayer, A. W.; Finlay, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 884. 2) Laubengayer, A. W.; Finlay, G. R.; Bauer, S. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 889. 3) Laubengayer, A. W.; Sears, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 164.

³² 1) Laubengayer, A. W.; Condikey, G. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 2274. 2) Bang, W.B.; Carpenter, G.B. *Acta Cryst.*, **1964**, 17, 742.

los halogenuros de boro. Estudios mediante espectroscopia de infrarrojo y Raman han proporcionado datos acerca de la fuerza de los enlaces donador – aceptor del tipo B-N ayudando a establecer una relación entre ésta y la energía para la formación de los complejos donador – aceptor (acidez de Lewis)³³. Además, estos estudios introducen cambios en la estructura de la molécula aceptora a partir de la formación del complejo de adición.

Estudios basados en la resonancia magnética nuclear involucran a las constantes de acoplamiento o desplazamientos químicos entre los núcleos involucrados, principalmente boro, en la formación de los complejos de adición. Los resultados han mostrado una relación entre la fuerza de los enlaces boro – donador y la energía para la formación de los complejos donador – aceptor. Sin embargo, algunos de estos resultados muestran anomalías respecto del comportamiento de algunos compuestos aceptores, principalmente de aquellos compuestos que contienen flúor, por lo que se dan algunas explicaciones a partir de los cambios en la estructura de dicho aceptor³⁴.

En el caso del BF₃, estudios de la formación de complejos con piridinas muestra que existe una relación entre las variaciones de los desplazamientos químicos del BF₃ en RMN de ¹⁹F, las variaciones en los desplazamientos químicos de las piridinas en la RMN de ¹³C y la fuerza de los enlaces B-N en los complejos. En dichas diferencias, el factor clave para

³³ Shriver, D. F.; Swanson, B. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1354.

³⁴ Hartman, J. S.; Miller, J. M. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1467.

dicha fuerza de enlace o los cambios en el desplazamiento químico radica no en la fuerza básica de la piridina sino en los factores estéricos de la misma y en el complejo obtenido.³⁵

De manera complementaria, experimentos similares fueron llevados a cabo con distintos ácidos de Lewis con boro que corroboran la influencia de los efectos estéricos y electrónicos como principales responsables en los cambios en los desplazamientos químicos y para la estabilidad del enlace aceptor – donador. Además, al no detectarse un equilibrio en solución entre el complejo y la base libre, los datos permiten una correlación entre los cambios en el desplazamiento químico y la acidez de la especie con boro. En estos experimentos, no hay correlación con los datos obtenidos en espectroscopia de IR y RMN de ¹¹B.³⁶

Shibata e Iijima³⁷ realizaron el estudio de la estructura molecular de los complejos de BF₃ con trimetilamina y dimetil éter por medio de difracción de electrones. De sus resultados se desprende que el átomo de nitrógeno es un mejor donador debido a las distancias mas cortas en los enlaces B-N que en el enlace B-O, por lo que habrá una mayor separación donador – aceptor en el complejo con éter. Además, sus resultados demuestran que en la estructura molecular del complejo de adición, la estructura de la molécula donadora permanece sin cambios mientras que la estructura del aceptor cambia.

³⁵ Fratiello, A.; Vidulich, G. A.; Anderson, V. K.; Kazazian, M.; Stover, C. S.; Sabounjian, H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1983**, 475.

³⁶ Farfán, N.; Contreras, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1987**, 771.

³⁷ 1) Shibata, S.; Iijima, K. *Chem. Lett.*, **1977**, 29. 2) Shibata, S.; Iijima, K.; Yamada, T. *J. Mol. Struct.* **1981**, 77, 271.

De manera adicional, estudios teóricos han mostrado que, para los enlaces B-N en complejos de adición del tipo borinato, la fuerza del enlace B-N depende en mayor medida de la polarización a lo largo del enlace y de las interacciones electrostáticas entre los sustituyentes que se encuentran a lo largo del enlace como son los sustituyentes unidos al átomo de boro y nitrógeno.³⁸

Debido a los cambios estructurales observados en las moléculasceptoras que forman los complejos de adición, se comenzó a discutir sobre la propia estructura del aceptor y algunos conceptos utilizados para explicar la formación de los complejos de adición como son las interacciones de van der Waals e interacciones covalentes, íntimamente relacionadas en los conceptos fundamentales de la química. Ambas, estructural como energéticamente, son consideradas como interacciones separadas y distintas pero importantes en cada uno de sus campos de acción en el comportamiento y naturaleza de la materia. Tal distinción tan fina está ejemplificada con la definición de radios covalentes y radios de van der Waals.

En principio, no hay ninguna razón por la cual un rango continuo en el comportamiento de las moléculas entre estos dos límites no deba existir; sin embargo, no ha sido posible encontrar la frontera o transición de la interacción de Van der Waals al enlace covalente, al menos en fase gas, en un gran número de estudios espectroscópicos, en una gran variedad de condiciones y con diversos ejemplos. Pero en el estado sólido la situación ha sido diferente; existen estudios cristalográficos de difracción de rayos X que han mostrado ejemplos de longitudes de enlace y ángulos de enlace que alcanzan valores característicos

³⁸ Höpfl, H.; Galván, M.; Farfán, N.; Santillan, R. *Theochem*, **1998**, 427, 1.

de interacciones no enlazantes del tipo van der Waals pero que se encuentran dentro de los intervalos de valores de los enlaces covalentes.³⁹

Este comportamiento se ha visto reflejado en muchos complejos de adición principalmente con compuestos del tipo BX_3 donde X puede ser halógeno o hidrógeno. Este tipo de compuestos de adición, en especial con donadores nitrogenados, han mostrado comportamientos distintos de acuerdo al estado en que se encuentren, como lo muestra un estudio vía espectroscopia de microondas⁴⁰.

De manera paralela al estudio de la estructura de los complejos de adición, está el estudio del comportamiento de las moléculasceptoras y como las propiedades de las mismas afectan la formación y estabilidad del complejo. Es común deducir información sobre la naturaleza de los enlaces, en particular su carácter de enlaces múltiples, principalmente con compuestos del tipo BX_3 , a partir de los datos de sus longitudes de enlace y comparándolos con aquellos datos calculados a partir de la suma de los radios covalentes. Sin embargo, en los enlaces con oxígeno y flúor este procedimiento es poco confiable por dos razones principales:

1. Prácticamente todos los enlaces a oxígeno y flúor son altamente polares debido a la alta electronegatividad de los mismos. Por ello, la validez de los datos de longitud de enlace utilizando la suma de radios covalentes es pequeña.

³⁹ Bürgi, H. G.; Dunitz, J. D. *Acc. Chem Res.* **1983**, *16*, 153.

⁴⁰ Dvorak, M. A.; Ford, R. S.; Suenram, R. D.; Lovas, F. J.; Leopold, K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 108.

2. No existe un acuerdo generalizado que de certidumbre a los valores que deben adoptar los radios covalentes de estos dos átomos.

Para la mayoría de los elementos, el radio covalente es tomado como la distancia media entre dos átomos unidos por un enlace sencillo como es el enlace Cl–Cl en la molécula Cl₂ o C–C en el diamante. El radio covalente para átomos involucrados en algún enlace múltiple puede ser obtenido de manera similar.

Las longitudes de enlace predichas a partir de estos valores de radios covalentes concuerdan con los valores experimentales obtenidos para un gran número de moléculas, aunque existen también varias excepciones para las cuales hay una gran diversidad de explicaciones.⁴¹

Los valores dados por varios autores en la década de 1940 para el radio covalente del nitrógeno, oxígeno y flúor son de 74, 74 y 72 pm respectivamente, dando como resultado que los valores de distancia de enlace predichas para muchas moléculas fuesen demasiado largos. Esos valores fueron obtenidos experimentalmente para los enlaces entre átomos en el N₂H₄, H₂O₂ y F₂. Sin embargo, recientemente han sido adecuados a los valores de 72, 73, 70 pm respectivamente, aunque está ampliamente documentada la debilidad de estos enlaces con base en una serie de datos experimentales⁴¹. Algunos autores sugieren que dicha debilidad se puede atribuir a las repulsiones entre pares libres y par libre – par enlazante en la congestionada capa de valencia de estos elementos aunque otras explicaciones han sido propuestas.

⁴¹ Huheey, J. E. *Inorganic Chemistry*. 1994, Harper Collins New York.

Por ello, es razonable decir que esos enlaces que son inesperadamente largos no permiten calcular el radio covalente de los átomos de oxígeno y flúor. Por ello el caso se vuelve más complicado para predecir distancias de enlace heteronucleares a partir de este tipo de radios covalentes donde elementos tan electronegativos están involucrados. Una de las propuestas para subsanar este problema fue introducida por Pauling y comenzó a utilizarse de manera importante en compuestos como el BF_3 y el SiF_4 .

De esta manera, se propuso que el átomo de flúor dona electrones al orbital p vacío del boro o silicio dando a los enlaces cierto carácter de enlace múltiple descrito como un enlace $(p-p)\pi$ en el BF_3 o un enlace $(p-d)\pi$ en el SiF_4 y de manera similar a otras moléculas. A pesar de la evidencia actual que muestra las debilidades de este modelo, en la actualidad sigue siendo útil para explicar algunas moléculas como son los complejos de adición de distintos compuestos de boro y aluminio con varias especies donadoras de electrones como lo son las aminas, éteres y sulfuros, entre otros.⁴²

Sin embargo, se asume en muchos textos que las moléculas que existen en fase gaseosa o a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente poseen, de manera predominante, enlaces covalentes. Es así que el BF_3 o el CF_4 , que son gases a temperatura ambiente, son considerados como moléculas covalentes mientras que, el LiF o el BeF_2 , que son sólidos cristalinos a temperatura ambiente se consideran como compuestos iónicos. Algo similar ocurre con los elementos del tercer período donde el NaF , MgF_2 o AlF_3 que son sólidos

⁴² Robinson, E. A.; Johnson, S. A.; Tang, T.; Gillespie, R. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3022

cristalinos, son considerados iónicos mientras que el SiF₄ gaseoso es considerado covalente.

El enlace en moléculas como el BF₃ o el SiF₄ es normalmente considerado un enlace covalente polar, pero las cargas atómicas para ellos se asume que son pequeñas. Como la electronegatividad aumenta a través de cada periodo se debería esperar que el carácter iónico de los enlaces en los fluoruros disminuyera gradualmente a través de un mismo periodo, es por ello que el cambio repentino de enlace iónico a enlace covalente desde el BeF₂ al BF₃ o desde el AlF₃ al SiF₄ es inesperado.

Las cargas de los átomos en una molécula son estimadas a partir de los valores de electronegatividad de los átomos involucrados, que son también aproximados. En la actualidad se pueden obtener densidades electrónicas a partir de cálculos teóricos *ab initio* o por experimentos de difracción de rayos X. Estos datos de densidad electrónica se pueden particionar entre los átomos de un enlace y, con ello, se pueden obtener cargas atómicas en una molécula. Algunos valores de cargas atómicas calculadas de esta manera se muestran en la Tabla 1.⁴³

Molécula	Carga en el átomo de Flúor -q (F)	Carga en el átomo central q (A)
LiF	0.94	0.94
BeF₂	0.91	1.81
BF₃	0.87	2.58
CF₄	0.74	2.96
NF₃	0.36	1.09
OF₂	0.12	0.23

⁴³ Robinson, E. A.; Johnson, S. A.; Tang, T.; Gillespie, R. J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3022

F₂	0	0
NaF	0.94	0.94
MgF₂	0.91	1.83
AlF₃	0.88	2.65
SiF₄	0.86	3.42
PF₃	0.84	2.51
SF₂	0.71	1.43
ClF	0.50	0.5

Tabla 1

Las cargas atómicas disminuyen a través de los períodos 2 y 3 como se observa en la tabla 1, pero no hay un cambio significativo desde el BeF₂ al BF₃ o desde el AlF₃ al SiF₄. Los valores de carga atómica muestran, además, que el BF₃ y el SiF₄ son compuestos predominantemente iónicos.

Otras evidencias que muestran el carácter predominantemente iónico de estas y otras moléculas relacionadas, son los datos de distancias interatómicas entre átomos de flúor en una misma molécula que contienen grupos del tipo BF_n. Este tipo de datos son muy constantes e independientes del número de coordinación, distancias de enlace y ángulos de enlace. Estos datos sugieren que los átomos de flúor se encuentran en un empaquetamiento cercano al átomo de boro central. De las distancias entre estos ligantes flúor, algunos autores deducen un radio de no enlace intramolecular del átomo de flúor de 113 pm el cual es solo un poco más pequeño que el observado en los radios de cristales iónicos para el mismo átomo de flúor (128 pm) y es consistente con su carga de -0.87 comparado con el -1.0 para el ión libre.⁴⁴

⁴⁴ Gillespie, R. J. *J. Chem. Ed.* **1998** 75, 923

Cuatro aniones fluoruro como ligantes no se pueden empaquetar tan cerca alrededor del átomo de boro como lo hacen solo tres. De hecho las distancias de enlace B-F en el BF_4^- (139.6 pm) y en el BF_3 (130.7 pm) es el valor exacto predicho por el modelo de empaquetamiento compacto. Debido a estas evidencias, algunos autores consideran que el BF_3 y el SiF_4 deben ser descritos como moléculas iónicas que consisten de un átomo central (catión) rodeado por un arreglo de empaquetamiento compacto de aniones o ligantes en un arreglo plano trigonal y tetraédrico respectivamente.

Sin embargo, si son moléculas iónicas, ¿por qué no forman sólidos cristalinos? La explicación que se da para este modelo es que, de manera general, para un compuesto con átomos de flúor y fórmula MF_n que tiene una estructura tridimensional infinita, cada átomo de flúor debe estar, al menos, doblemente coordinado para que cada átomo M este coordinado a $2n$ átomos de flúor.

El máximo número de coordinación observado para el boro, al igual que para otros átomos del segundo periodo, es de 4, debido a que es demasiado pequeño para asumir mayores números de coordinación. Si se quisiera unir 6 átomos de flúor alrededor de un átomo de boro, los enlaces deberán ser más largos que en el BF_4^- y por ello deberían ser más débiles por lo que se generarían especies muy inestables. Debido a esto, el BF_3 no podría tener una estructura tridimensional infinita como el AlF_3 en el estado sólido, por lo

que retiene su estructura molecular aun cuando las moléculas tengan un fuerte carácter iónico.⁴⁵

No obstante, existen autores que no comparten dicha visión de los enlaces iónicos en estas moléculas aceptoras. Con base en otra serie de cálculos teóricos y otros modelos que muestran un enlace más covalente, pero polar para este tipo de compuestos.⁴⁶ El uso del concepto iónico, según los autores, implica considerar dos conceptos:

1. Iones casi esféricos que poseen una carga neta entera.
2. La mayor contribución al enlace es la atracción de Coulomb.

Debido a estos factores no sería posible asignar un carácter iónico a moléculas como el BF_3 o el SiF_4 . Por ello, algunos aspectos del concepto de donación hacia el átomo aceptor en compuestos de flúor y sus correspondientes compuestos de adición, deben ser explicados de una manera distinta.

El concepto de un carácter iónico en los enlaces de las moléculas del tipo BX_3 ha sido utilizado en distintos métodos experimentales para determinar la acidez de Lewis de los halogenuros de boro, frente a diversas bases nitrogenadas y oxigenadas como son la trimetilamina o el éter etílico. De manera común, debido a la experiencia y la periodicidad a lo largo de un grupo en la tabla periódica, se conocía que el orden de acidez para los halogenuros de boro era: $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$. Sin embargo, cálculos teóricos han mostrado

⁴⁵ Gillespie, R. J. *J. Chem. Ed.* **2001** 78, 1688

⁴⁶ Haaland, A.; Helgaker, T. U.; Ruud, K.; Shorokhov, D. *J. Chem. Ed.* **2000** 77, 1076.

que el enlace B-N en fase gaseosa del compuesto $\text{BCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ es más fuerte que el correspondiente enlace en el $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ por cerca de 8 kcal/mol. Este resultado muestra un orden inesperado en vista de la disminución en la electronegatividad en el grupo de los halógenos, el cual predice como consecuencia la disminución de la carga positiva en el átomo de boro en el orden $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3$, variación que ha sido confirmada por cálculos teóricos y mediciones de densidad electrónica.⁴⁷

La explicación aceptada de manera general para estos resultados “anómalos” en la acidez de Lewis se fundamenta en la llamada retrodonación, que fue un concepto introducido por Pauling. La retrodonación de carga desde uno de los orbitales $2p$ de los átomos de flúor al orbital $2p_z$ vacío del boro conduce a que el enlace B-F en el BF_3 tenga un mayor carácter de enlace doble.⁴⁸ En el caso del BCl_3 , esta retrodonación es de poca importancia debido al traslape muy pobre de los orbitales $3p$ de los átomos de cloro con el orbital $2p_z$ vacío del boro.

Este fenómeno de retrodonación hace que el orbital $2p_z$ en el átomo de boro del BF_3 se encuentre menos disponible para la formación del compuesto o complejo de adición que en el BCl_3 , haciendo por consiguiente menos ácido al primero respecto del segundo.

No obstante, otros autores atribuyen esta tendencia a un concepto introducido por Huheey⁴⁹ denominado capacidad de carga, y que se define como una medida de la habilidad de una molécula o grupo de átomos dentro de una molécula para aceptar carga.

⁴⁷ Rowsell, B. D.; Heard, G. L.; Gillespie, R. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4659.

⁴⁸ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond* **1960** Cornell University Press: Ithaca, NY .

⁴⁹ Huheey, J. E. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284.

Esta capacidad de carga se calcula a partir de mediciones experimentales de energía de ionización y afinidad electrónica por lo que, en el caso de los halogenuros de boro que se incrementa en el orden de $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. A partir de los valores de carga atómica que se calculan para estos compuestos, se ha encontrado que existe una mayor transferencia de carga en la formación de $\text{BCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ que en la formación del $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ por lo que se propone que estos cambios en la capacidad de carga son la razón de los cambios en la acidez de Lewis. En contraste, la tendencia opuesta se observa con bases débiles como son CO , CH_3CN o HCN utilizando el mismo criterio.

II resonancia magnética nuclear de boro

Desde la observación de las primeras señales de resonancia en el año de 1945 por dos grupos independientes de físicos en la Universidad de Stanford (Bloch, Hansen y Packard) y de la Universidad de Harvard (Purcell, Torrey y Pound) hasta el día de hoy, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (**RMN**) es un ejemplo clásico del desarrollo de un descubrimiento de una rama de la ciencia que es enriquecido y usado de manera rutinaria por otra rama de la ciencia. En la actualidad, el profesional de la química encuentra en la resonancia magnética nuclear una herramienta de gran poder para obtener información estructural de una manera más eficiente que otras técnicas analíticas.

La resonancia magnética nuclear está fundamentada en una propiedad intrínseca de cualquier partícula con carga eléctrica que experimenta un movimiento circular uniforme y que genera un vector perpendicular llamado momento magnético y presenta el mismo

comportamiento que una barra magnética, por lo que si es colocado bajo la influencia de un campo magnético, este vector se orienta para alinearse con el campo.

De esta manera, cualquier partícula (electrones, protones) que posea un espín de giro distinto de cero, puede ser observado por medio de la resonancia magnética. Un ejemplo de ello son el ^1H y el ^{13}C cuyo espín nuclear (I) es de $1/2$ y el ^{11}B cuyo espín es $I=3/2$. Las frecuencias de resonancia a las cuales pueden ser observados cada uno de estos núcleos son 299.94, 75.42 y 96.23 MHz a un campo magnético de 7.05 Teslas.⁵⁰

En la literatura se puede encontrar una gran cantidad de información sobre la resonancia magnética nuclear de varios núcleos como son el ^1H y el ^{13}C . Sin embargo, la cantidad de información disponible para núcleos como el de boro disminuye en especial para cierto tipo de especies.

El núcleo de boro ha sido de interés para su estudio en resonancia magnética nuclear desde 1950⁵¹. Existen dos isótopos naturales de boro y ambos son activos en la resonancia magnética; el más estudiado hasta ahora es el ^{11}B por su abundancia isotópica de cerca del 81% respecto al 19% de ^{10}B , además de que las señales de los núcleos de ^{10}B son más anchas en un espectro de resonancia magnética debido a su mayor momento cuadrupolar.

⁵⁰ Giménez, J. J.; Expósito, J. M. *RMN para químicos orgánicos*. 1998, Universidad de Almería. Almería España.

⁵¹ Nöth, H.; Wrackmeyer, B. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of boron Compounds*. 1978, 14, Springer – Verlag. Berlín Heidelberg.

Ambos núcleos de boro tienen valores de espín $I > 1$, lo que es un indicativo de que la distribución de carga eléctrica en el núcleo no es esférica, el reflejo de lo anterior es la presencia de un momento cuadrupolar eléctrico que permite al núcleo interactuar con cualquier gradiente de campo presente en otro núcleo. Este fenómeno se refleja en tiempos de relajación cortos que originan un ensanchamiento de las señales que se registran durante la adquisición de espectros.

En los experimentos de resonancia magnética con núcleos de boro se observan desplazamientos químicos que cubren un intervalo amplio de aproximadamente 250 ppm. Como otros núcleos, el desplazamiento químico del boro depende de la carga eléctrica, de la naturaleza de los sustituyentes y de la hibridación del átomo de boro. Debido a esto, se puede obtener información valiosa acerca de la estructura del compuesto y la composición del mismo. Para otros núcleos, existe una correlación directa entre el desplazamiento químico y la electronegatividad del sustituyente, en el caso del boro, los tetrahalogenuros muestran el mismo tipo de comportamiento. No obstante, en la resonancia magnética nuclear de boro se han observado casos de sustituyentes que no presentan este mismo comportamiento. Los valores de desplazamiento químico más habituales se ilustran en la figura. (Figura 20)⁵²

⁵² Mason, J. Ed. *Multinuclear NMR*. 1998, Plenum Press New York.

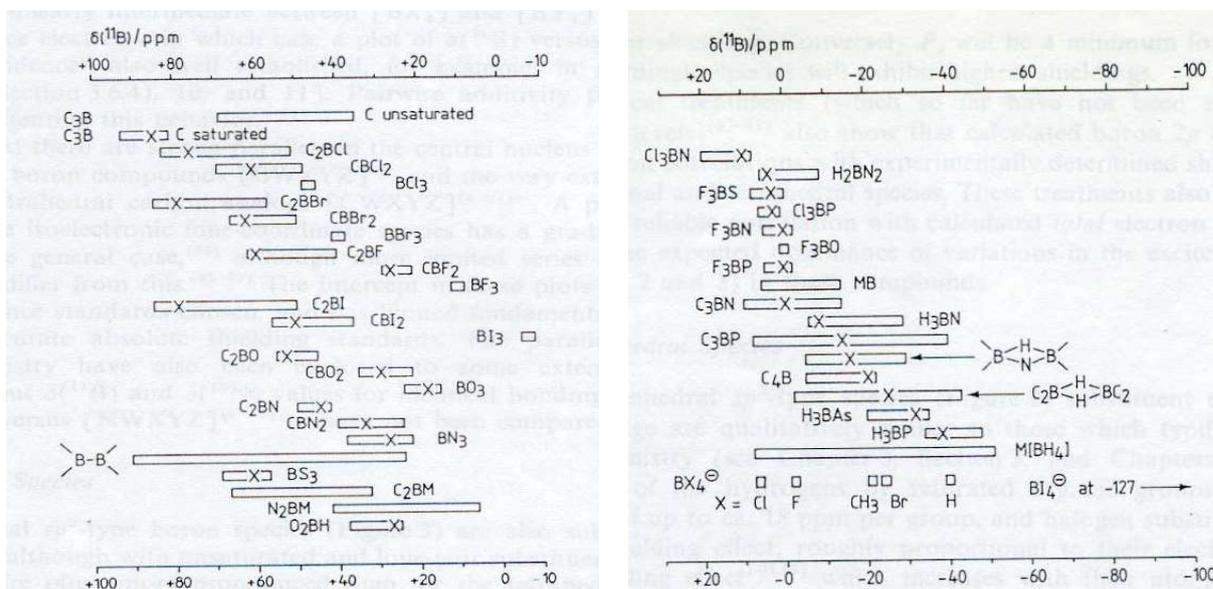


Figura 20

Existen diversos estudios acerca de los desplazamientos químicos de los compuestos que contienen átomos de boro. Por lo general, se identifica una relativa protección por los elementos sustituyentes unidos al boro en el orden hidrógeno > aromáticos > oxígeno, aunque ésta no es una regla general.

También se han realizado estudios para observar la influencia de distintos disolventes sobre los desplazamientos químicos de compuestos con boro. Se ha observado que los disolventes que tienen carácter básico pueden causar variaciones en el desplazamiento químico debido a la coordinación de las moléculas de disolvente con el orbital p vacío del átomo de boro generando compuestos de adición. Los disolventes que presentan anisotropía no muestran influencia aparente sobre los desplazamientos.

Existen dos intervalos distintos de desplazamiento químico para la resonancia magnética de ^{11}B que se basan en la simetría del átomo de boro en el compuesto de estudio,

más que en el estado de oxidación del mismo y que generan diferencias en el ambiente electrónico debido a los sustituyentes cercanos y unidos al átomo de boro. La simetría trigonal muestra desplazamientos químicos en el intervalo de 90 a -10 ppm, mientras que la geometría tetraédrica se observa en desplazamientos químicos en el intervalo de 10 a -130 ppm. Existe una parte en el espectro donde se sobreponen los desplazamientos químicos en ambas geometrías de 10 a -10 ppm, generando un poco de incertidumbre en la asignación de señales que aparezcan en esa zona y de las cuales se desconozca su identidad.

Además de los desplazamientos químicos, otros valores derivados del espectro pueden proporcionar información muy útil como son las constantes de acoplamiento (J), las cuales pueden representar una medida de la “efectividad” del acoplamiento entre espines y su magnitud no depende del campo magnético aplicado, por ejemplo, para un acoplamiento B – H la constante tiene un valor entre 120 y 190 Hz.⁵³

Las referencias internas utilizadas normalmente en la resonancia magnética de boro abarcan el uso de borato de metilo $B(OCH_3)_3$ al que se le asigna un desplazamiento químico de 18.1 ppm, aunque en la actualidad se utiliza el complejo $BF_3 \cdot OEt_2$ como referencia a la que se le asigna un desplazamiento químico de 0.0 ppm.

Debido a este conjunto de factores, la resonancia de boro se ha convertido en una herramienta muy importante en un gran número de estudios que involucran especies que contienen átomos de boro. Muchos campos de la química, como son las reacciones de

⁵³ Mason, J. Ed. *Multinuclear NMR*. 1998, Plenum Press New York.

reducción, emplean especies con átomos de boro que se utilizan como agentes reductores o como inductores de quiralidad.⁵⁴ (Figura 21)

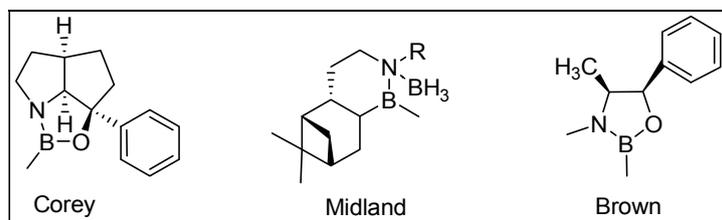


Figura 21

Otro campo de mucha importancia es la determinación estructural de nuevos compuestos con boro, que a su vez presentan estructuras novedosas.⁵⁵ Otra manera ha sido utilizando iones como el BF_4^- para poder determinar estructuras de cationes quirales mediante efecto NOE entre pares de iones.⁵⁶

⁵⁴ 1) Barluenga, J.; Alvarez-Perez, M.; Rodriguez, F.; Fañanás, F. J.; Cuesta, J. A.; García-Granda, S. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6583. 2) Corey, E. J.; Chen, C. P.; Reichard, G. A. *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 5547. 3) Midland, M. M.; Kabuki, A. *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 2953. 4) Joshi, N. N.; Srebnik, M.; Brown, H. C. *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 5551.

⁵⁵ Maier, A.; Hofmann, M.; Pritzkow, H.; Siebert, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1529.

⁵⁶ Hofstetter, C.; Pochapsky, T. C. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 90

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se llevaron a cabo en los Laboratorios de resonancia magnética nuclear del Instituto de Química en un instrumento Bruker – Avance 300 MHz.

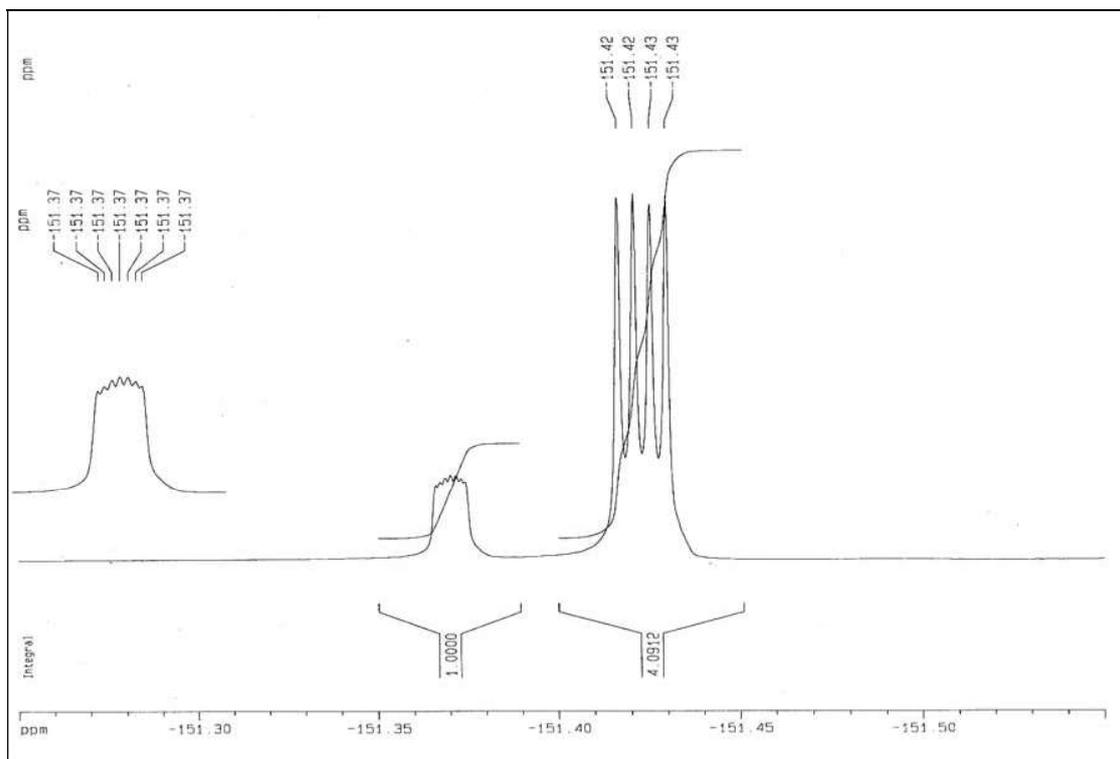
El cloroformo utilizado es 99.8 deuterado estabilizado con plata del Cambridge Isotope Laboratories Inc. El tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) y el borato de metilo ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) utilizados son marca Aldrich al 99% y 98% de pureza respectivamente. El eterato de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$) es marca Eastman y fue purificado por destilación bajo atmósfera inerte de acuerdo a lo reportado en la literatura disponible⁵⁷. De la misma manera, este reactivo fue almacenado en ausencia de luz y aire a baja temperatura.

Los experimentos de resonancia magnética nuclear en el caso del tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) se efectuaron con una disolución de la sal (0.14mmol) en cloroformo (0.7mL). Posteriormente se añadió el borato de metilo ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) (0.14mmol) y el tubo fue sellado para evitar la humedad y el aire. Para las muestras con el $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ (0.15mmol), éste se disolvió en cloroformo (0.3mL) y dentro del tubo de resonancia se colocó un capilar sellado que contenía al borato de metilo ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) como referencia externa. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C fueron obtenidos utilizando al tetrametilsilano (TMS) como referencia.

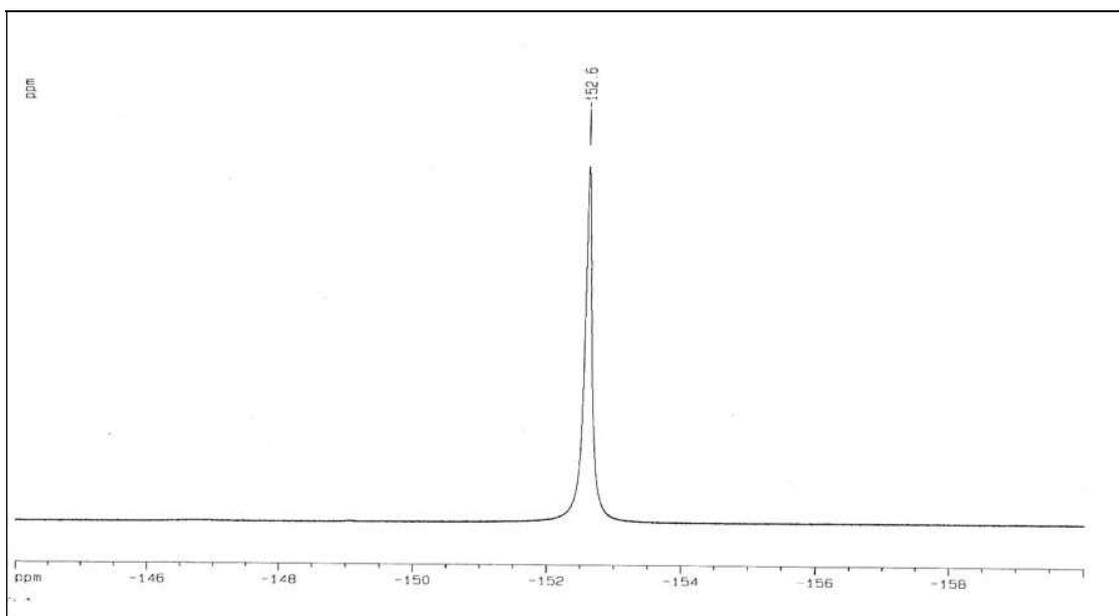
⁵⁷ 1) Reich, H.J.; & Rigby, J.H. Editors. *Handbook of reagents for organic synthesis*. John Wiley & Sons, 2002, Vol. 4..2) Laubengayer, A. W.; Finlay, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 884

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran los espectros que se obtienen a temperatura ambiente correspondientes al tetrafluoroborato de tetrabutilamonio ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) y Eterato de etilo de trifluoruro de boro ($\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$):



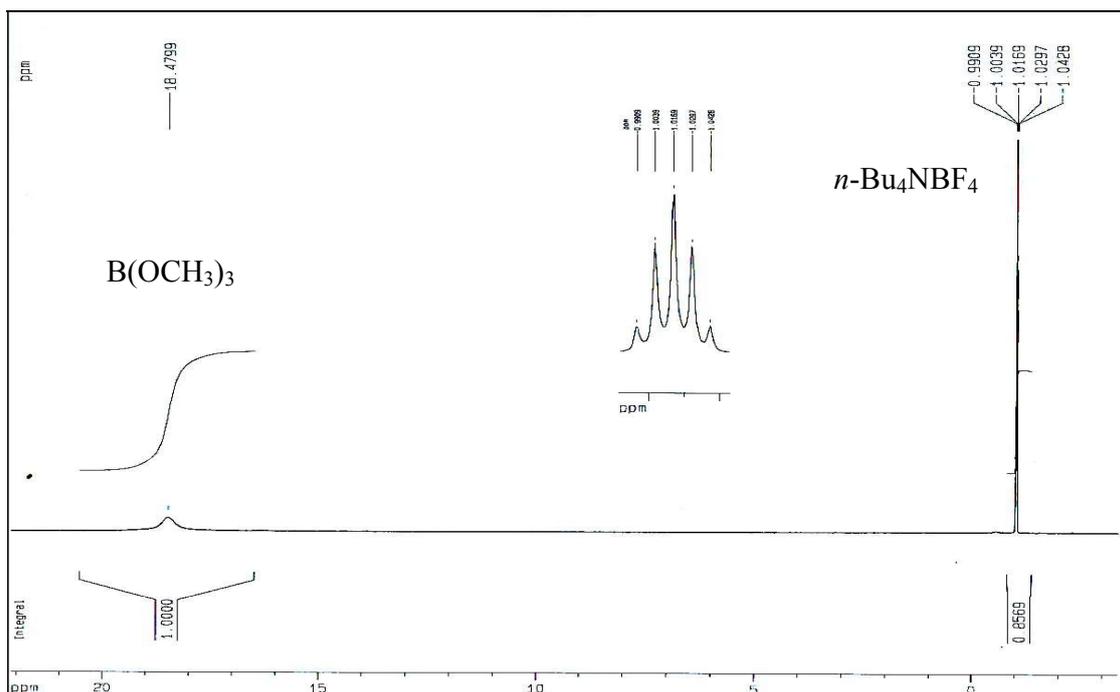
Espectro 1 (^{19}F -RMN $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$)



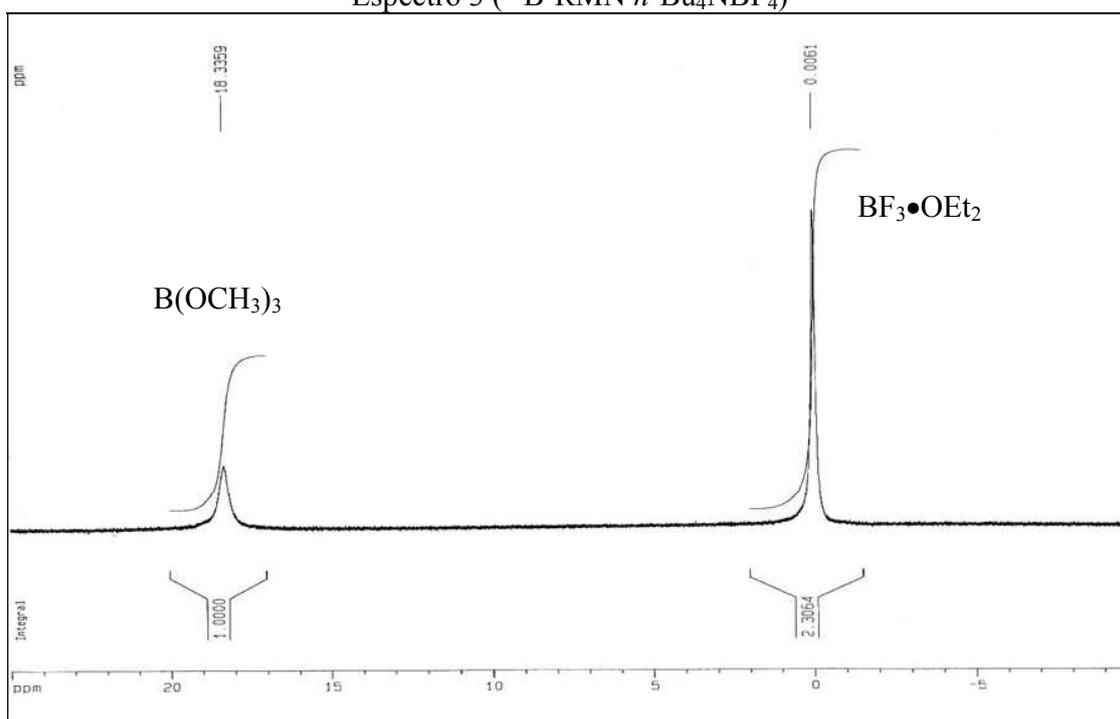
Espectro 2 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

En el espectro de RMN ^{19}F del $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$, (Espectro 1) se observan dos señales de resonancia en un desplazamiento químico (δ) de -151.371 y -151.425ppm. Estas señales se asignaron por la distribución isotópica del boro a las especies $^{10}\text{BF}_4^-$ y $^{11}\text{BF}_4^-$ respectivamente. La estructura hiperfina corresponde al acoplamiento con núcleos de espín $I= 3$ y $3/2$. Dichas señales corresponden a una señal septuple con una constante de acoplamiento de 0.46Hz y una señal cuádruple con una constante de acoplamiento de 1.28Hz.

En el caso del $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, en la resonancia magnética nuclear de ^{19}F , (Espectro 2) solo se observa una señal simple ($W_{h/2}=28.2\text{Hz}$) en un desplazamiento químico de -152.6 ppm. No se observa el efecto isotópico esperado y no hay muestras de acoplamiento con los núcleos de boro.



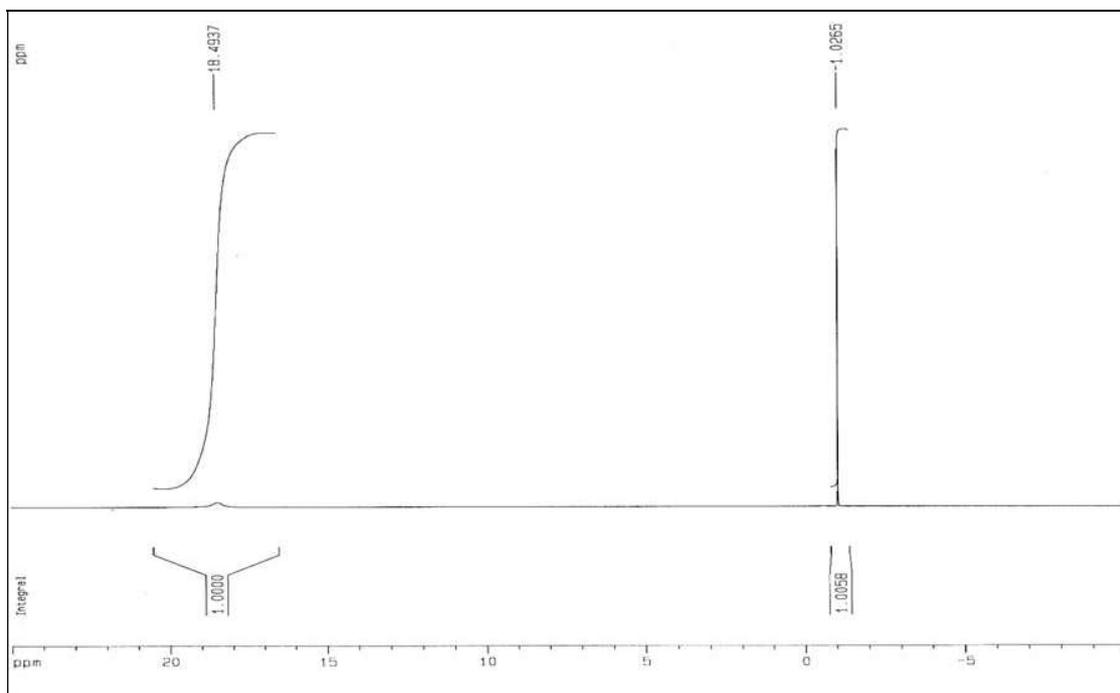
Espectro 3 (^{11}B -RMN $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$)



Espectro 4 (^{11}B -RMN $\text{BF}_3\bullet\text{OEt}_2$)

En el caso de la resonancia magnética nuclear de ^{11}B , se observa una señal simple para el $\text{BF}_3\bullet\text{OEt}_2$ (Espectro 4) en un desplazamiento químico de 0.01 ppm ($W_{h/2}=39.5\text{Hz}$).

Para el caso del $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, (Espectro 3) se observa una señal quintuple en un desplazamiento químico en -1.02 ppm con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{B-}^{19}\text{F}}=1.26\text{Hz}$. El mismo espectro del $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ se obtuvo con desacoplamiento de los núcleos de flúor.



Espectro 5 (^{11}B -RMN $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ Desacoplado)

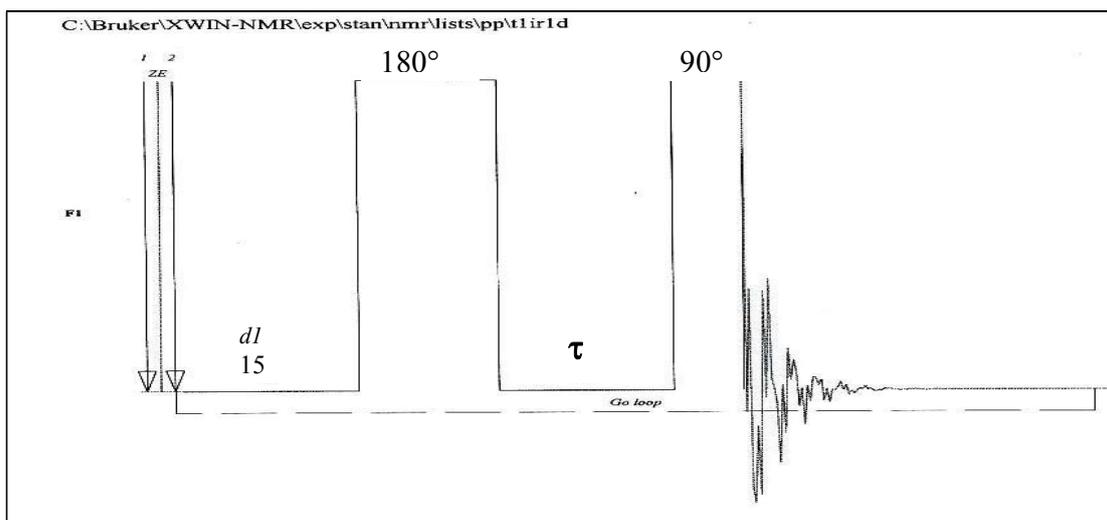
En el espectro 5 se observa un desplazamiento químico de -1.02 ppm para la señal simple correspondiente al átomo de boro en el ión sin acoplamiento. En todos los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{11}B se observa una señal simple en 18ppm correspondiente a la referencia interna utilizada; el borato de metilo $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$.

El siguiente paso en los experimentos es la obtención de espectros donde se pueda cuantificar el efecto nuclear Overhauser (NOE). La intensidad del NOE para este par de núcleos está dada por la siguiente ecuación:

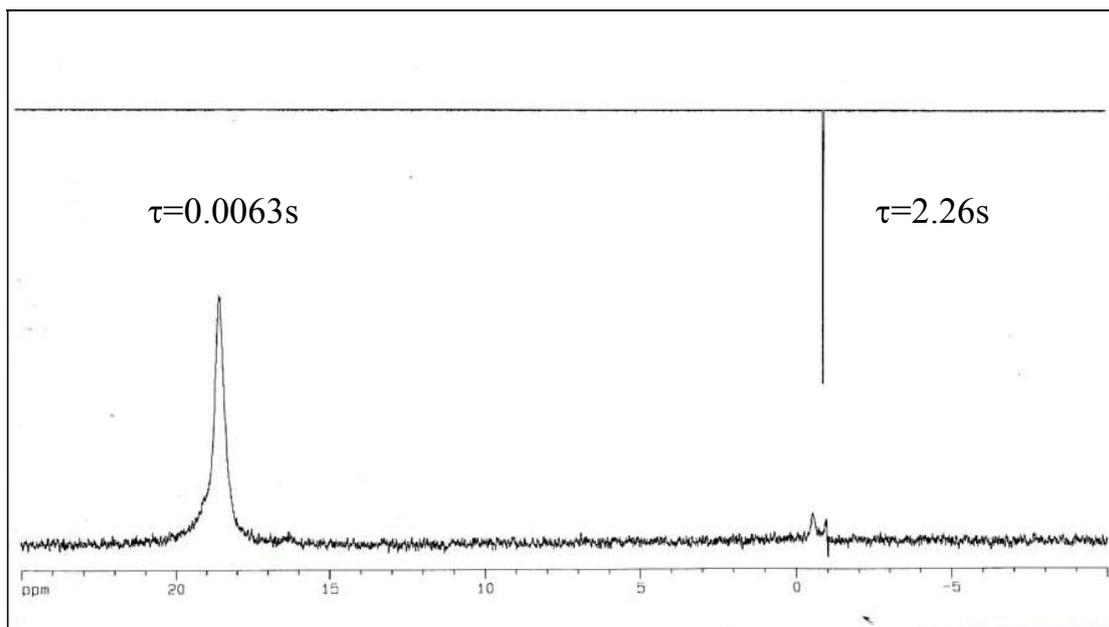
$$\text{NOE} = 1 + \frac{\gamma^{19\text{F}}}{2(\gamma^{11\text{B}})} = 1 + \frac{\nu^{19\text{F}}}{2(\nu^{11\text{B}})} = 1 + 1.4675$$

Donde γ es la constante giromagnética de cada uno de los núcleos de estudio y ν es la frecuencia de resonancia de cada núcleo para un campo magnético establecido. Para este trabajo, se utilizó un Instrumento con un campo magnético de 7.0463T donde las frecuencias de resonancia para cada núcleo son de 282.231MHz para ^{19}F ($\gamma=2.518 \text{ rad/T*s}$) y 96.251MHz para ^{11}B ($\gamma=0.858 \text{ rad/T*s}$). Se calcula a partir de la ecuación mostrada que el incremento máximo que se puede observar en las señales debido al NOE es de 146.75%.

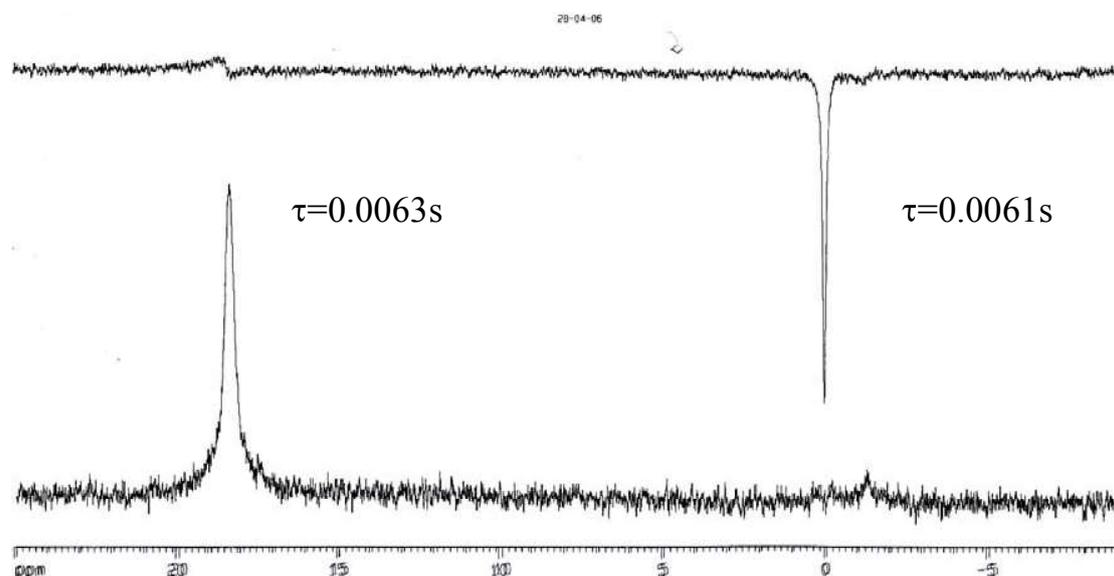
Para obtener los espectros donde se pueda cuantificar el NOE, es necesario conocer primero los tiempos de relajación de los núcleos de boro en las especies involucradas en este estudio, incluida la referencia interna para tener una integral reproducible. Los tiempos de relajación longitudinal (T_1) permiten conocer el tiempo necesario para que el sistema regrese a su estado basal y así poder obtener un espectro donde se pueda medir el NOE. Los tiempos de relajación se determinaron utilizando la siguiente secuencia:



Por lo que se obtuvieron los siguientes resultados en RMN de ^{11}B :



Espectro 6 (Obtención de T_1 $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$)



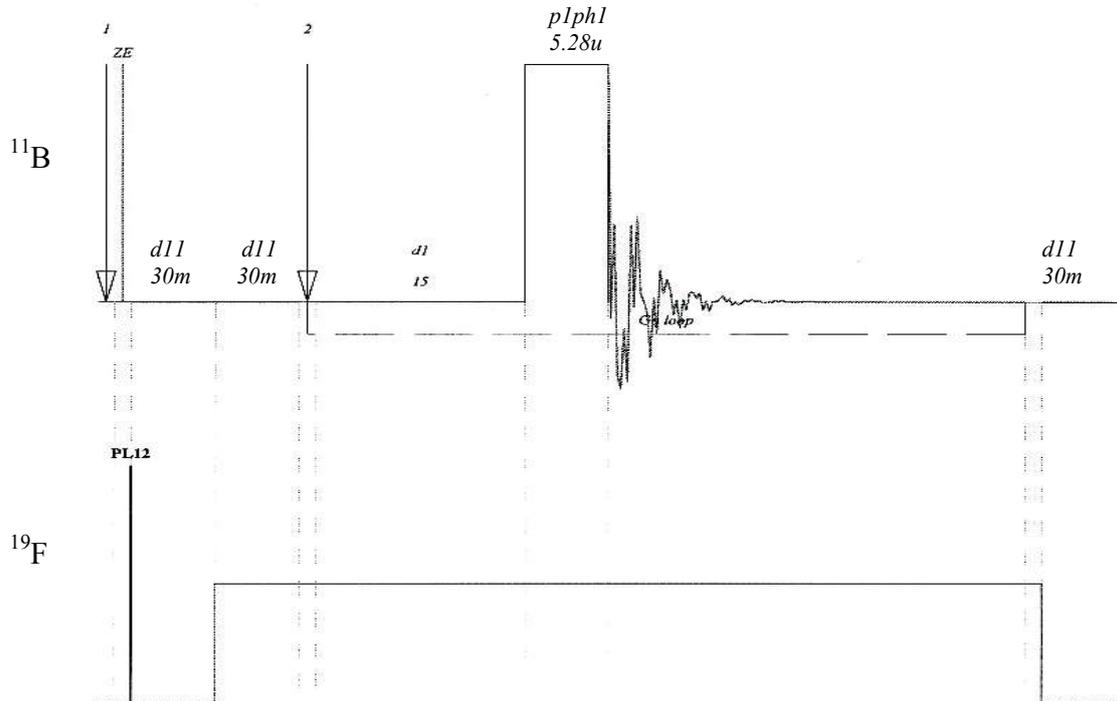
Espectro 7 (Obtención de T_1 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

Compuesto	Tiempo de Relajación (T_1) para ^{11}B
$n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$	2.26s
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	0.0063s
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0.0061s

Obtenidos los tiempos de relajación (Espectros 6 y 7) es posible realizar los experimentos para medir el NOE. Además, se observa que el tiempo de relajación del $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ es muy corto y de una magnitud similar a la de los compuestos con un átomo de boro que posee geometría plana trigonal, como lo es el borato de metilo cuando se esperaría un tiempo de relajación similar al que presentan la mayoría de los compuesto tetraédricos.

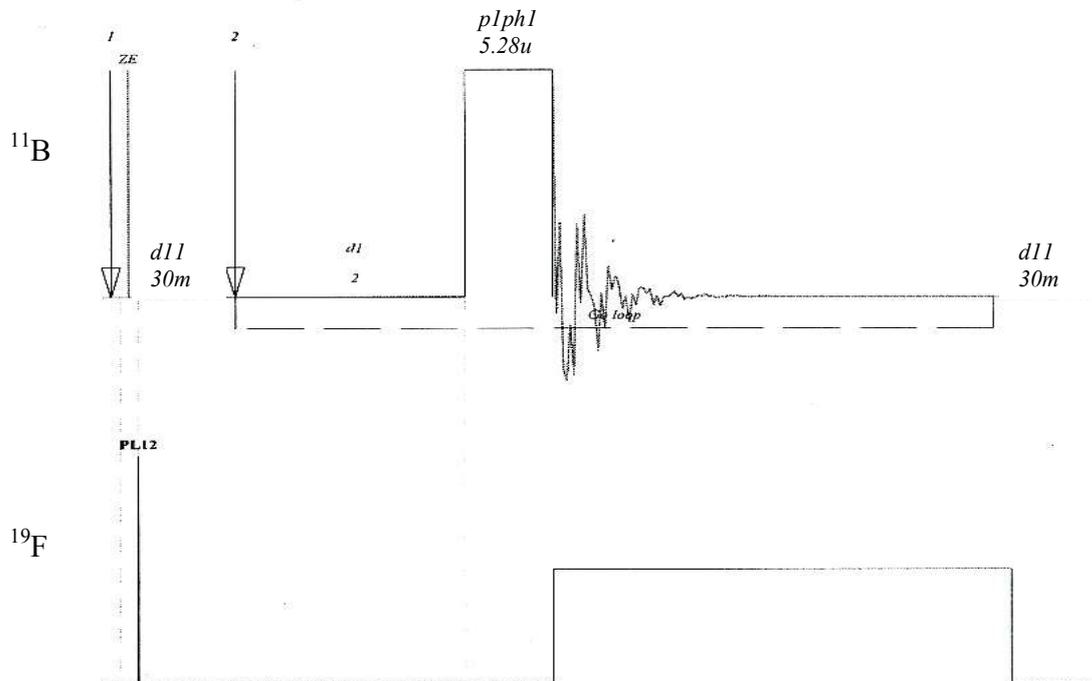
Teniendo en cuenta la magnitud del NOE esperado para el sistema de núcleos ^{11}B - ^{19}F y los tiempos de relajación de los núcleos de ^{11}B en el sistema, se utilizaron las siguientes secuencias para poder determinar el NOE para cada una de las especies de estudio.

C:\Bruker\XWIN-NMR\exp\stan\nmr\lists\pp\zgdc



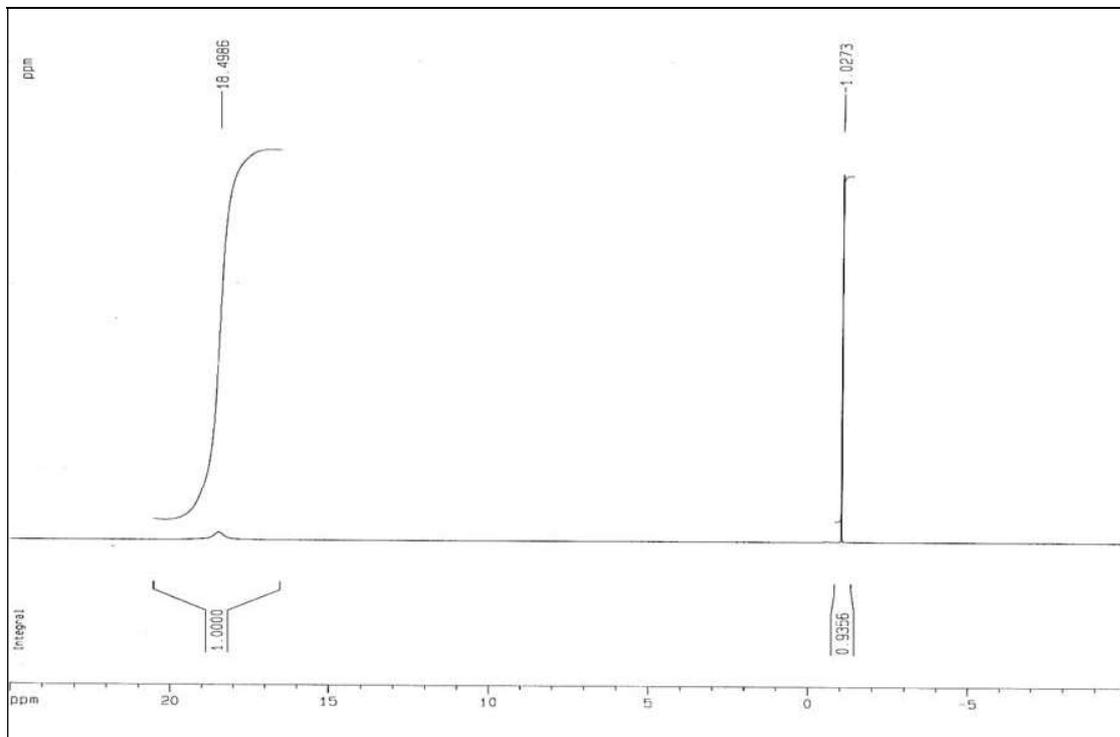
Secuencia utilizada para la saturación del sistema (Espectro con NOE)

C:\Bruker\XWIN-NMR\exp\stan\nmr\lists\pp\zgig

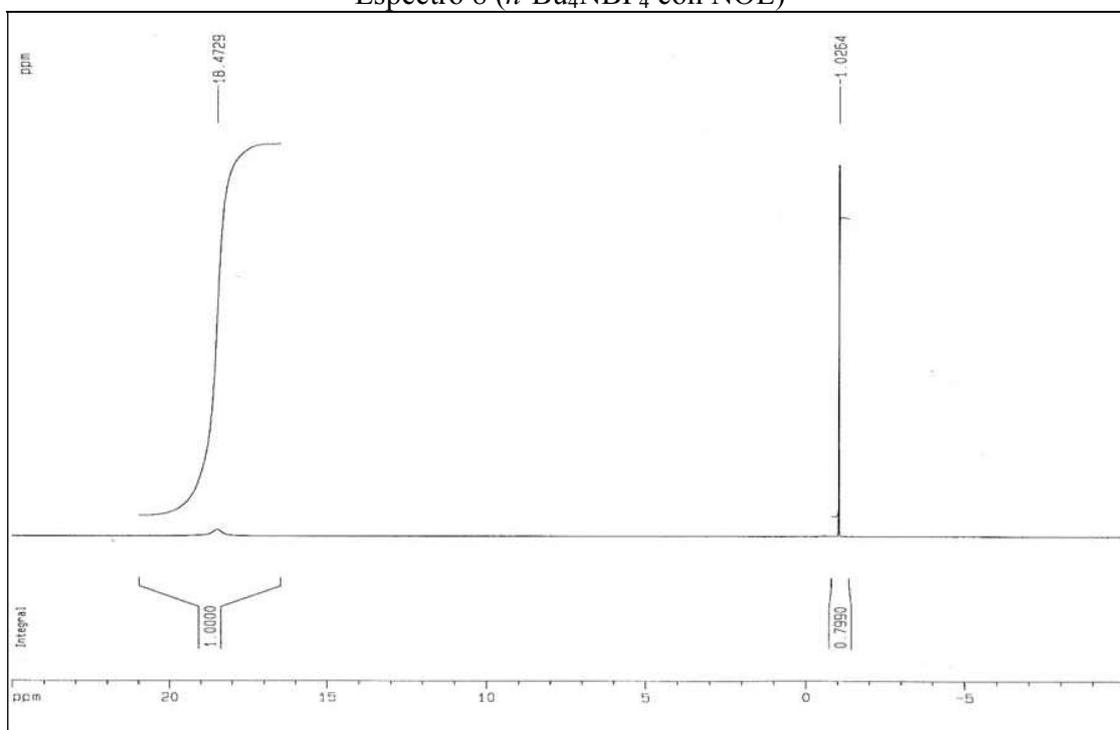


Secuencia donde se permite la relajación del sistema (Espectro sin NOE)

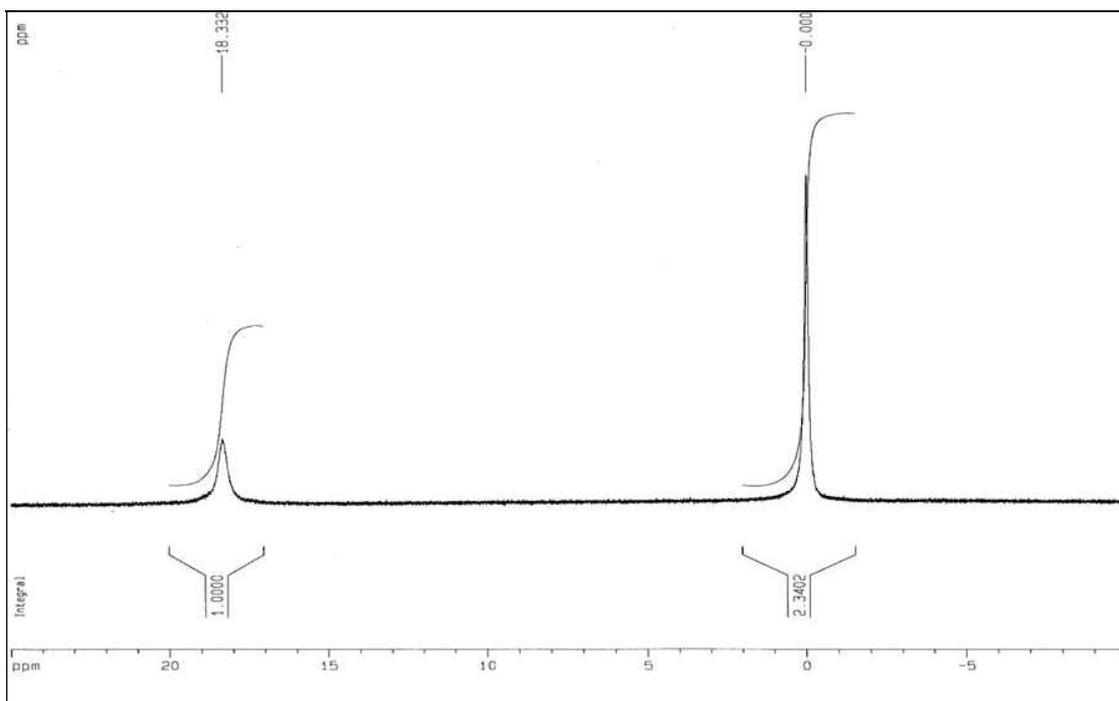
Utilizando estas secuencias de pulsos, es posible obtener los espectros para cuantificar el NOE en cada compuesto como se muestra a continuación:



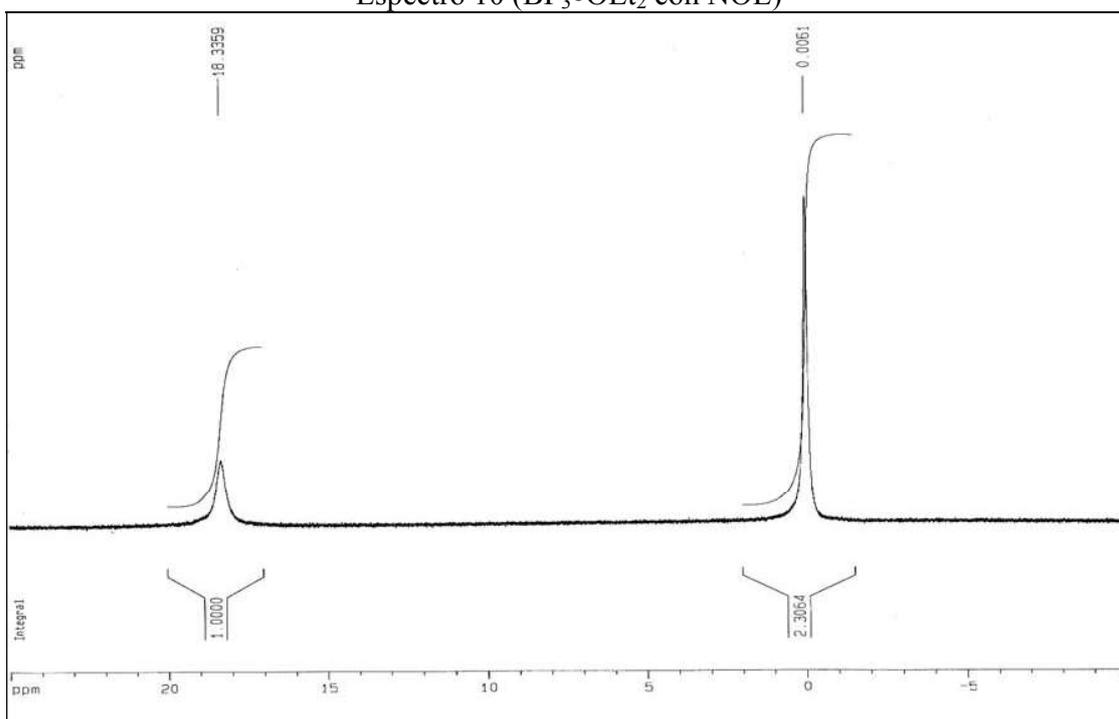
Espectro 8 ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ con NOE)



Espectro 9 ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ sin NOE)



Espectro 10 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ con NOE)



Espectro 11 ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ sin NOE)

Las integrales de las señales correspondientes al $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ (Espectros 8 y 9) y al $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (Espectros 10 y 11) son las relaciones molares respecto a la referencia de

B(OCH₃)₃ en una concentración constante durante todos los experimentos, (se considera que el B(OCH₃)₃ no se modifica por efectos del desacoplador en la frecuencia de ¹⁹F) al considerar la diferencia en las integrales entre las señales de los compuestos con ¹¹B de ambos experimentos, por lo que se puede calcular el NOE para cada uno de ellos:

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
BF ₃ •OEt ₂	2.3402	2.3064	1.465%
<i>n</i> -Bu ₄ NBF ₄	0.9356	0.7990	17.09%

Debido a la variación en estos resultados, los experimentos correspondientes a cada compuesto se realizaron por triplicado a temperatura ambiente.

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
BF ₃ •OEt ₂	2.3402	2.3064	1.465%
	2.3367	2.3676	-1.306%
	2.3387	2.3545	-0.671%
Promedio	2.3385	2.3428	-0.183%
<i>n</i> -Bu ₄ NBF ₄	0.9356	0.7990	17.09%
	0.9257	0.7819	18.39%
	0.9310	0.8056	15.56%
Promedio	0.9308	0.7955	17.01%

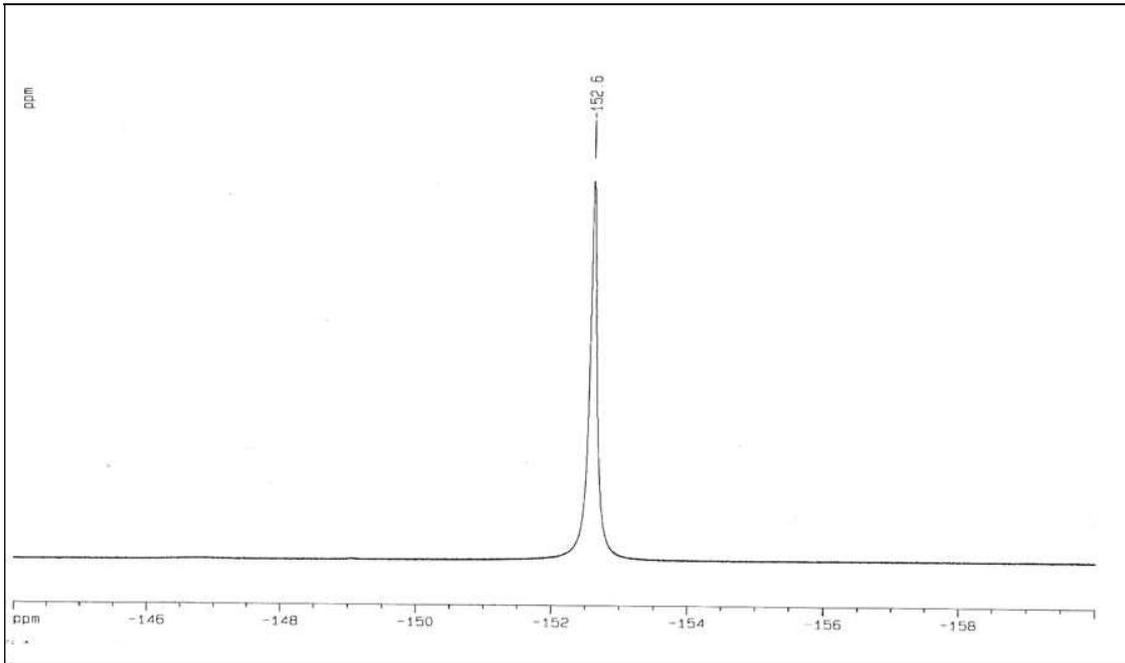
De estos experimentos se observa que no hay un incremento para el BF₃•OEt₂ y existe un incremento de 17% en promedio para el *n*-Bu₄NBF₄ el cual se calcula a partir de la diferencia de integrales en los espectros con y el desacoplador encendido durante el periodo de preparación de flúor ([¹⁹F] ¹¹B)

De estos primeros experimentos se desprende los siguientes hechos:

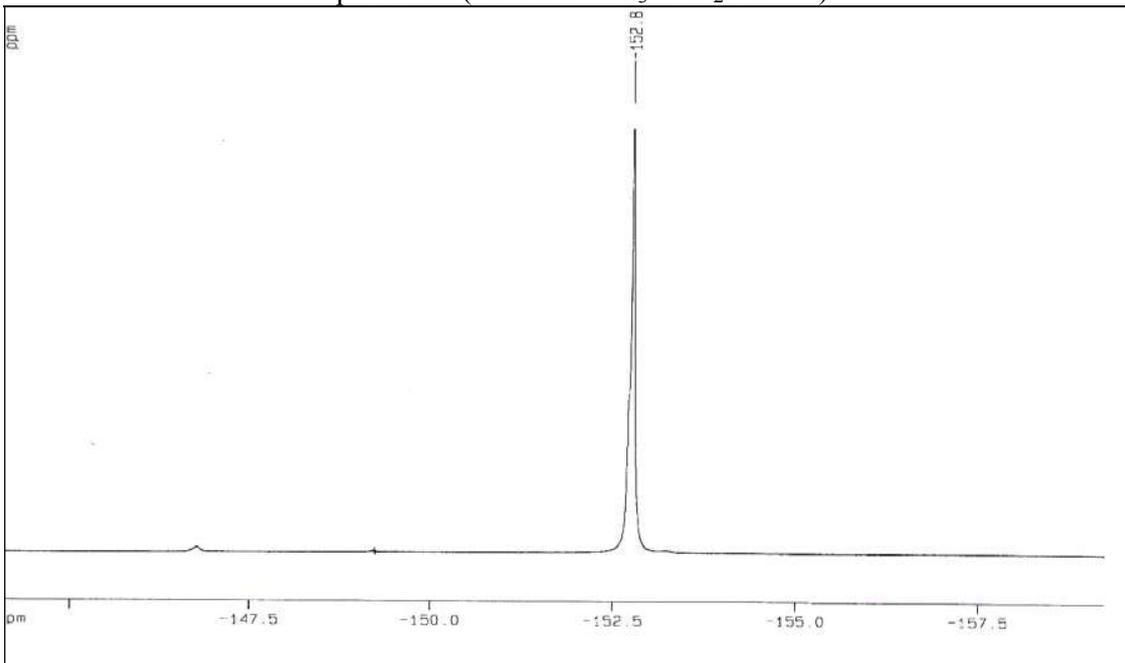
- El incremento en la señal en el $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ muestra efecto nuclear de Overhauser para los núcleos de boro y por desacoplamiento de flúor. El momento cuadrupolar del boro puede ser la causa por la cual el incremento es menor al esperado de acuerdo a lo observado para otros núcleos.
- El incremento en la señal debido al efecto NOE en el $\text{BF}_3\bullet\text{OEt}_2$ cae dentro de los intervalos de errores experimentales por lo que, aparentemente, no hay NOE.

A partir de estas evidencias se puede proponer que, al no existir NOE, el enlace B-F en el $\text{BF}_3\bullet\text{OEt}_2$ tiene un carácter iónico considerable. Por el contrario, el ión BF_4^- presenta un incremento, aunque lejano al esperado, para este sistema de núcleos por lo que existe un enlace covalente en el enlace B-F para este compuesto.

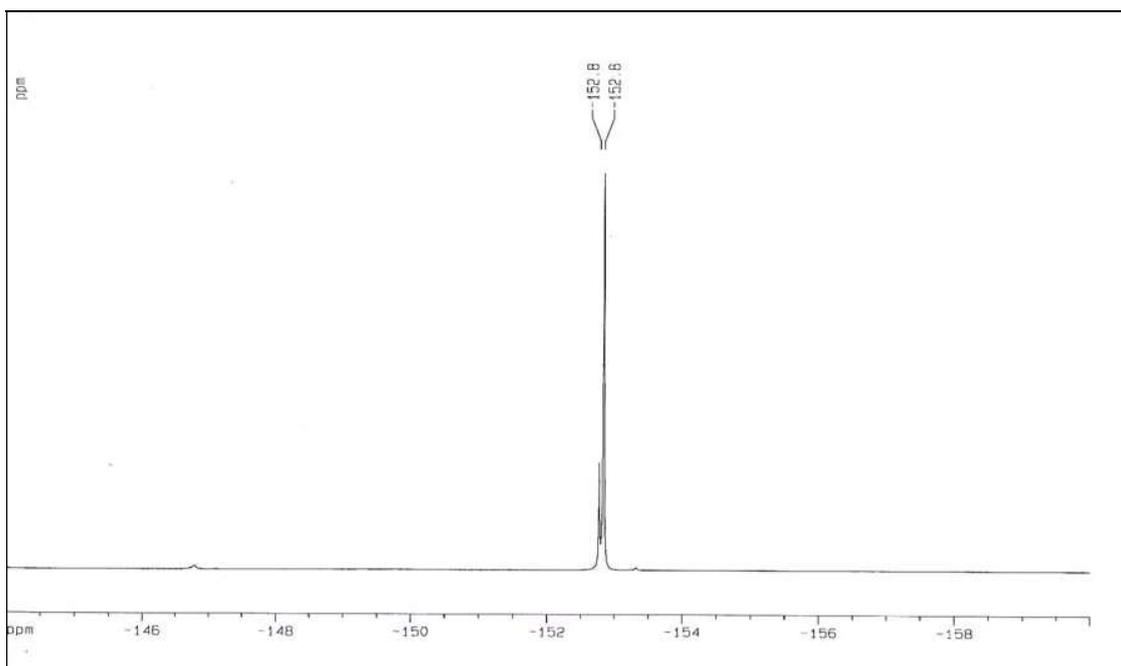
Con el fin de obtener más evidencias y ampliar el análisis, se obtuvieron los espectros del $\text{BF}_3\bullet\text{OEt}_2$ con la referencia interna a distintas temperaturas en la frecuencia de ^{19}F . Dichos espectros se muestran a continuación:



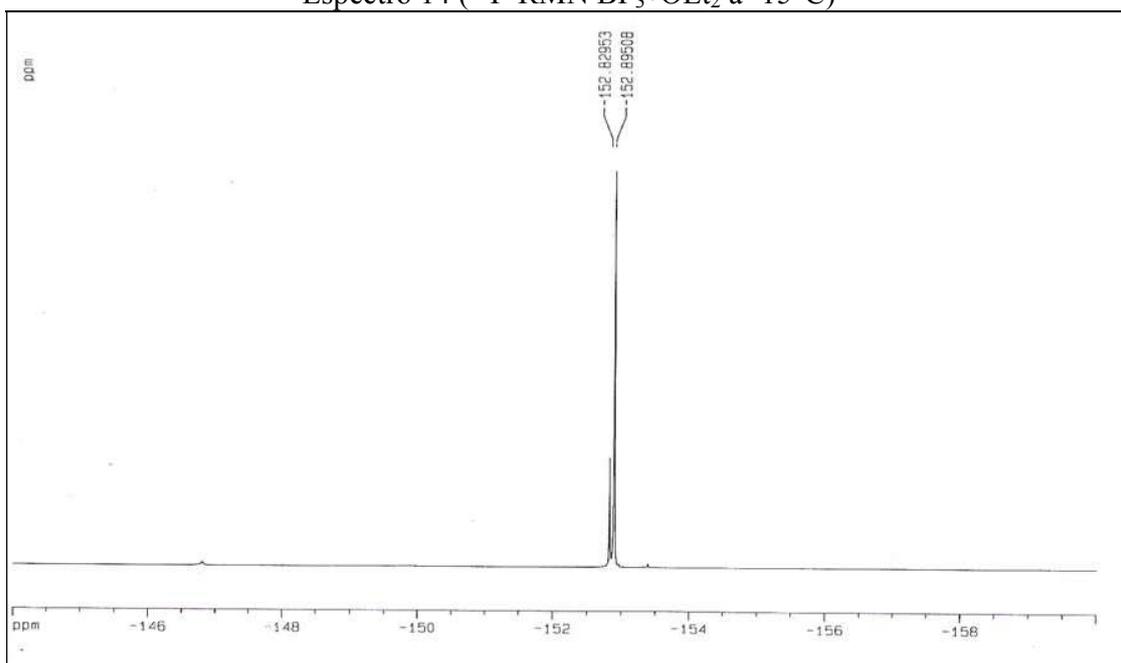
Espectro 12 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a 27°C)



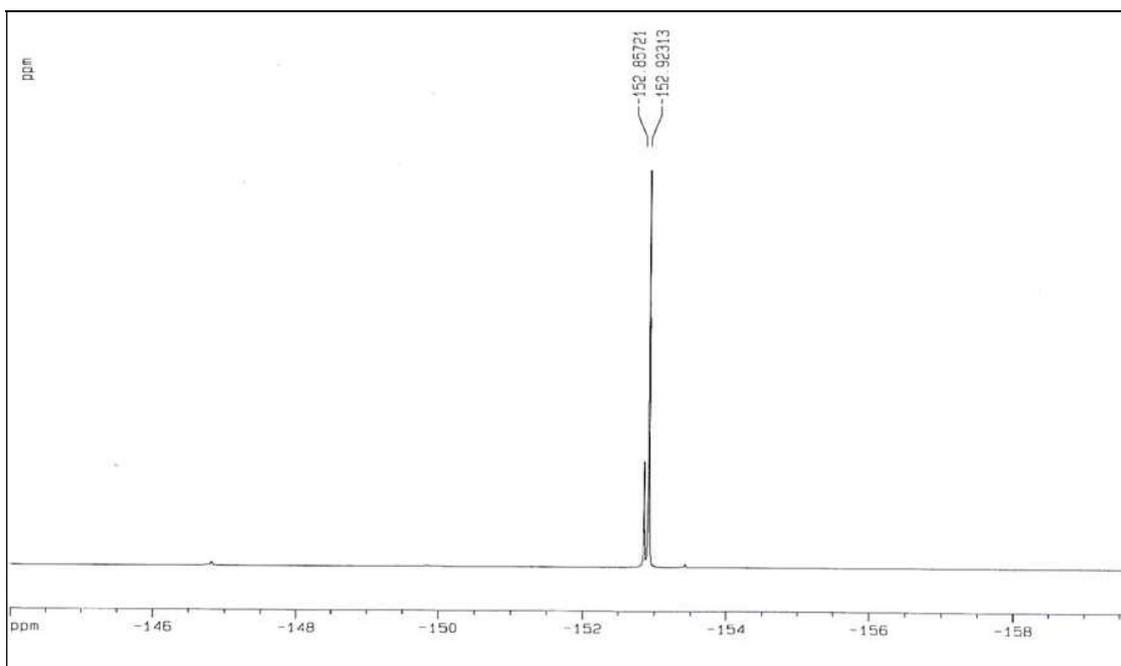
Espectro 13 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a 0°C)



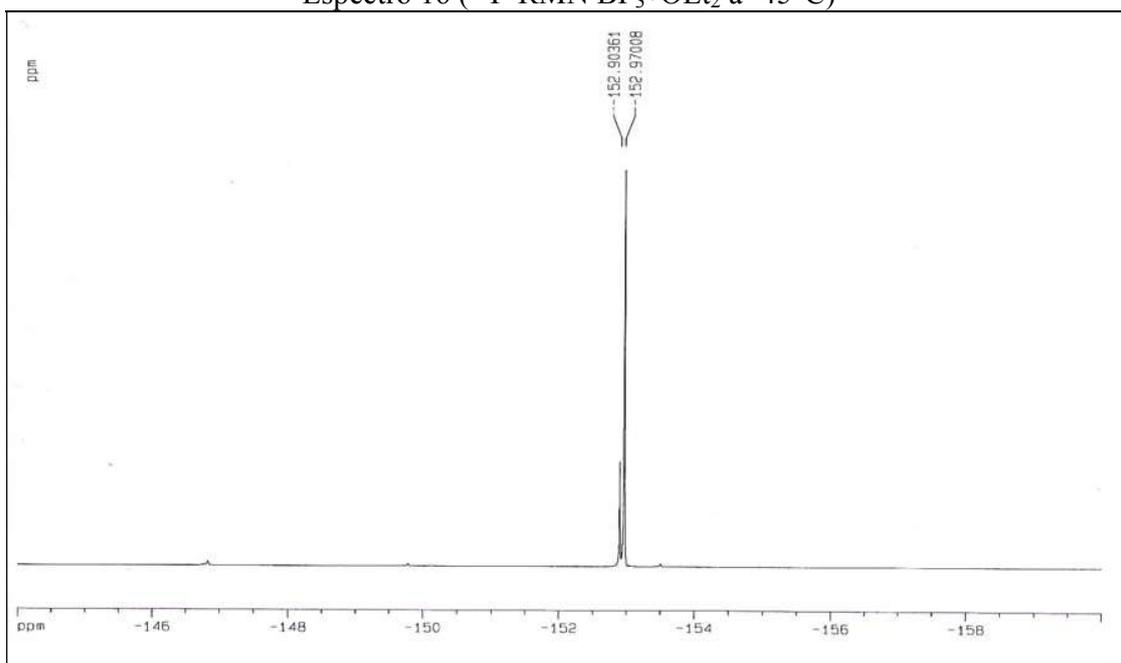
Espectro 14 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a -15°C)



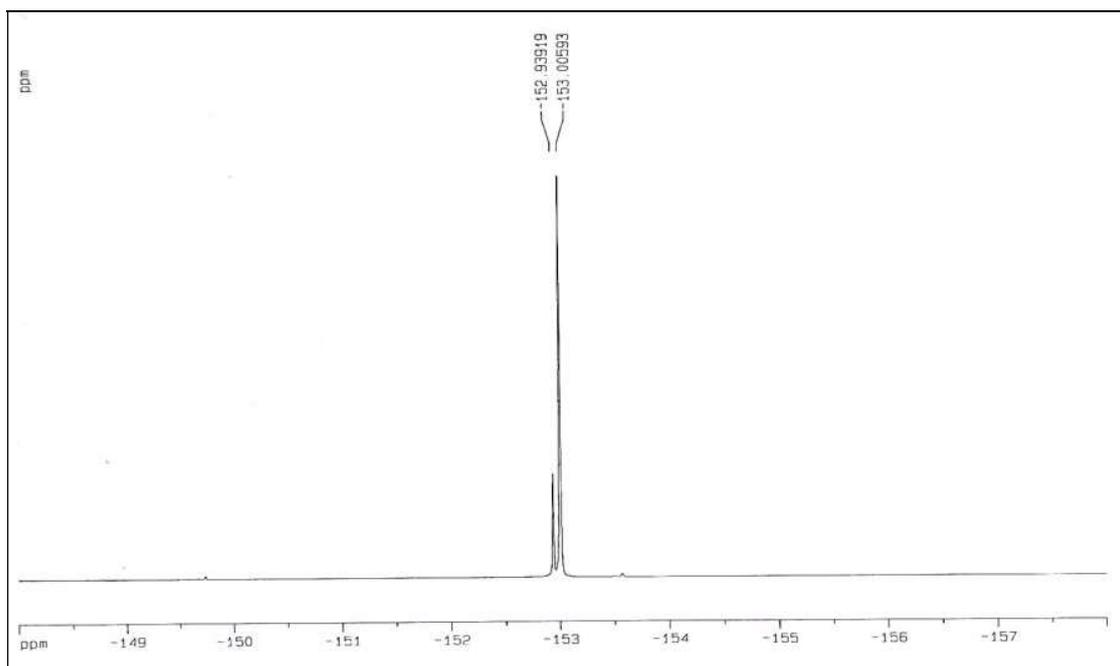
Espectro 15 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a -30°C)



Espectro 16 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a -45°C)



Espectro 17 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a -50°C)



Espectro 18 (^{19}F -RMN $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ a -60°C)

En los espectros 12 a 18 se observa que a baja temperatura la señal del $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$, antes una señal simple, se escinde en dos señales que corresponden a la interacción de los átomos de flúor con cada uno de los núcleos de boro en una relación entre las señales de 2:8 correspondientes a la interacción del ^{19}F con ^{10}B y ^{11}B respectivamente. La diferencia en desplazamiento químico entre ambas señales (desplazamiento isotópico) es de 0.07 ppm a -60°C (-152.939 ppm y -153.005 ppm). A temperaturas más bajas, ya no se observa señal debido a la solidificación de la solución en el tubo de resonancia.

De manera paralela se obtuvieron los espectros de RMN a diferentes temperaturas para el $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ en la frecuencia de ^{11}B . Dados los resultados observados en los espectros de ^{19}F de la aparición de las señales correspondientes a la isotopía del boro, que no se observan a 300 K, se obtuvieron los espectros con y sin desacoplamiento para cuantificar el NOE a distintas temperaturas (Véase anexo). La integral de la señal del $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ se utilizó

en todos los casos como referencia debido a que el desacoplador se mantuvo en la frecuencia de resonancia de ^{19}F . Previamente se realizó la determinación de T_1 a distintas temperaturas con el fin de observar algún tipo de variación, sin embargo, el valor de T_1 permaneció constante. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
$\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$	1.4376	1.4799	2.94
	1.4316	1.4325	0.08
	1.4019	1.4230	1.50
Promedio	1.4237	1.4451	1.51

Experimento a 27°C

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
$\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$	1.5399	1.5653	1.65
	1.4936	1.5396	3.04
	1.4843	1.4850	0.05
Promedio	1.5059	1.5299	1.59

Experimento a 0°C

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
$\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$	1.5054	1.4908	-0.96
	1.4947	1.4883	-0.45
	1.5187	1.5034	-1.00
Promedio	1.5062	1.4941	-0.81

Experimento a -10°C

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
$\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$	1.6757	1.6052	-4.20
	1.6142	1.5994	-0.95
	1.6119	1.5778	-2.11
Promedio	1.6339	1.5941	-2.43

Experimento a -15°C

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
BF ₃ •OEt ₂	1.7885	1.7839	-0.27
	1.7576	1.7331	-1.33
	1.7615	1.7636	0.11
Promedio	1.7692	1.7602	-0.51

Experimento a -40°C

Compuesto	Integral con NOE	Integral sin NOE	Incremento
BF ₃ •OEt ₂	1.7486	1.6784	-4.01
	1.7920	1.7698	-1.29
	1.8708	1.8202	-2.70
Promedio	1.8038	1.7561	-2.64

Experimento a -50°C

En todos los casos, el incremento no alcanza el valor esperado para el NOE entre núcleos de ¹¹B-¹⁹F. Además, los valores de incrementos vuelven a caer en el intervalo de los errores experimentales propios del instrumento. A temperaturas bajas, se observa un incremento, en valor absoluto, un poco más consistente sin llegar a ser el esperado. Exceptuando a -60°C, en todos los casos se observa el aumento en la integral de la señal de BF₃•OEt₂ conforme la temperatura disminuye, este fenómeno se da a pesar de mantener la misma concentración de muestra y referencia en el tubo de resonancia.

Además, conforme disminuye la temperatura, se observa la aparición de una señal adicional (-1ppm) a campo alto muy cercana a la señal correspondiente al BF₃•OEt₂.

A partir de estos datos se puede observar que a medida que la temperatura disminuye, la interacción entre los núcleos de flúor y los isótopos del boro se observa en la RMN de ^{19}F , sin embargo persiste un incremento muy pobre en la señal debido al NOE.

Al analizar los resultados mencionados, se puede sugerir que, a temperaturas altas, en el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ los enlaces entre B-F parecen estar en un equilibrio, de manera tal que no hacen posible observar el efecto isotópico esperado en la frecuencia de ^{19}F ; sin embargo, dicha interacción se puede resolver al disminuir la temperatura.

De manera complementaria, se ha observado que en otros compuestos de adición donde se encuentra involucrado el BF_3 , la distancia de enlace B-F cambia con la temperatura. Dichos experimentos se han realizado con compuestos de adición de BF_3 con aminas en fase gaseosa determinadas mediante el empleo de difracción de electrones⁵⁸. En el caso del $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ parece que esto ocurre. A medida que la temperatura aumenta, el enlace B-F se hace más largo, lo que no permite observar el acoplamiento entre los núcleos en la frecuencia de ^{19}F . Lo contrario ocurre a temperaturas bajas, el enlace se hace más corto de manera que los átomos de flúor están más cercanos al átomo de boro, por lo que la interacción se observa en el espectro. Este cambio en la distancia de enlace B-F respecto de la temperatura permitiría un intercambio de los átomos de flúor como ya se mencionó. Estas evidencias hacen pensar que los enlaces B-F en el compuesto $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ tienen un fuerte carácter iónico.

⁵⁸ Shibata, S.; Iijima, K.; Yamada, T. *J. Mol. Struct.* **1981**, *77*, 271.

De manera adicional a estas evidencias, están los resultados reportados sobre la reactividad del $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ frente a la desprotección de silanos en la formación de lactonas⁵⁹. A diferencia de otros ácidos de Lewis utilizados en la formación de lactonas a partir de alcoholes protegidos con silanos, con el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ no hay reacción en medios anhidros, solo la hay en medios que contienen agua. En un medio con agua se favorece la formación del complejo de adición $\text{BF}_3 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ que es ampliamente conocido y que ha sido descrito incluso por cristalografía de rayos X⁶⁰. Este compuesto dona con facilidad los átomos de flúor para coordinarse con el átomo de oxígeno del alcohol antes protegido liberando el correspondiente fluorosilano. (Figura 22)

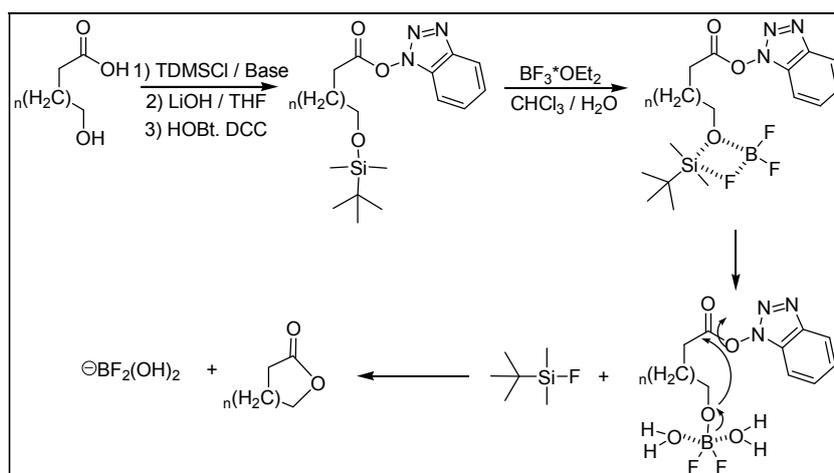


Figura 21

Sin embargo, cuando esta reacción se lleva a cabo en disolventes anhidros polares, se observa de la misma manera la formación rápida del fluorosilano y la formación de un

⁵⁹ Velázquez Hernández José Ricardo. *Nuevo Método de Macrolactonización utilizando $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$* Tesis de Licenciatura Facultad de Química UNAM **2004**.

⁶⁰ Bang, W. B.; Carpenter, G.B. *Acta Cryst.*, **1964**, *17*, 742.

ciclo donde el boro (BF_2) está coordinado a los átomos de oxígeno del ácido y alcohol del hidroxiácido, y al ser este ciclo muy estable, la lactona ya no se forma⁶¹.

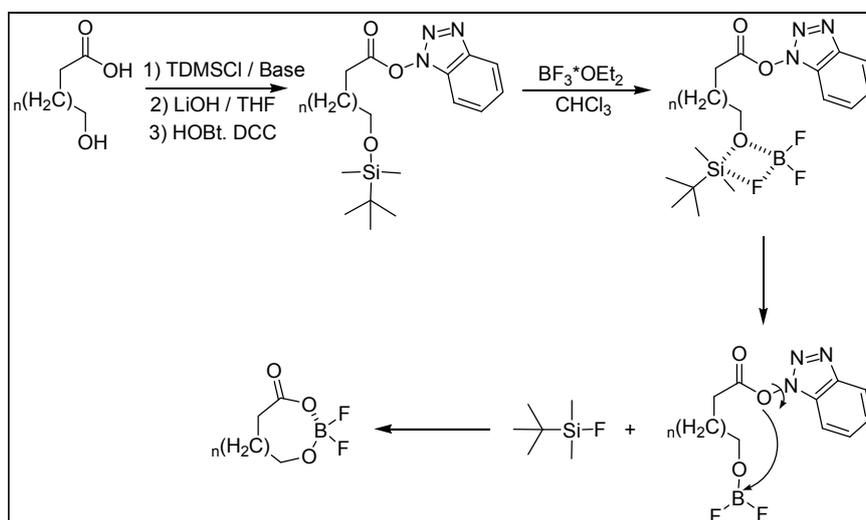


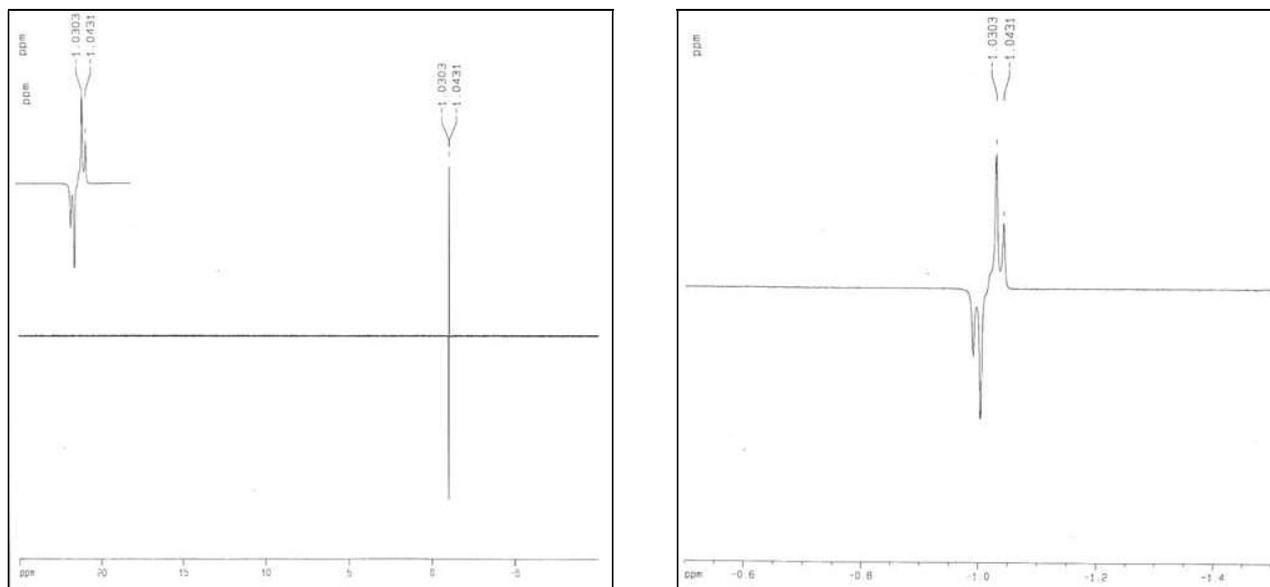
Figura 23

Considerando estos resultados, el enlace B-F es lo suficientemente iónico para ceder un átomo de flúor en un medio polar favorecido por la gran estabilidad de un nuevo enlace Si-F. Esto es consistente con los diversos estudios teóricos que apoyan el hecho del carácter iónico de los enlaces de los compuestos BX_3 , así como por los resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear que muestran la ausencia de NOE entre el boro y el flúor en el presente trabajo.

Otra evidencia a tomar en cuenta es el experimento de transferencia de polarización entre núcleos utilizando la secuencia INEPT. El experimento con $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ muestra una transferencia de polarización de los átomos de flúor al boro obteniendo los siguientes

⁶¹ 1) Iwamura, T.; Kinoshita, H.; Osamura, T.; Watanabe, S.; Tanabe, G.; Muraoka, O.; Kataoka, T. *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 7532. 2) Yu, M.; Pagenkopf, L. B. *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 4553. 3) Carlquyt, P.; Eklund, R.; Brinck, T. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 1193

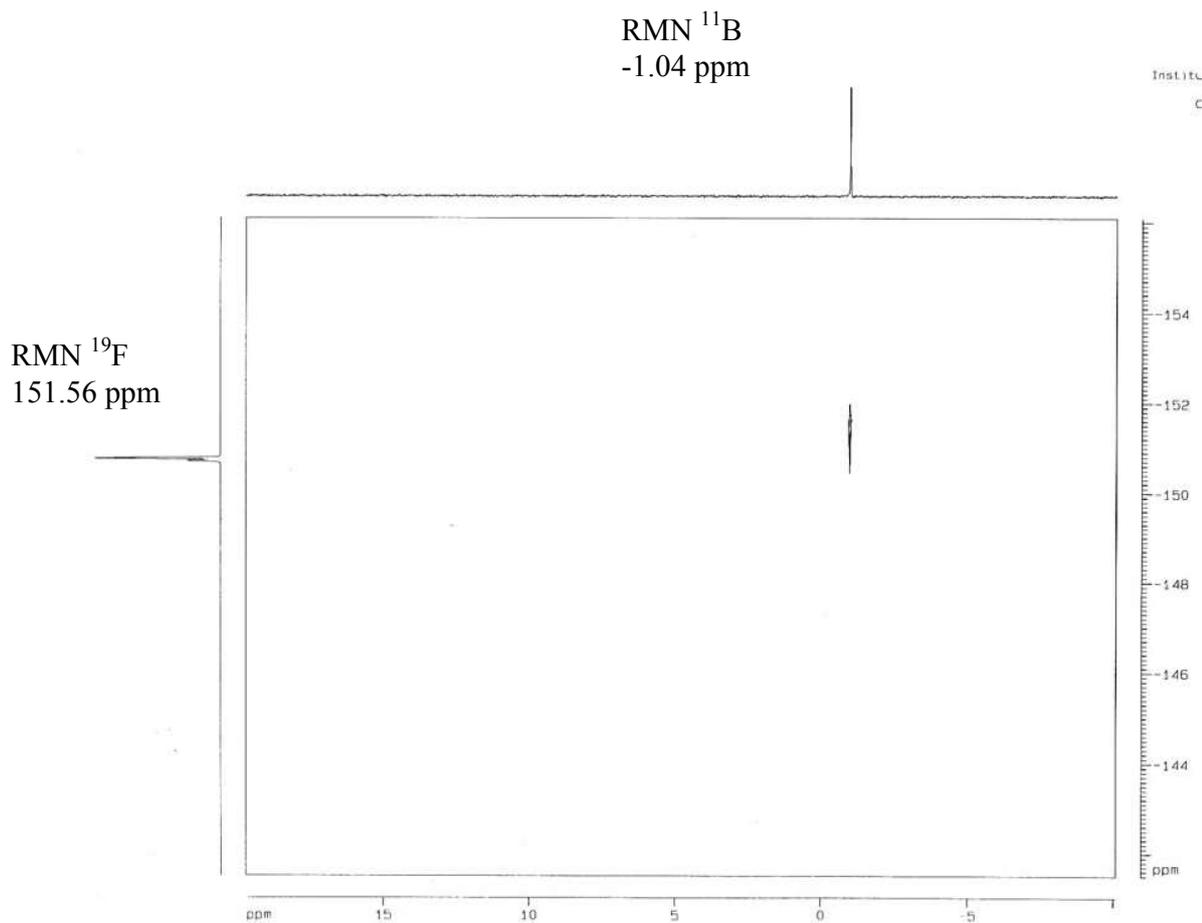
espectros; (Espectro 19) La modulación del experimento se realizó con la constante de acoplamiento $J=1.26\text{Hz}$ observada en el espectro acoplado del $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$. (Espectro 3)



Espectro 19 (Experimento INEPT $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$)

Cabe mencionar que no se observa la señal correspondiente al $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, debido a que no existe transferencia de polarización sobre éste. En el experimento con $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ no existe transferencia de polarización, ya que en el experimento INEPT no se observan señales en el espectro de ^{11}B inclusive utilizando constantes de acoplamiento de 0.05Hz . La inexistencia de transferencia de polarización y NOE entre boro y flúor en este complejo de adición, confirma el fuerte carácter iónico de este enlace en este compuesto en particular.

En adición a estos datos, también se obtuvo el espectro (Espectro 20) de correlación heteronuclear en 2D (HETCOR) para el compuesto $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$ utilizando el valor de $J=1.26\text{Hz}$ obtenido a partir del espectro acoplado (Espectro 3). El resultado se muestra a continuación:



Espectro 20 (Correlación heteronuclear (HETCOR) $n\text{-Bu}_4\text{BF}_4$)

En el espectro se observa correlación entre ambos núcleos. Sin embargo, para el caso del $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ no se observa correlación heteronuclear, inclusive a valores de constante de acoplamiento ($^1J_{\text{B-}^{19}\text{F}}$) cercanos a cero.

Con estos datos, se sugiere que el enlace B-F en el compuesto $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, muestra un fuerte carácter iónico. Aunque existen varios estudios que proporcionan datos donde el enlace B-F en esta molécula cae en el promedio para considerarse covalente, dichos estudios se han realizados en fase gaseosa. Al igual que las sales, que se ven obligadas a existir en pares iónicos cercanos en fase gas, este tipo de moléculas son forzadas a una

estructura molecular al encontrarse en fase gaseosa. Sin embargo, en solución, la situación es diferente dada la interacción con el disolvente y con otras moléculas del mismo compuesto.

Dadas las evidencias en torno al propio BF_3 cuyos enlaces se describen como iónicos según varios autores debido a sus propios resultados teóricos y experimentales, en el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ al coordinarse con la molécula de éter etílico, los enlaces B-F iónicos de origen tenderán a ser más largos por el aumento de carga en el átomo de boro central. Este tipo de compuestos al tetracoordinarse cambian a una geometría tetraédrica, en la cual se minimizan las repulsiones electrostáticas y por consiguiente se consigue un mayor traslape orbital, estabilizando a las moléculas al disminuir la distancia de enlace. En el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ el tiempo de relajación del núcleo de boro es de un orden de magnitud similar a los átomos de boro trigonales, por lo que se puede inferir que el enlace B-F es más largo respecto a las especies tetraédricas.

Estos enlaces más largos hacen que en solución se pueda presentar un intercambio de los átomos de flúor, de manera tal que no se observa el efecto isotópico con los núcleos de boro en la resonancia magnética de ^{19}F a altas temperaturas. A pesar de la longitud de enlace y estos equilibrios, si el enlace fuese covalente debería de haber NOE, transferencia de polarización y correlación heteronuclear, inclusive a valores de $^1J_{\text{B-}^{19}\text{F}} \approx 0$; por lo que el enlace B-F debe ser predominantemente iónico.

Evidencias adicionales se pueden obtener con los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para conocer la manera en que la molécula de éter etílico participa en estos fenómenos observados para el enlace B-F. A temperatura ambiente, en la RMN de ^1H se observa una señal triple en 1.41 ppm con una constante de acoplamiento de 7 Hz ($J = 7$ Hz) correspondiente al grupo metilo en la molécula de éter; y una señal cuádruple en 4.18 ppm con una constante de acoplamiento de 7 Hz ($J = 7$ Hz) que se asigna al grupo metileno unido a oxígeno de la molécula de éter. Tomando en cuenta que el desplazamiento químico para estos hidrógenos en la molécula de éter etílico es de 1.23 y 3.42 ppm respectivamente⁶², los desplazamientos químicos observados para el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ concuerdan para una molécula que posee un átomo de oxígeno con una densidad de carga positiva como en la sales de oxonio. Esto demuestra que la molécula de éter se encuentra unida al átomo de boro central en el complejo de adición.

Este comportamiento se observa también en el experimento de RMN de ^{13}C donde se observan señales en 13.02 ppm correspondiente al grupo metilo, y 69.75 ppm asignada al grupo metileno unido a oxígeno. En ambos casos, existe un desplazamiento a campo bajo respecto de la señales de la molécula de éter etílico⁵² por lo que confirma la unión de la molécula de éter al átomo central. (Véase Anexo)

Al realizar los experimentos disminuyendo la temperatura, las señales en el espectro de RMN de ^1H se desplazan, ligeramente, a campo bajo. En el espectro de RMN de ^{13}C se observa que la señal correspondiente al grupo metilo del éter se desplaza a campo alto mientras que, la señal correspondiente al grupo metileno se desplaza campo bajo. Al bajar

⁶²

la temperatura es de esperar que la molécula donadora (éter etílico) se encuentra más cerca del átomo de boro central por lo que el desplazamiento a campo bajo de las señales en el espectro de ^1H es consistente a lo esperado. De igual manera, el desplazamiento de las señales de ^{13}C es consistente con lo esperado pues el grupo en posición α (metileno) al átomo de oxígeno es desprotegido mientras que el grupo en posición β (metilo) es protegido.

Se observa que las señales correspondientes al grupo metileno cambian conforme la temperatura disminuye. En el caso del espectro de ^1H , la señal cuadruple poco a poco va disminuyendo en intensidad y la constante de acoplamiento se va perdiendo conforme la temperatura llega a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas más bajas, la señal se vuelve a resolver observándose de nuevo un cuarteto ($J = 7\text{Hz}$). En todos los casos la integral no cambia.

En la RMN de ^{13}C se observa un comportamiento similar al de la señal en el espectro de ^1H ; la intensidad de la señal en 69 ppm correspondiente al grupo metileno del éter disminuye y se hace más ancha conforme disminuye la temperatura hasta alcanzar los $-20\text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas más bajas, la señal recupera su forma original.

Este fenómeno se atribuye al momento eléctrico cuadrupolar del átomo de boro. Así como se pueden observar constantes de acoplamiento hidrógeno - hidrógeno a través de un átomo de oxígeno de un éter o alcohol, en este caso el efecto cuadrupolar del átomo de boro hace que los protones en el grupo metileno del éter relajen más rápidamente haciendo que la señal pierda su forma y no se pueda medir la constante de acoplamiento. Mismo efecto

sobre el átomo de carbono que hace que la señal se observe más ancha y su intensidad disminuya. Este fenómeno se debe observar debido a que la molécula de éter, a bajas temperaturas, está más cercana al átomo de boro central. Conforme baja la temperatura este efecto ya no se observa pero coincide con la observación de las interacciones de los átomos de flúor con los dos isótopos de boro. Si a temperaturas menores el átomo de flúor se encuentra más cercano al átomo de boro, es de esperar que la distancia B-O aumente de manera que ya no se observan los efectos del momento cuadrupolar del boro sobre la molécula de éter.

CONCLUSIONES

Debido a los experimentos de resonancia magnética nuclear efectuados se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

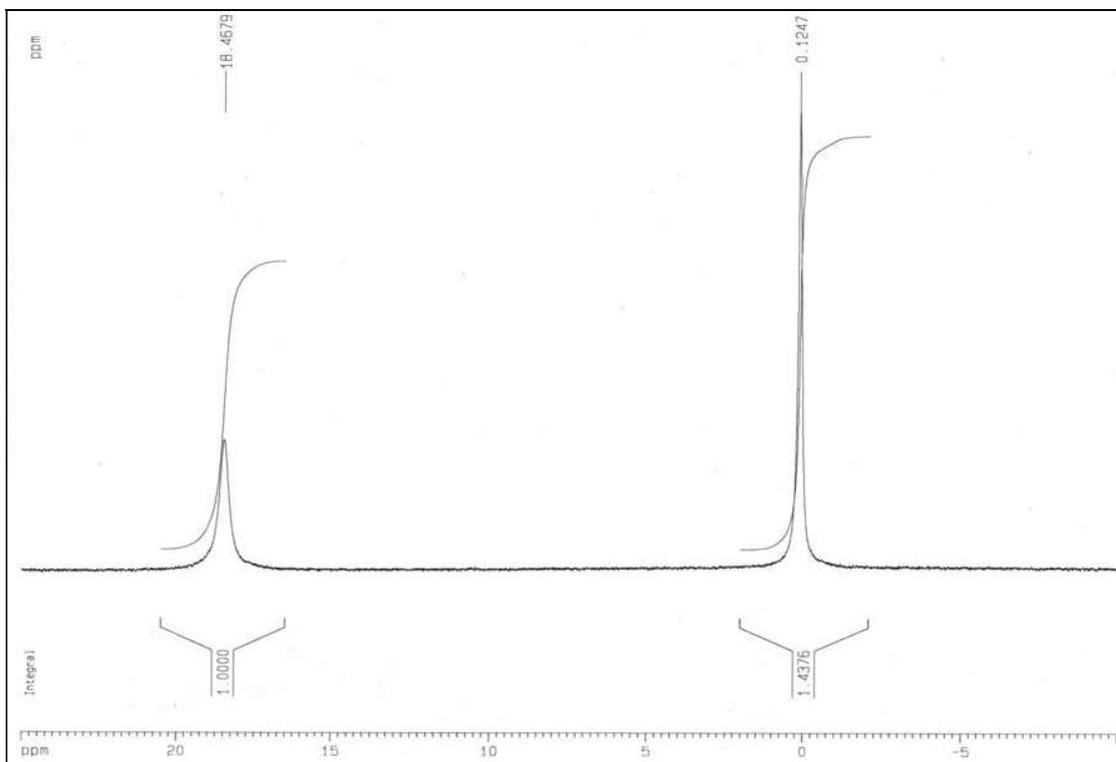
- El ión BF_4^- presenta efecto nuclear de Overhauser, aunque la magnitud del mismo no es la predicha para este par de núcleos. Este hecho se puede deber al momento magnético cuadrupolar del núcleo de boro.
- El ión BF_4^- presenta transferencia de polarización, la cual es observada en el espectro obtenido a partir de la secuencia INEPT.
- El $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ no presenta transferencia de polarización, pues no se observan señales de resonancia en el espectro al utilizar la secuencia INEPT. Además en los experimentos correspondientes para cuantificar el incremento debido al Efecto nuclear de Overhauser, la magnitud de los mismos cae en el intervalo de los errores experimentales por lo que se puede concluir la inexistencia de NOE en este compuesto, aun a temperaturas bajas.
- El espectro de correlación heteronuclear (HETCOR) para el caso del ion BF_4^- muestra la correlación entre ambos núcleos ($^1\text{J}_{\text{B-F}}$). Sin embargo para el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ no se observa correlación.
- El tiempo de relajación longitudinal en el $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ tiene un valor similar al de la mayoría de los compuestos de boro con geometría trigonal, aún a bajas temperaturas.

- Los desplazamientos químicos en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C para la molécula de éter corresponden a una molécula unida al átomo de boro central, incluso a bajas temperatura.
- Conforme disminuye la temperatura, el efecto cuadrupolar del átomo de boro afecta las señales correspondientes al grupo metileno en la RMN de ^1H y ^{13}C haciéndolas más anchas y no permite determinar la constante de acoplamiento en RMN de ^1H . Esto ocurre hasta una temperatura de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ la cual coincide con la detección de las interacciones de los átomos de flúor con los dos isótopos de boro.

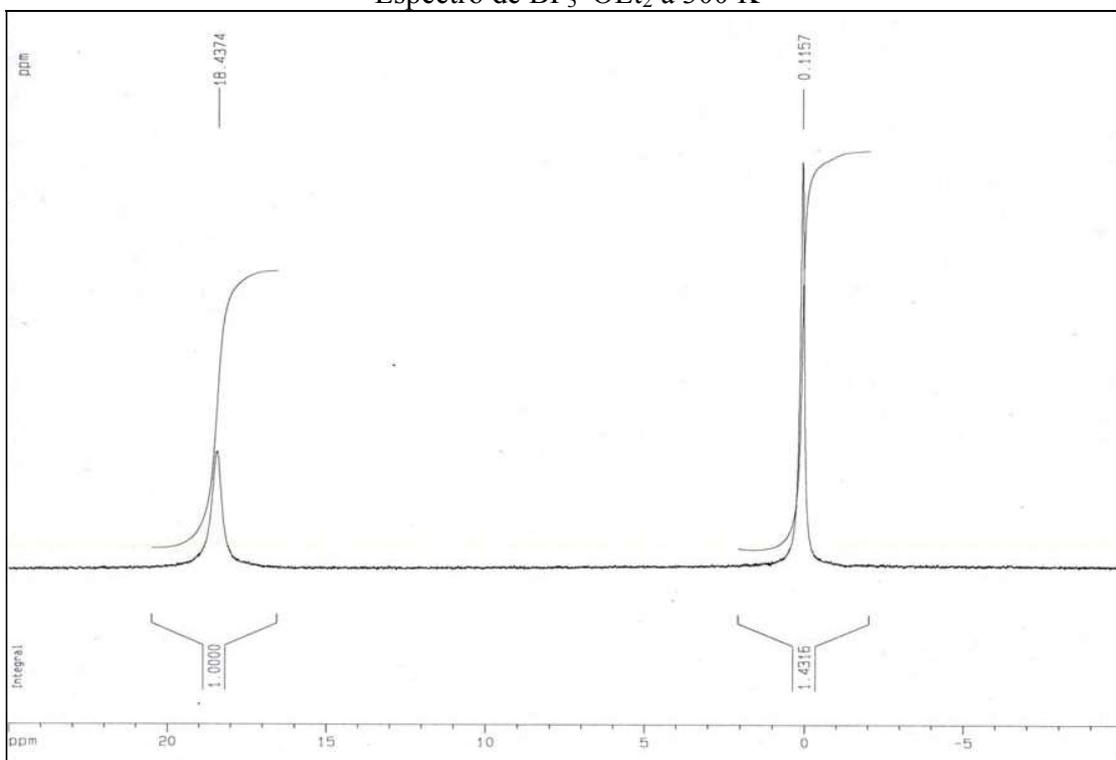
En base a las evidencias experimentales mencionadas, el enlace B-F en el BF_3OEt_2 debe ser considerado predominantemente iónico cuando se encuentra en solución.

ANEXO

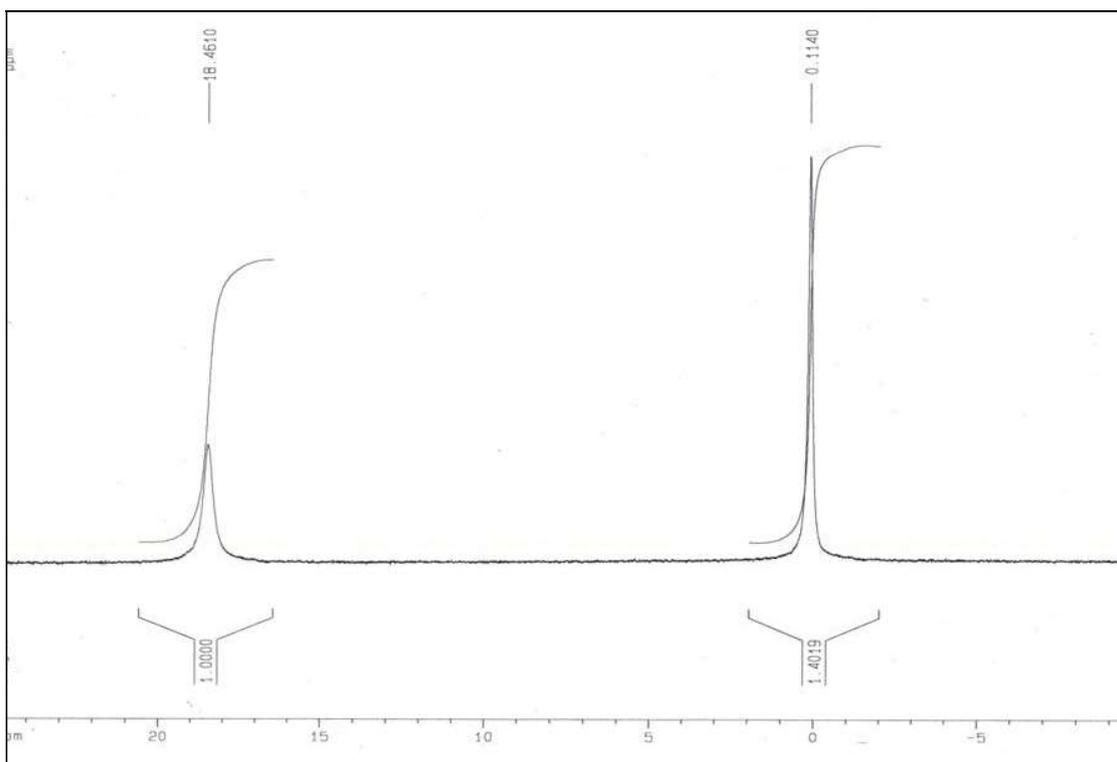
I Espectros sin NOE en RMN de ^{11}B a distintas Temperaturas



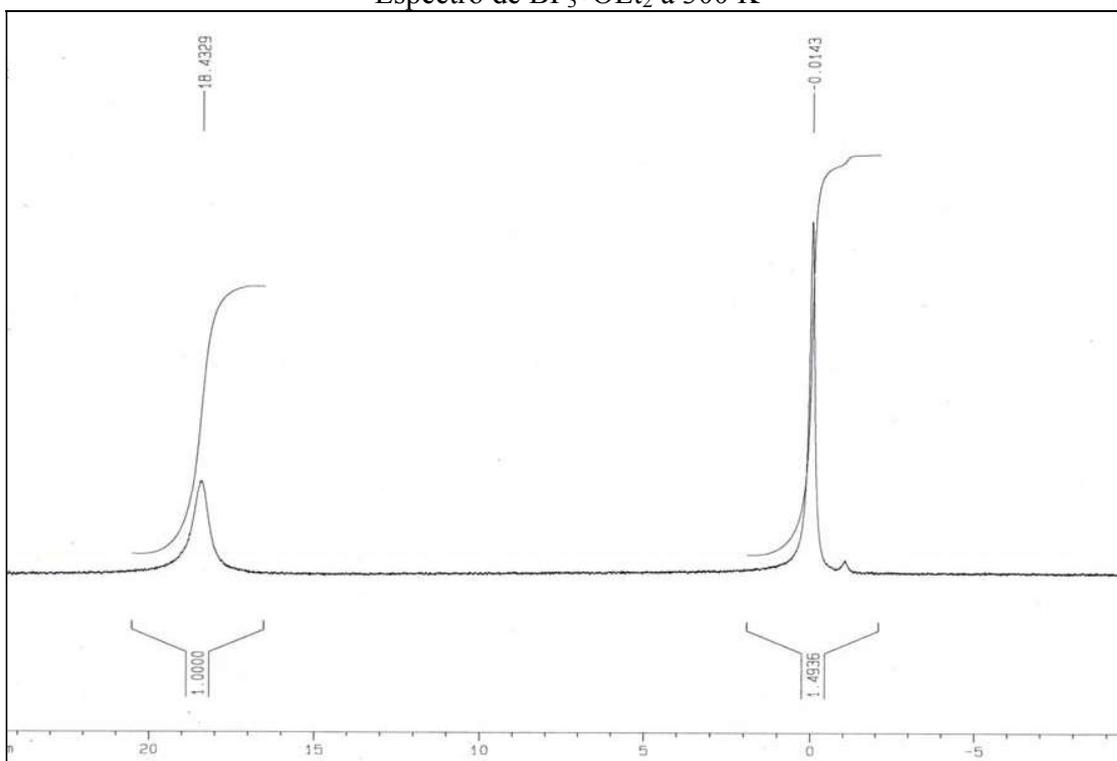
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 300 K



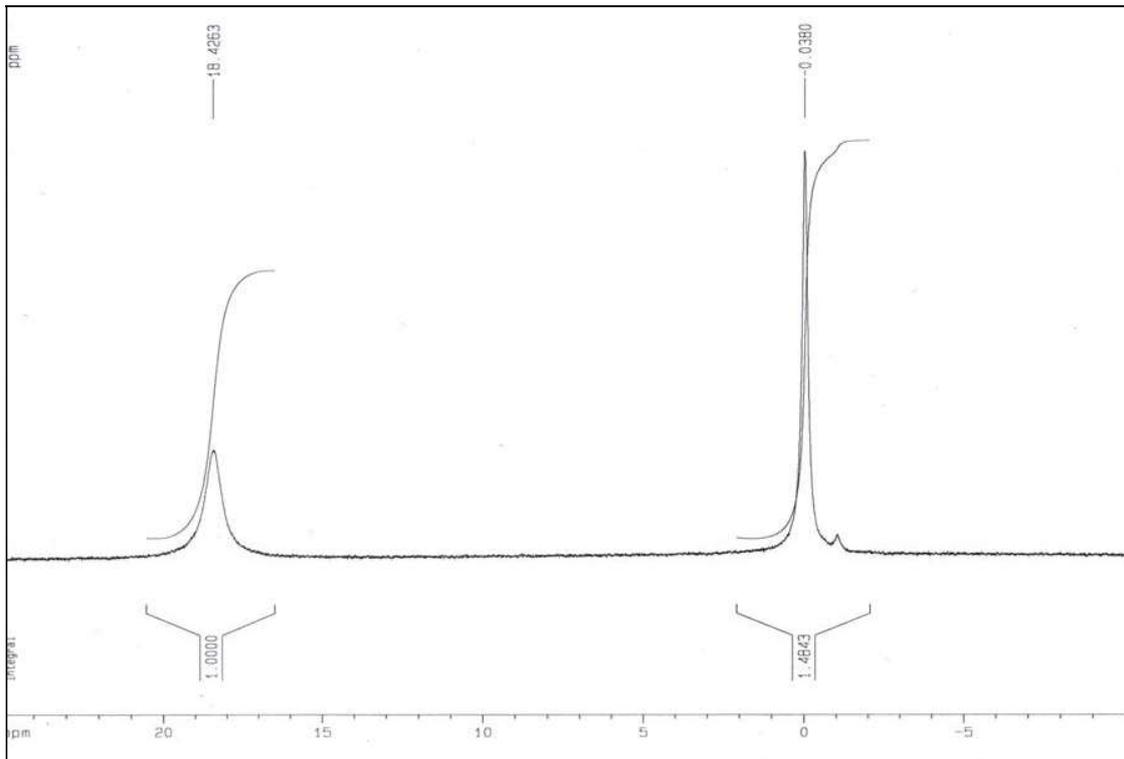
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 300 K



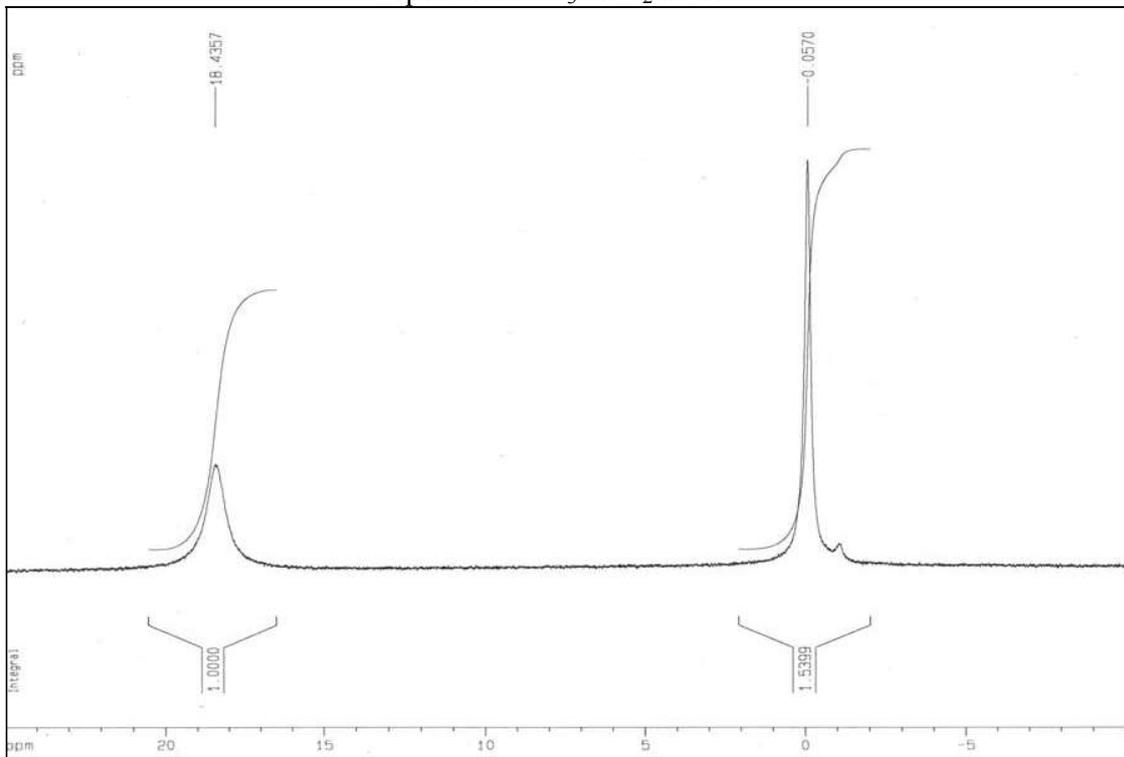
Espectro de BF₃•OEt₂ a 300 K



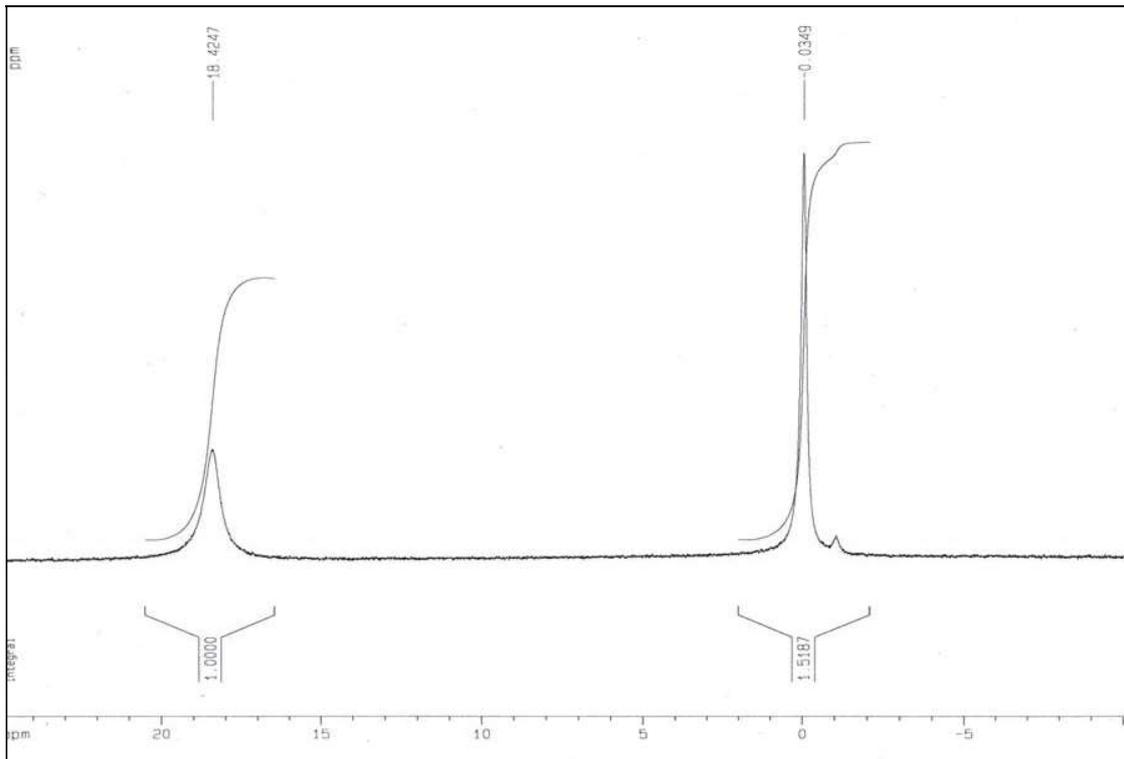
Espectro de BF₃•OEt₂ a 273 K



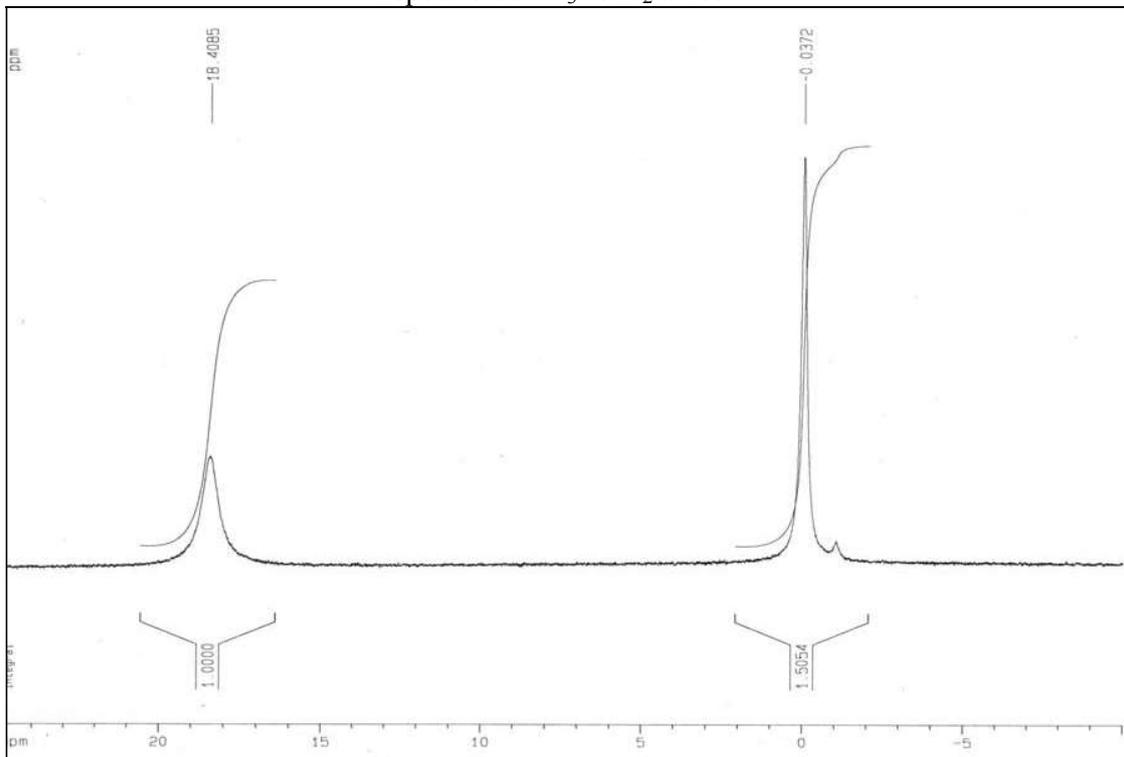
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 273 K



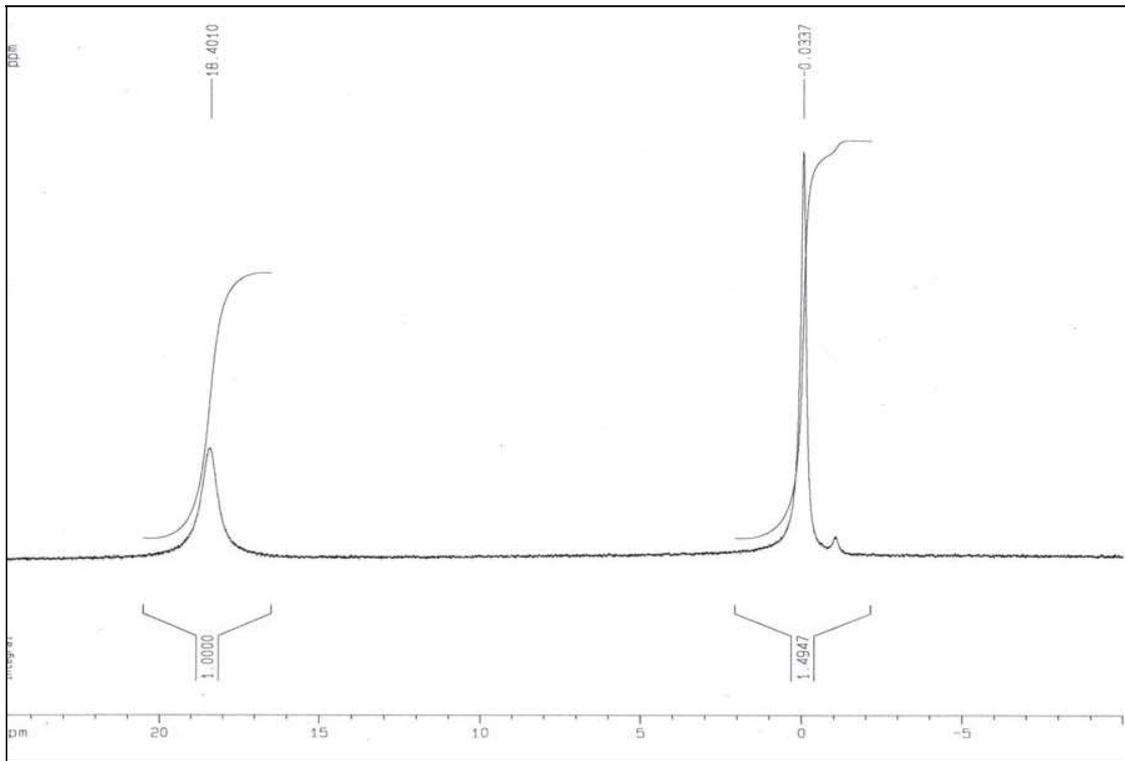
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 273 K



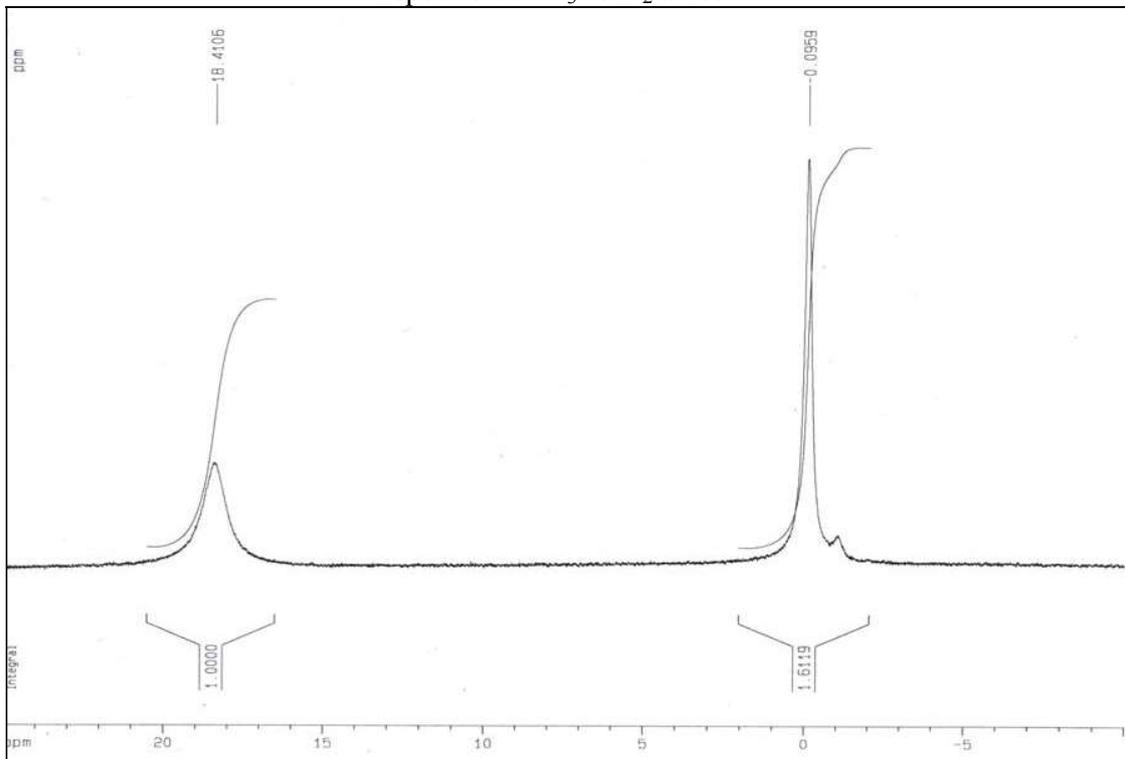
Espectro de BF₃•OEt₂ a 263 K



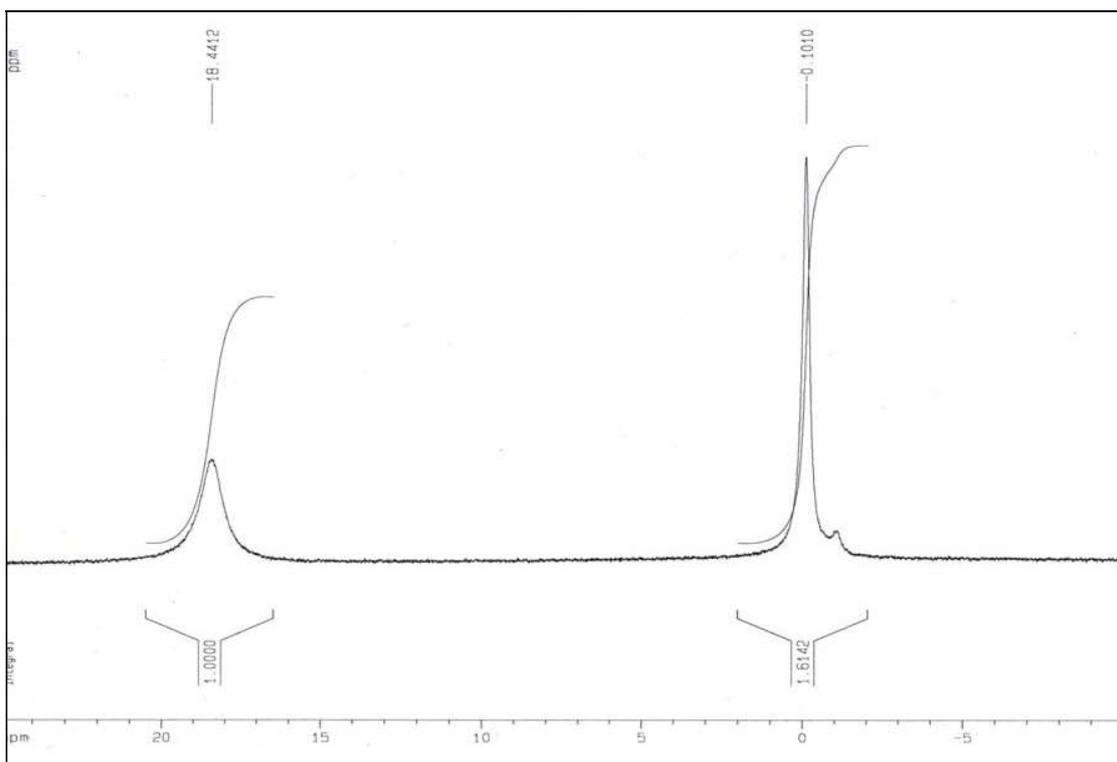
Espectro de BF₃•OEt₂ a 263 K



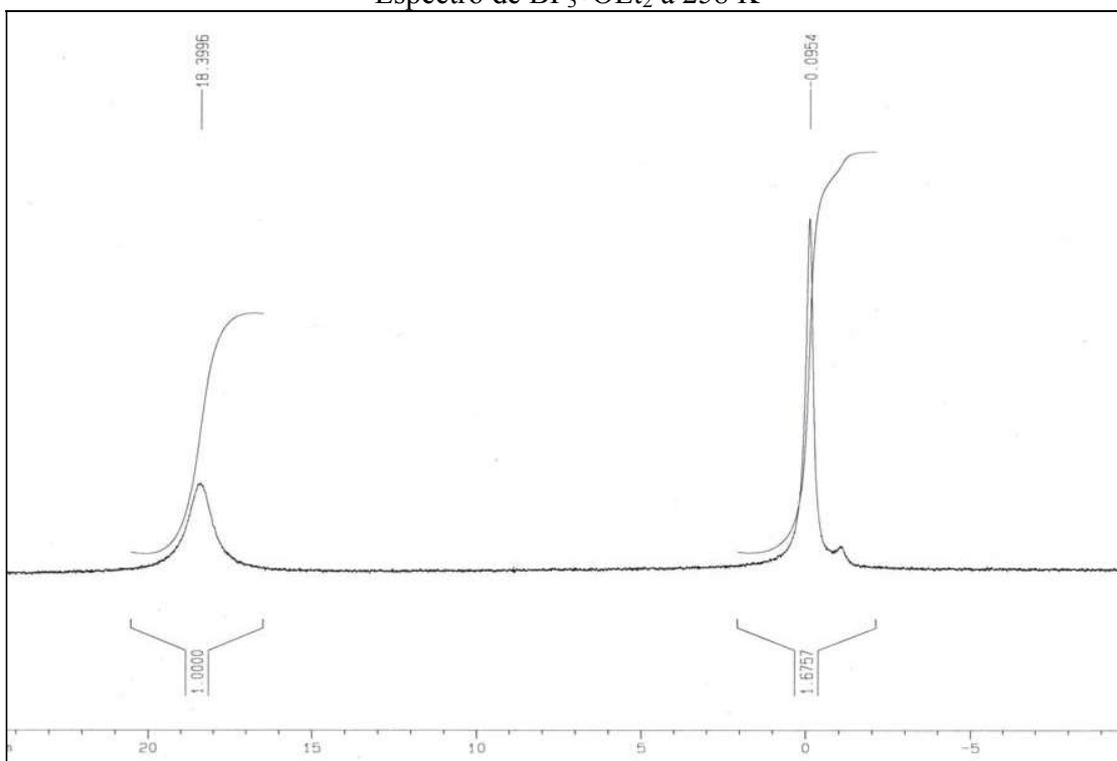
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 263 K



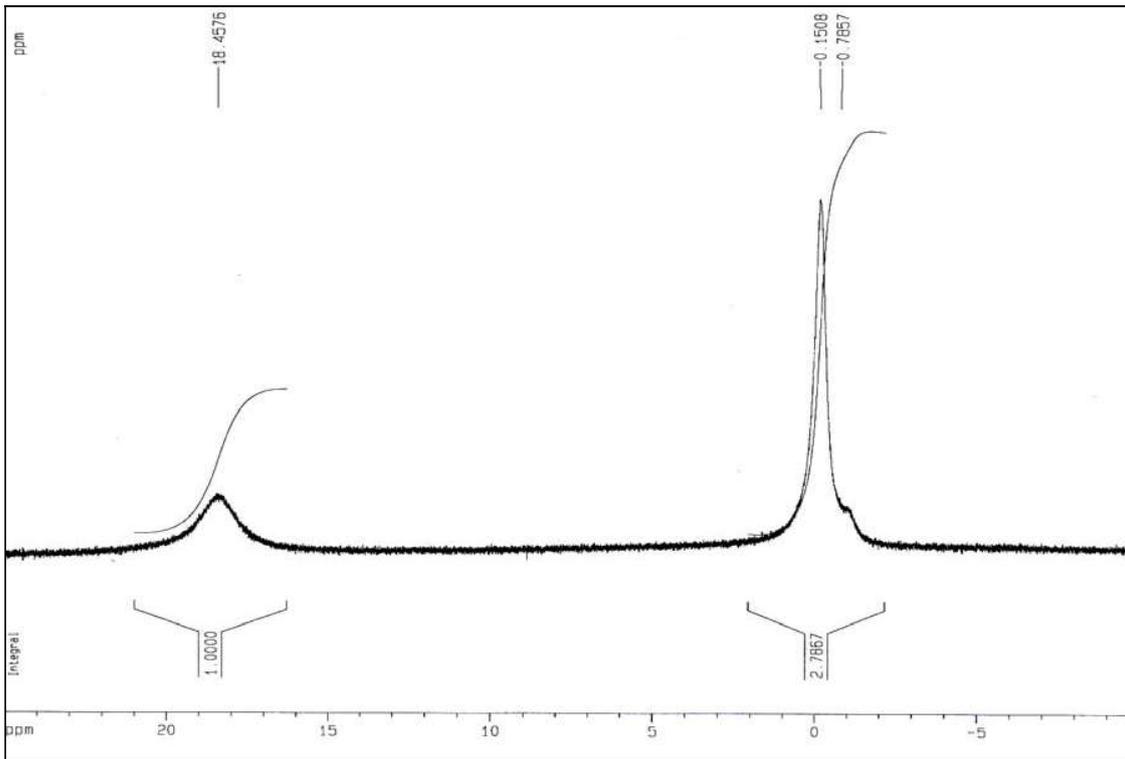
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 258 K



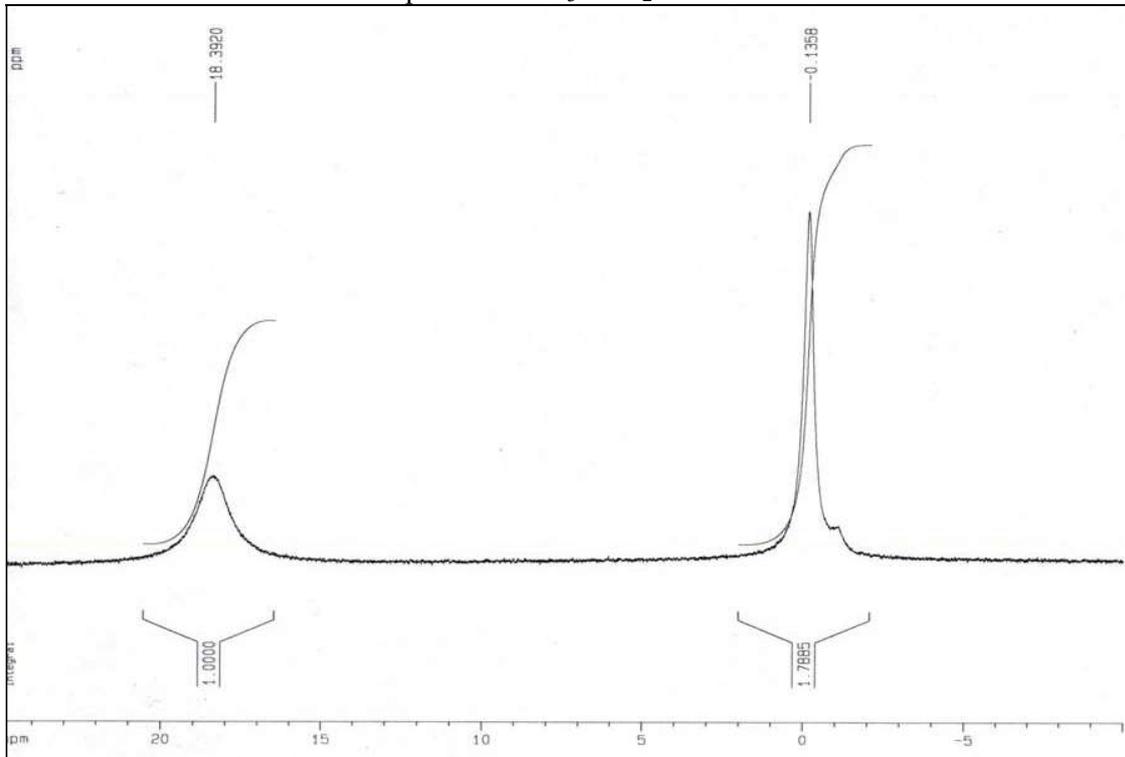
Espectro de BF₃•OEt₂ a 258 K



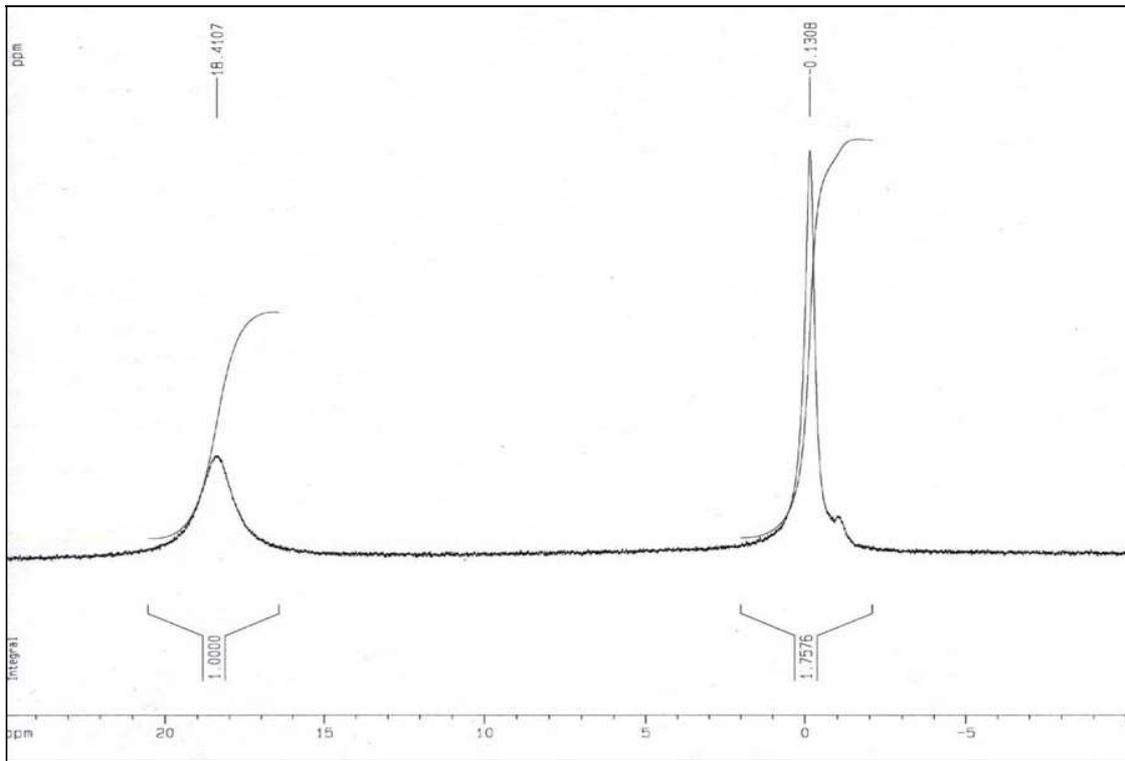
Espectro de BF₃•OEt₂ a 258 K



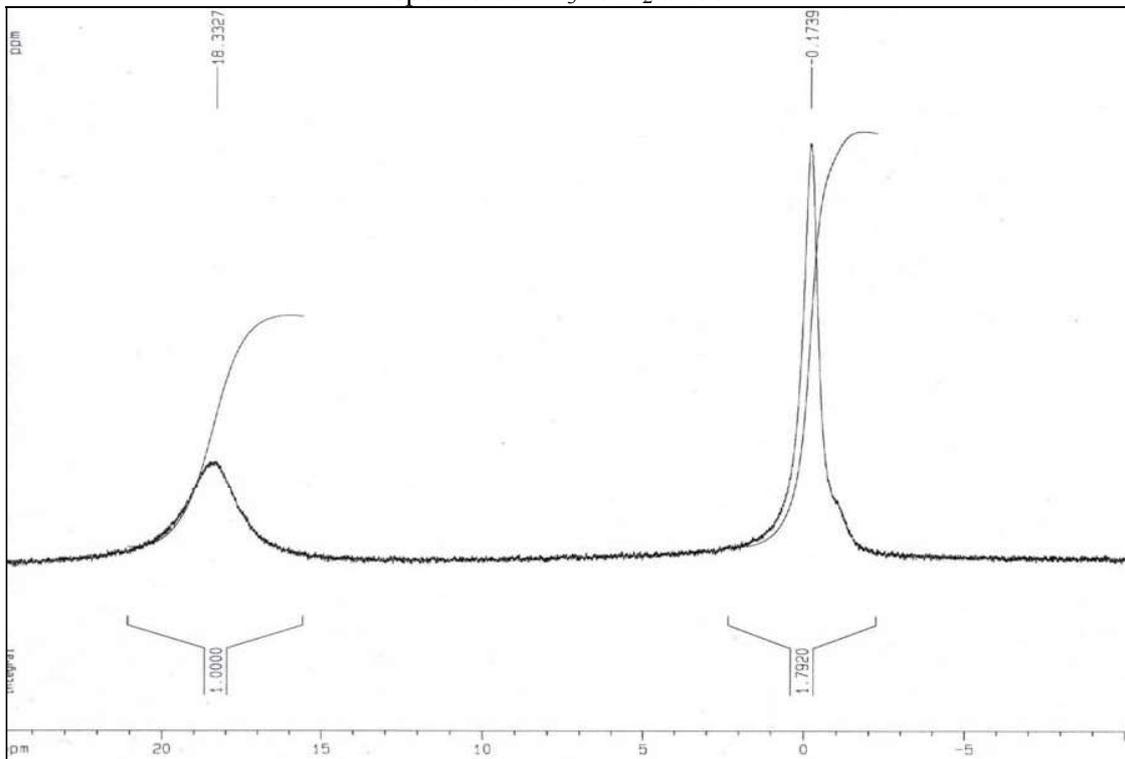
Espectro de BF₃•OEt₂ a 233 K



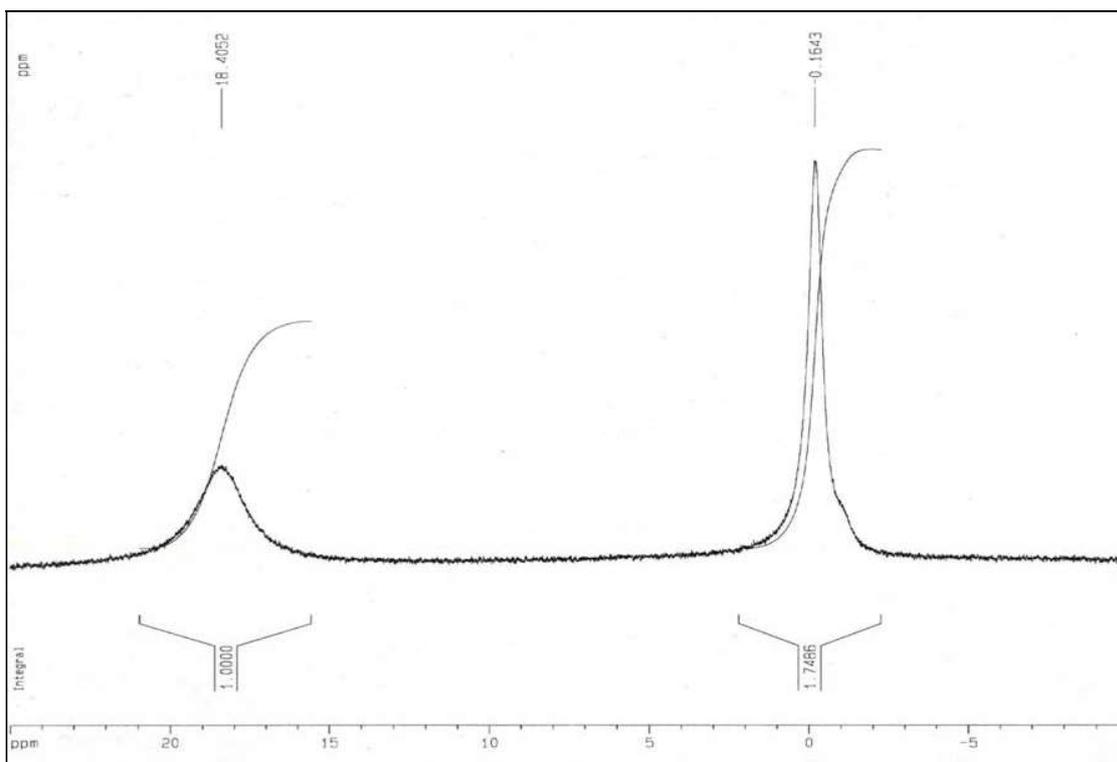
Espectro de BF₃•OEt₂ a 233 K



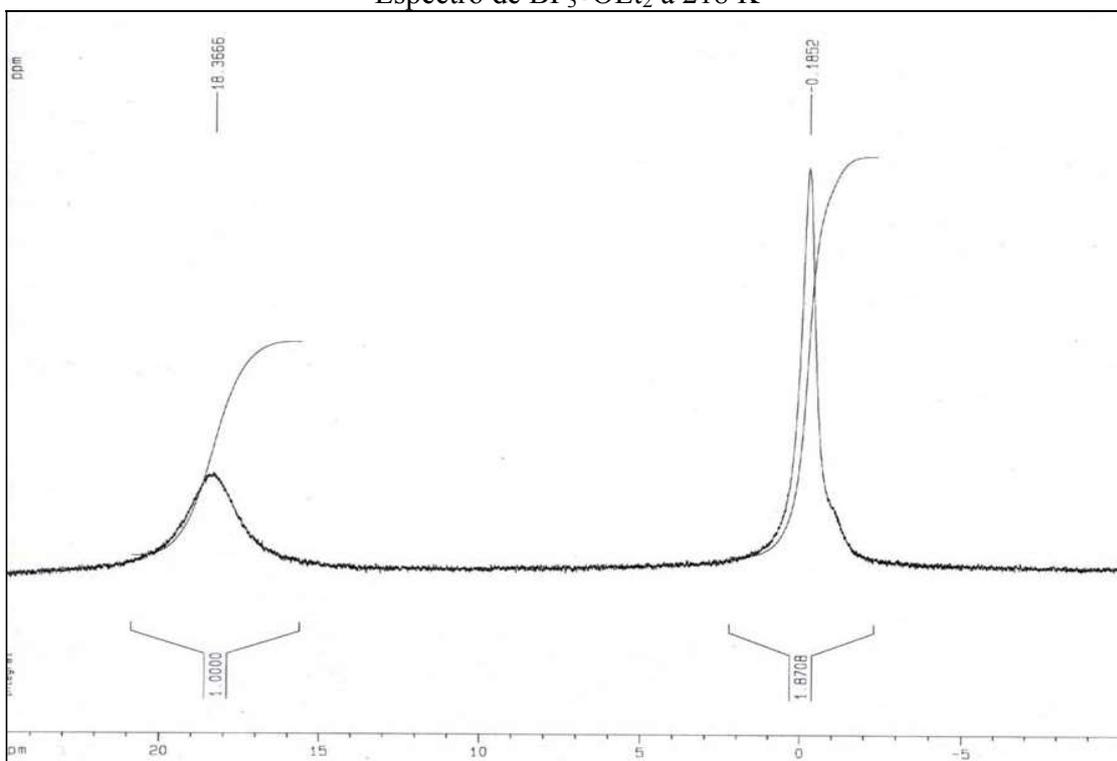
Espectro de BF₃•OEt₂ a 233 K



Espectro de BF₃•OEt₂ a 218 K

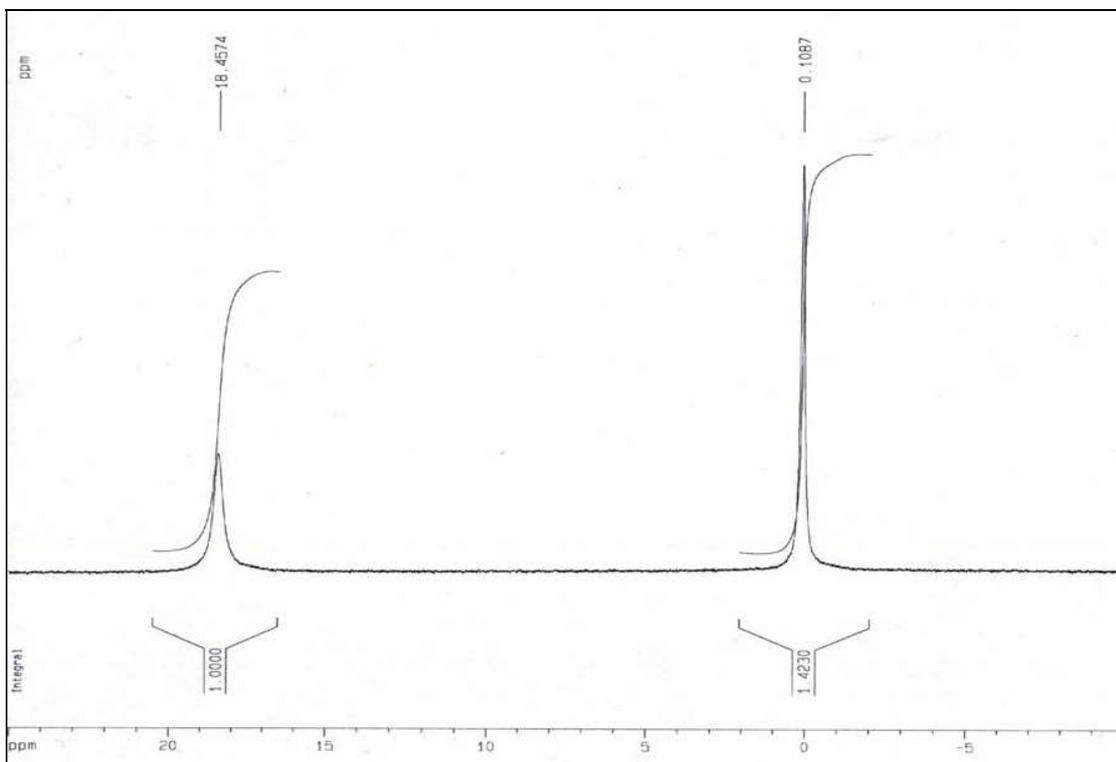


Espectro de BF₃•OEt₂ a 218 K

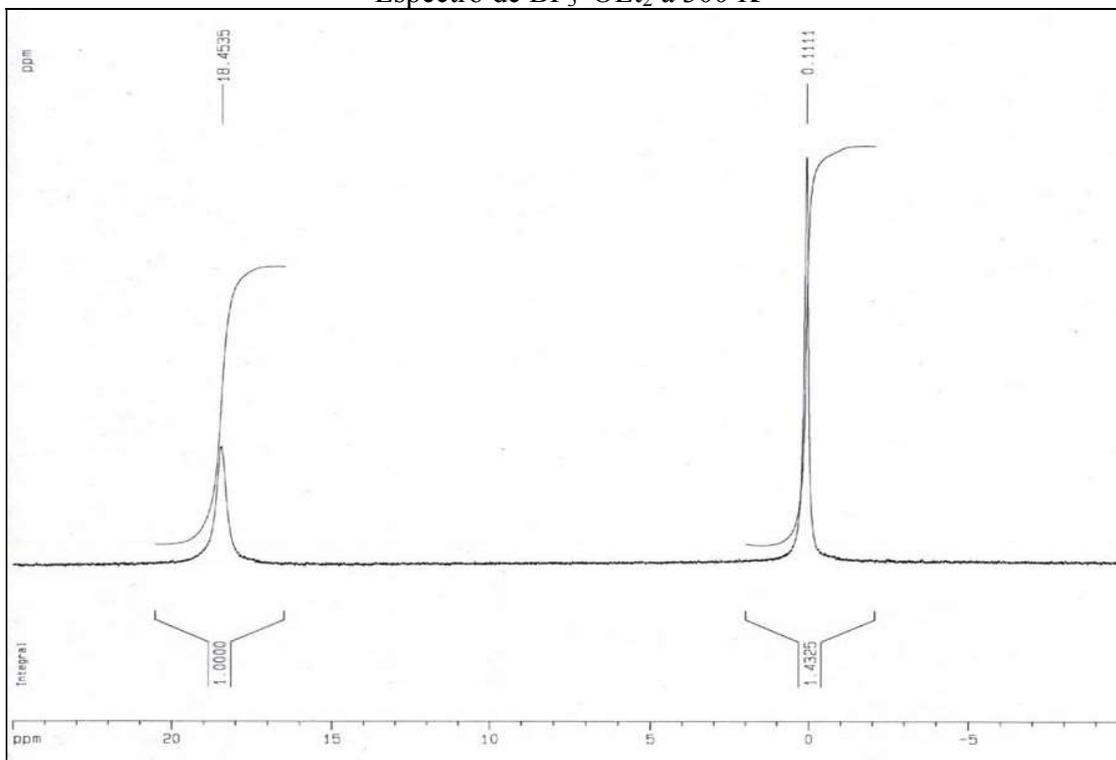


Espectro de BF₃•OEt₂ a 213 K

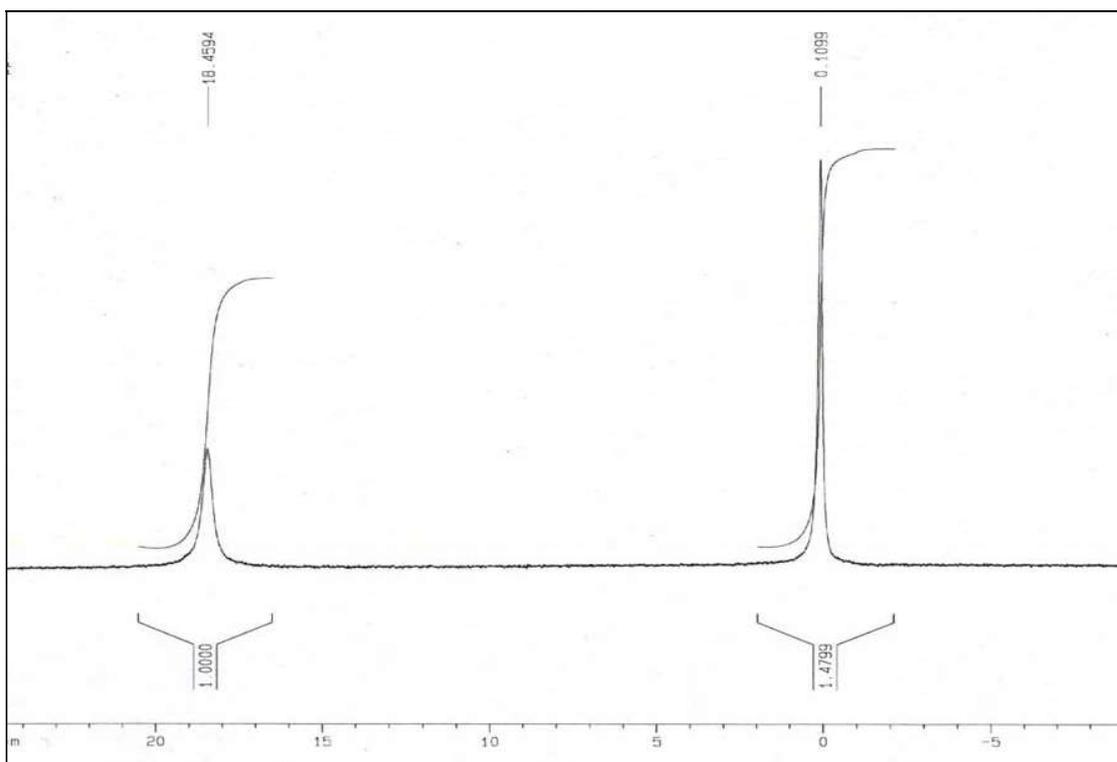
II Espectros con NOE en RMN de ^{11}B a distintas Temperaturas



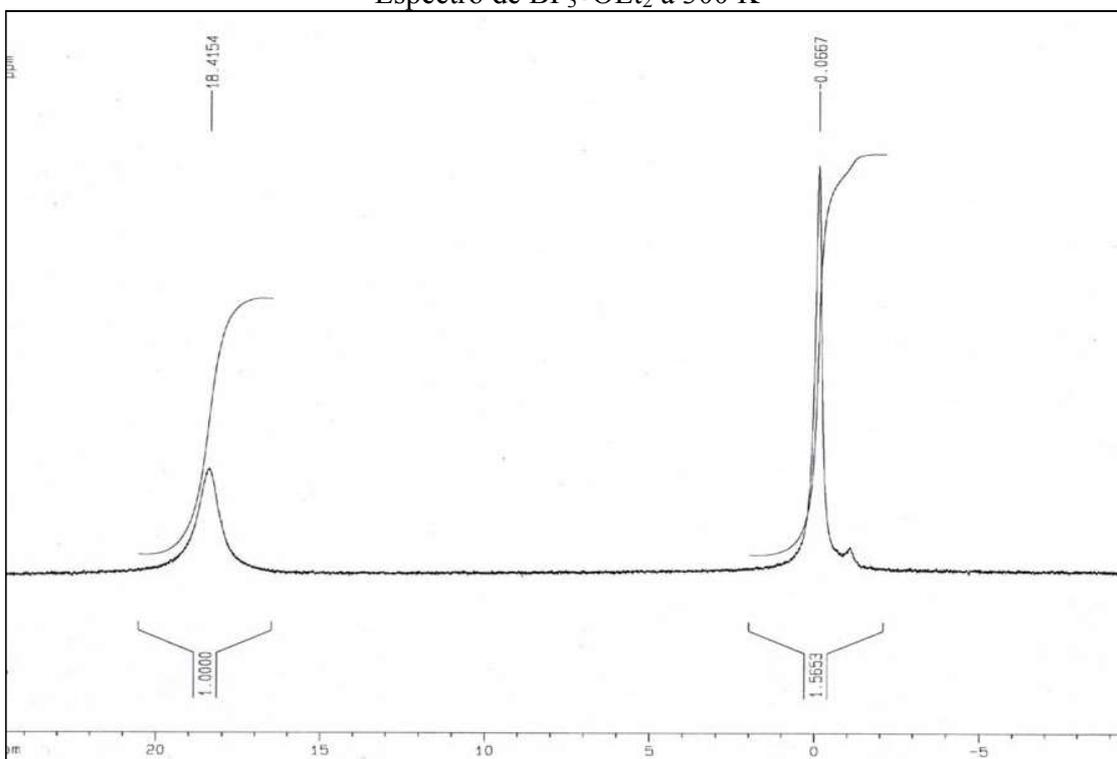
Espectro de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a 300 K



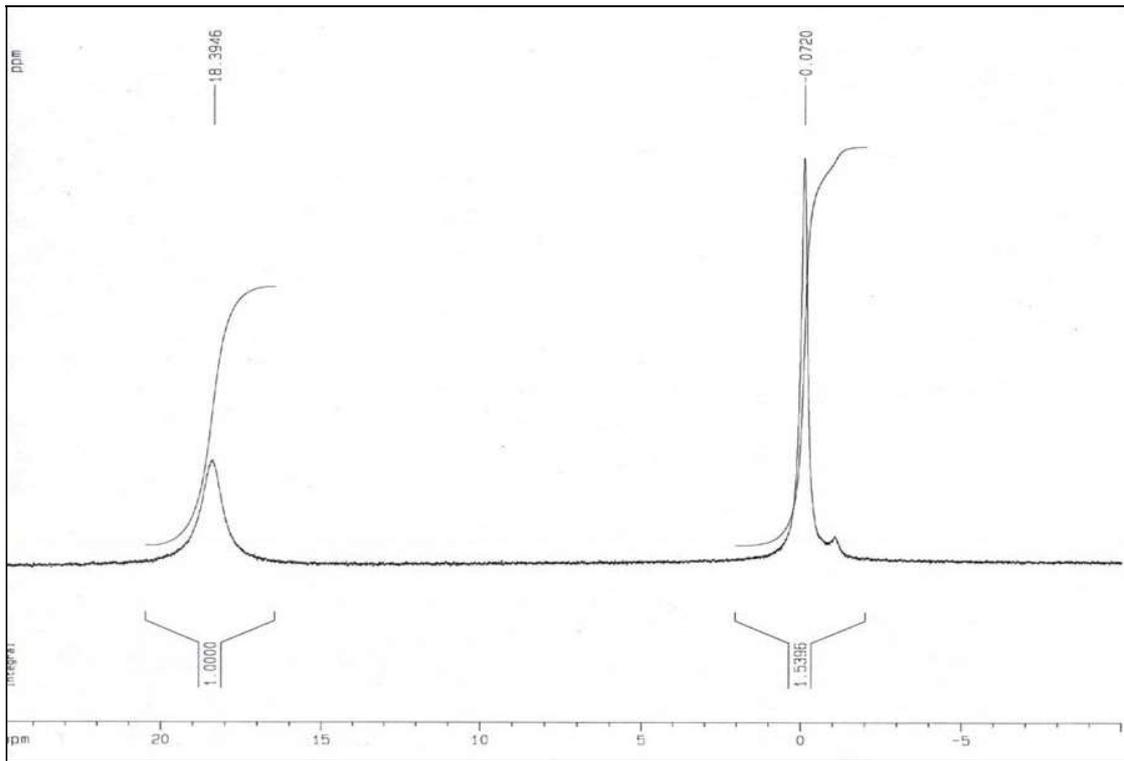
Espectro de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a 300 K



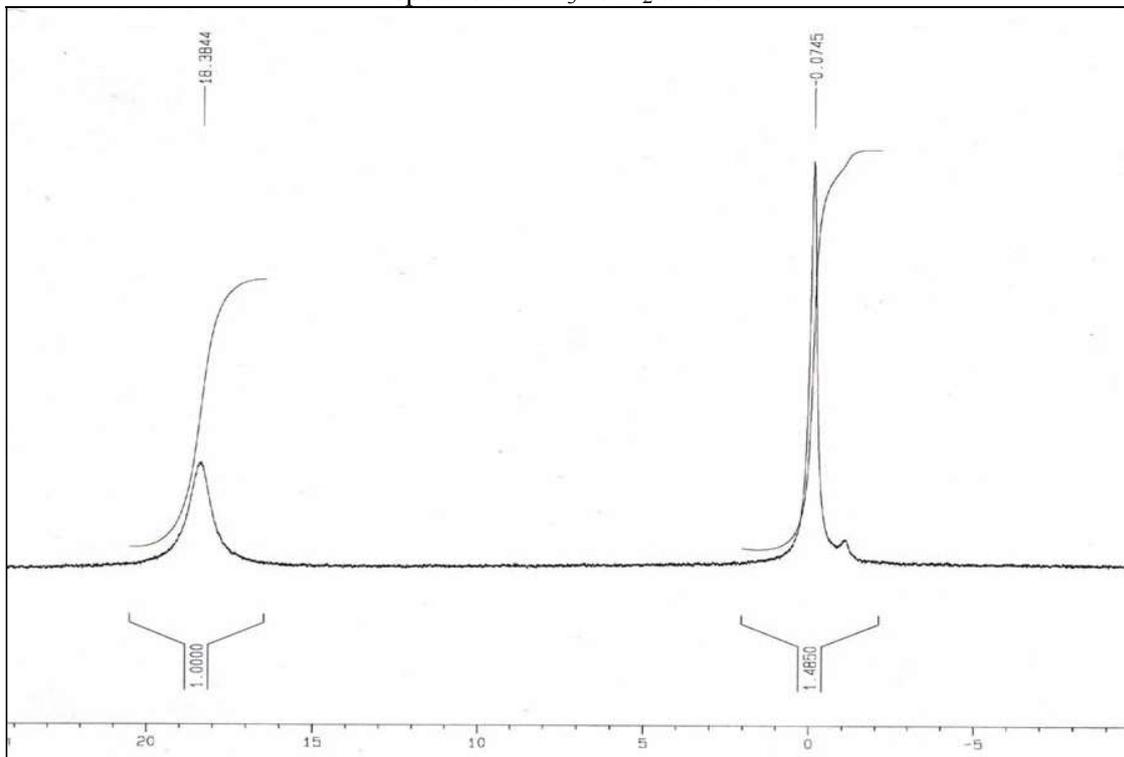
Espectro de BF₃•OEt₂ a 300 K



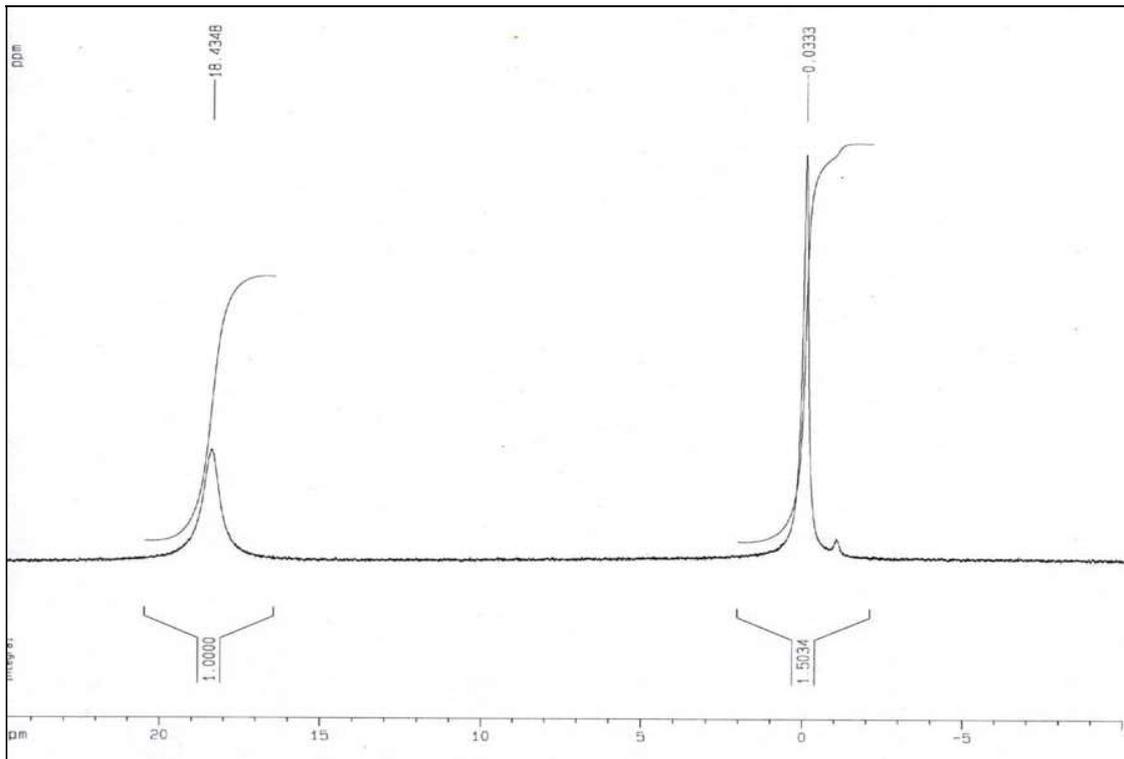
Espectro de BF₃•OEt₂ a 273 K



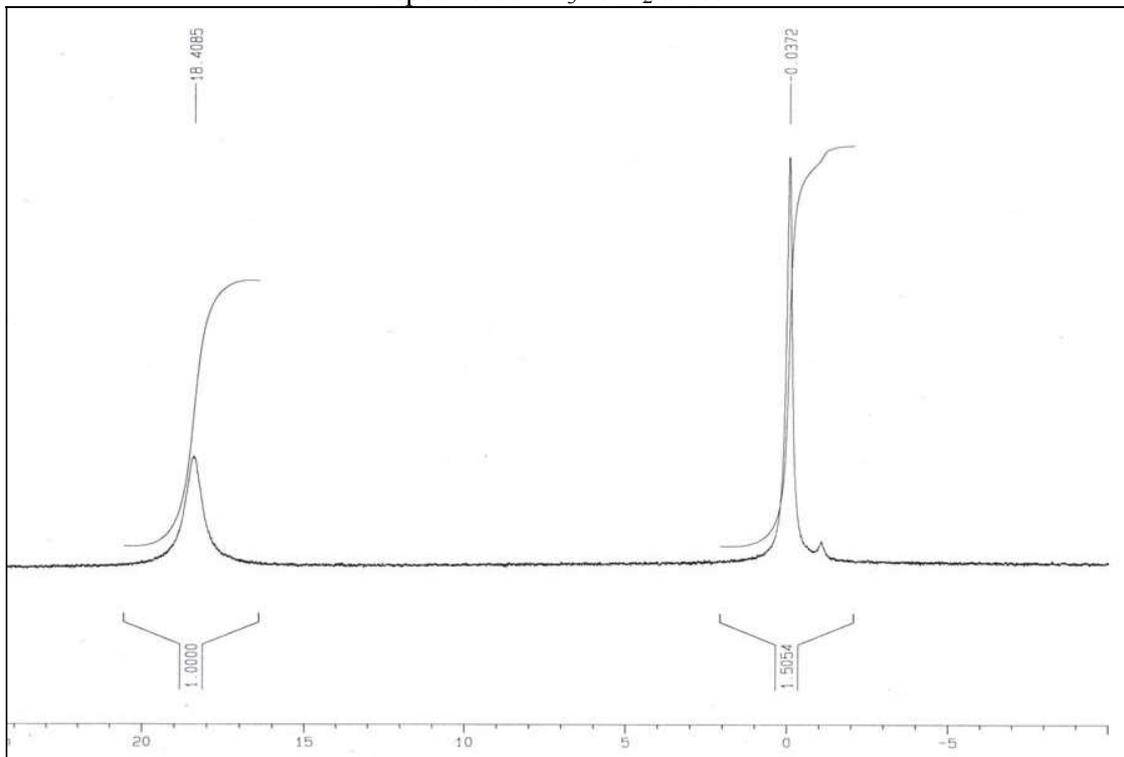
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 273 K



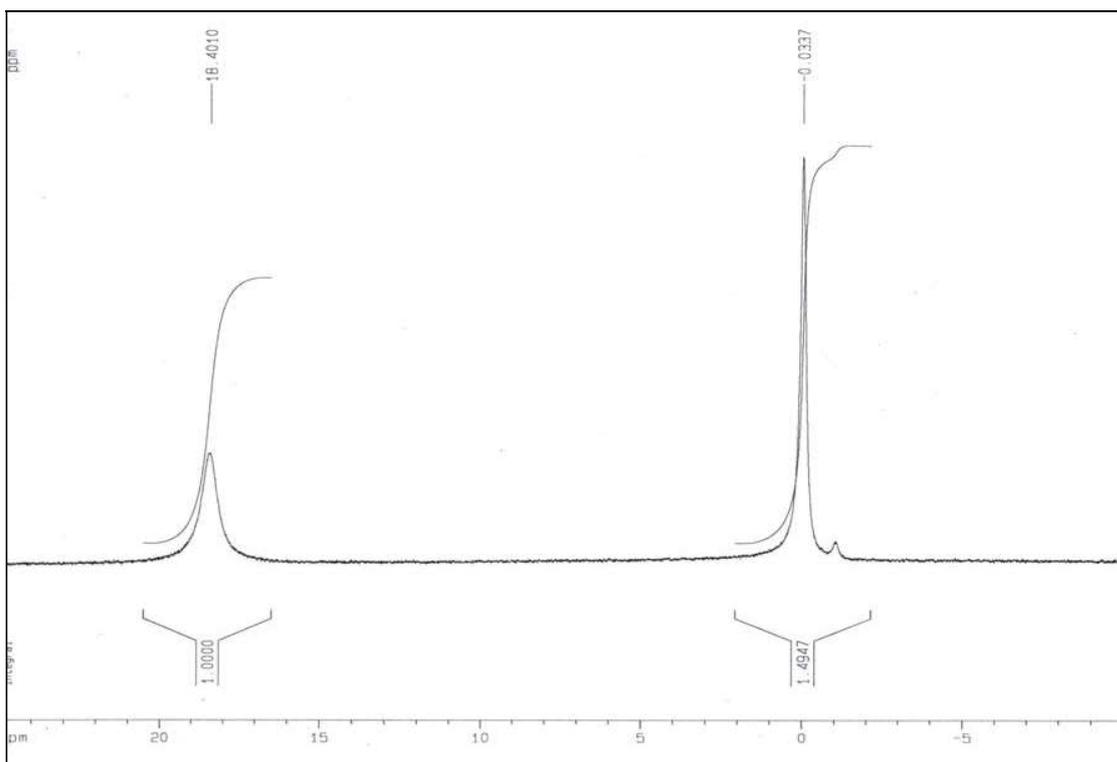
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 273 K



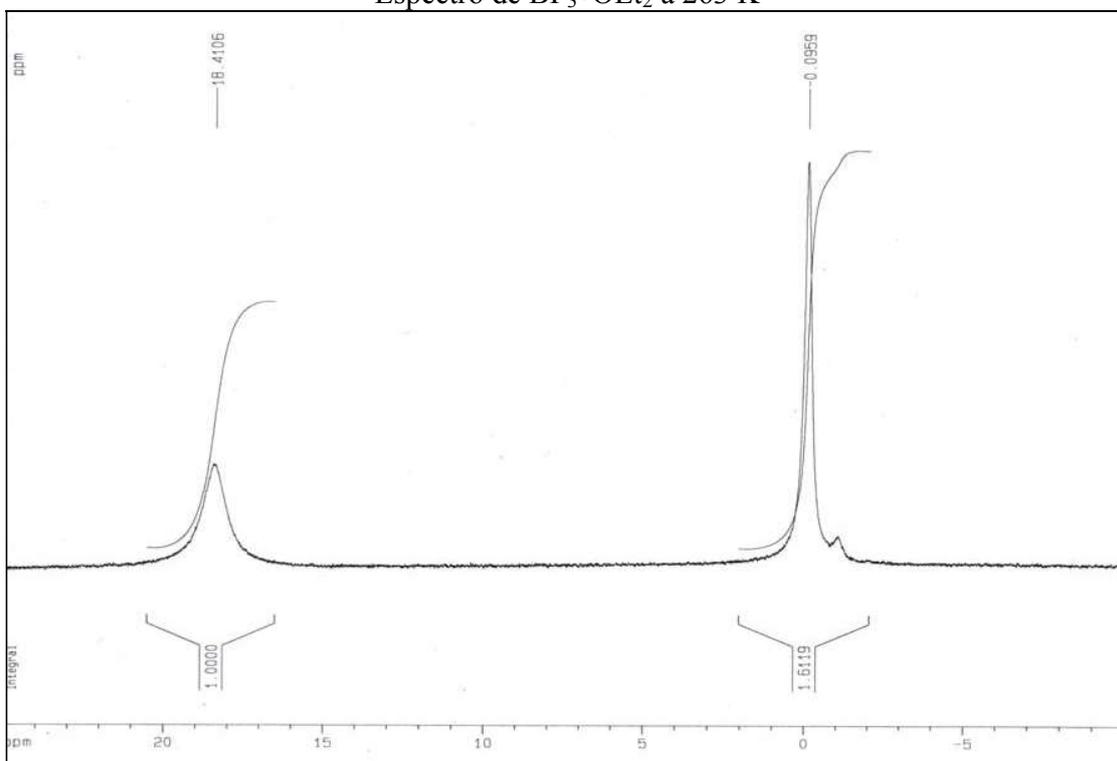
Espectro de BF₃•OEt₂ a 263 K



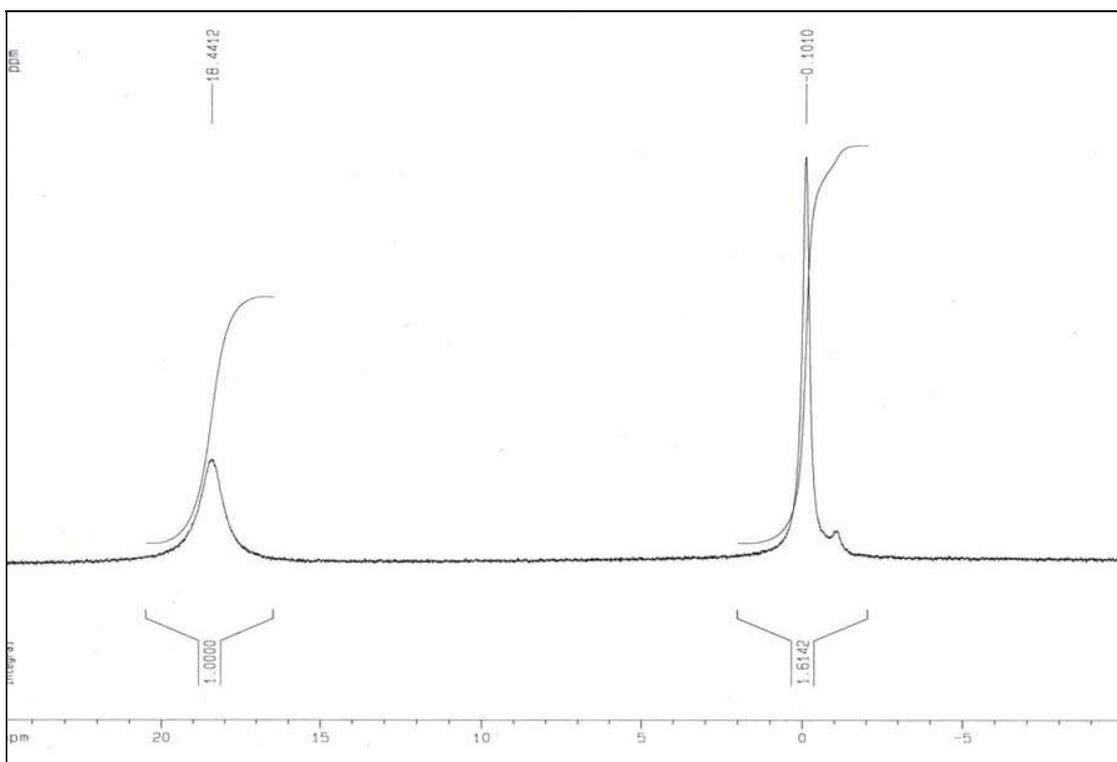
Espectro de BF₃•OEt₂ a 263 K



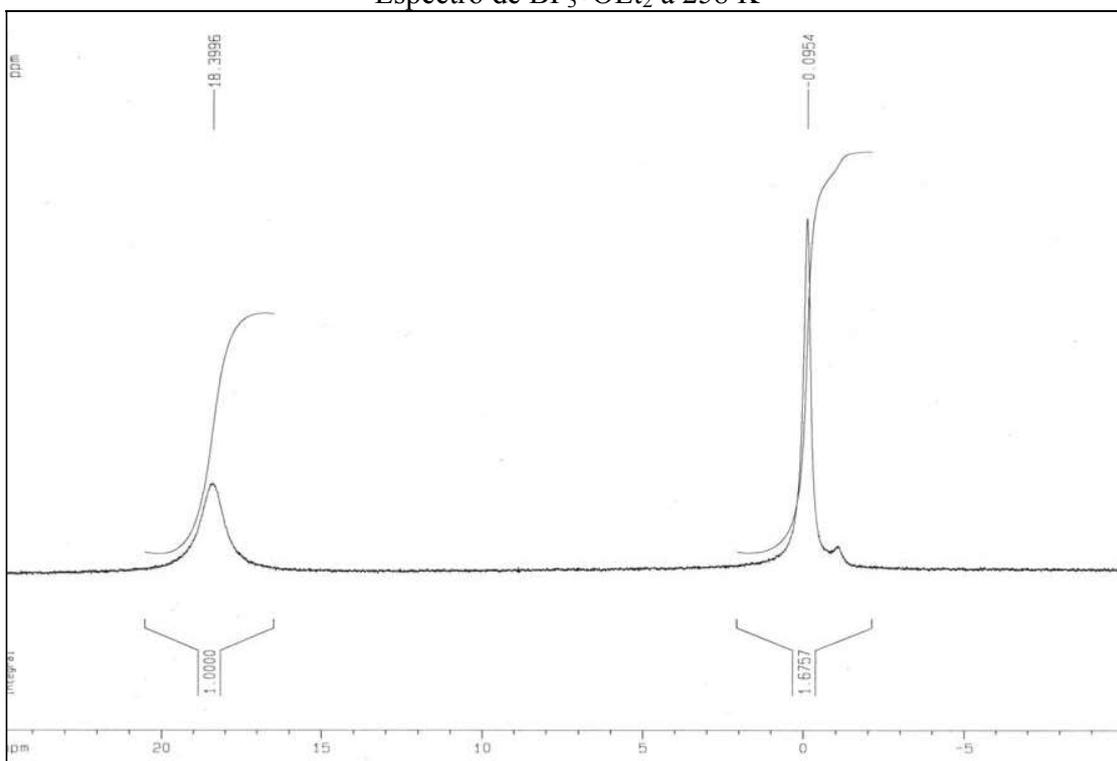
Espectro de BF₃•OEt₂ a 263 K



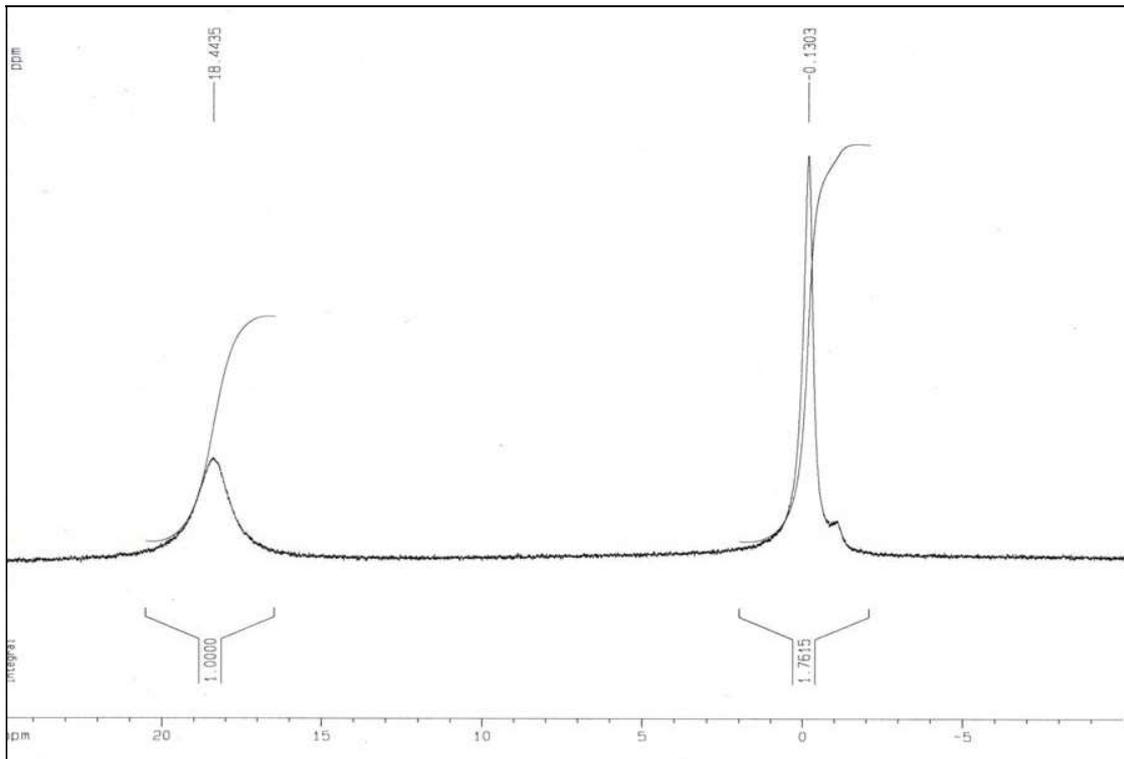
Espectro de BF₃•OEt₂ a 258 K



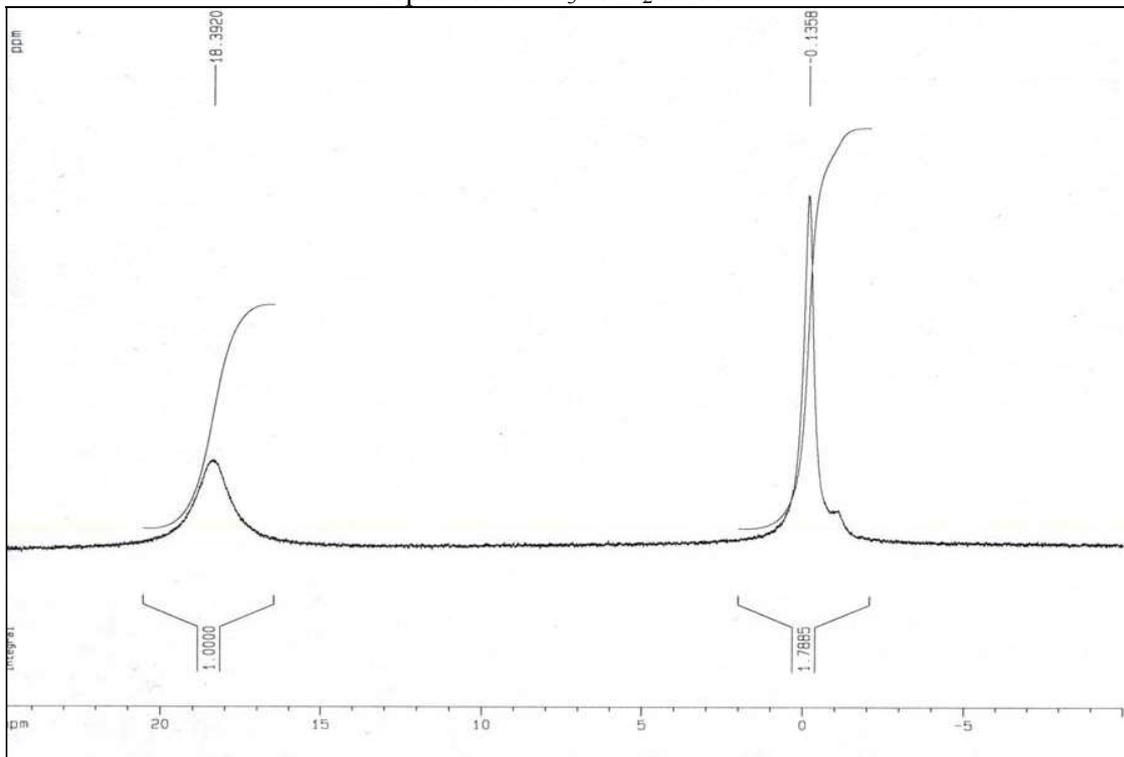
Espectro de BF₃•OEt₂ a 258 K



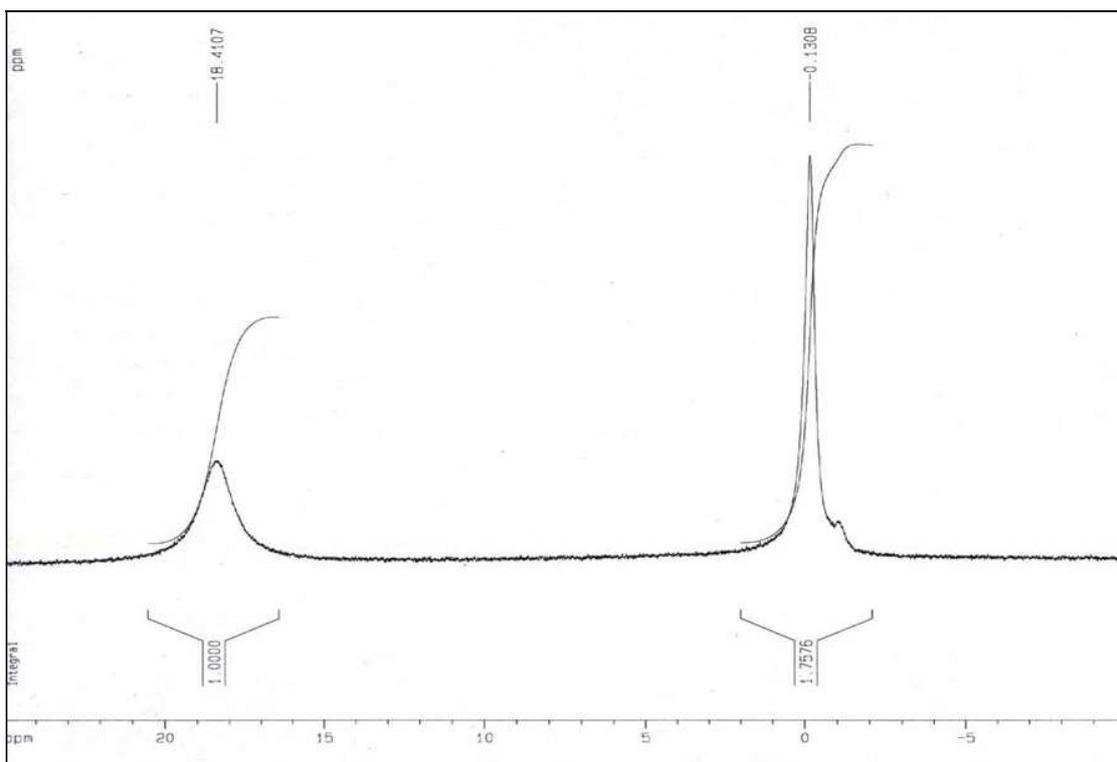
Espectro de BF₃•OEt₂ a 258 K



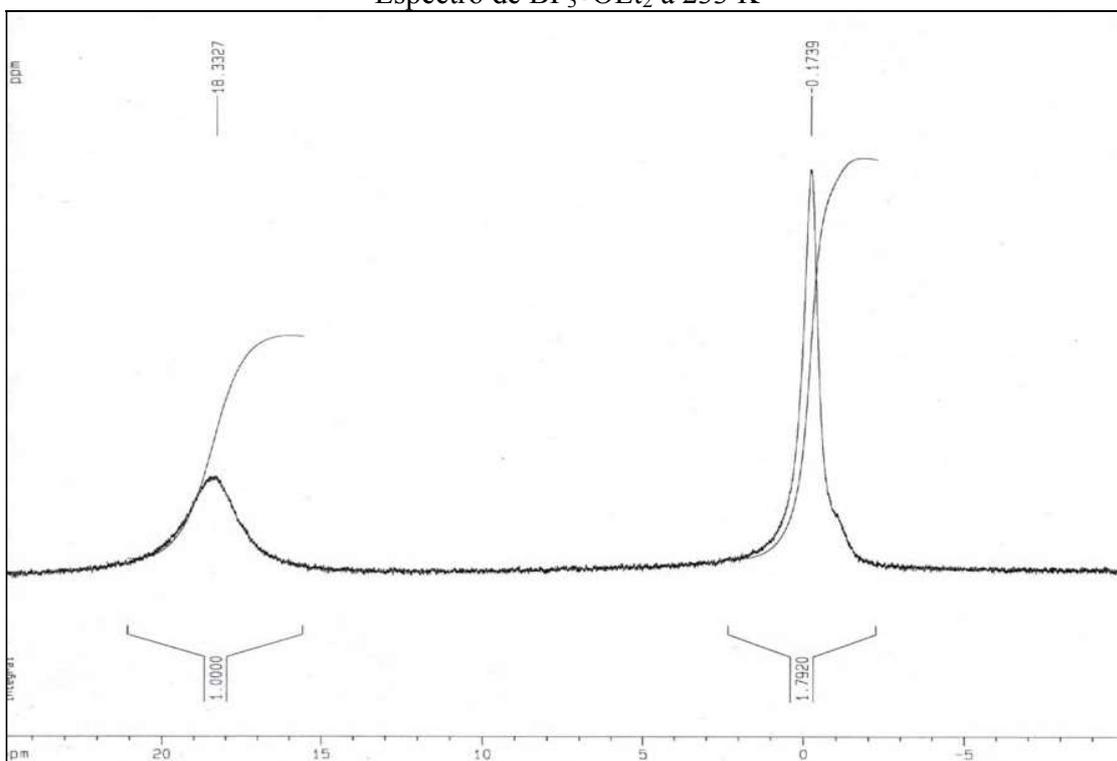
Espectro de BF₃•OEt₂ a 233 K



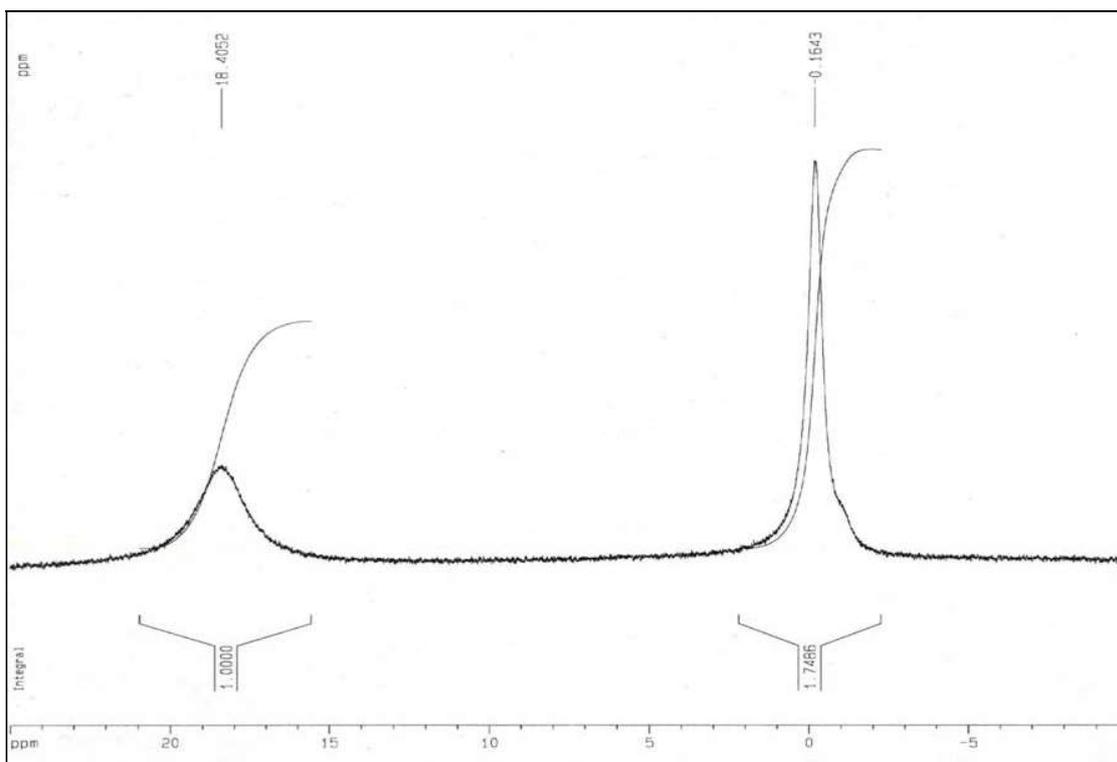
Espectro de BF₃•OEt₂ a 233 K



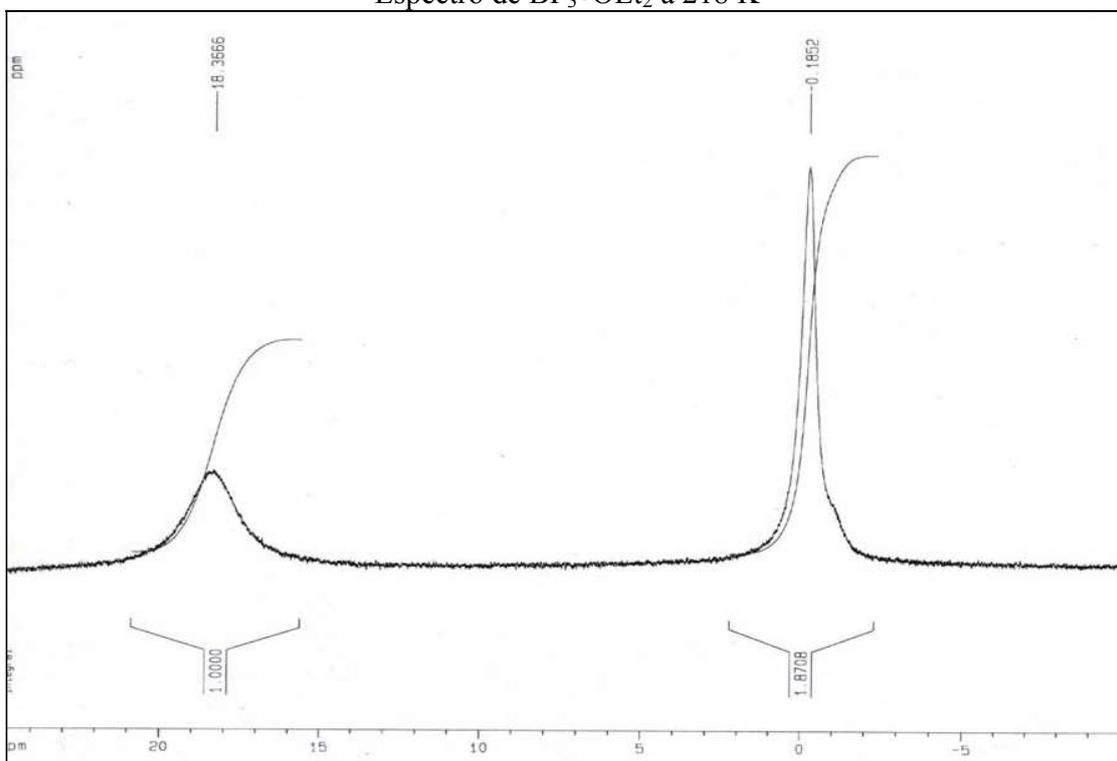
Espectro de BF₃•OEt₂ a 233 K



Espectro de BF₃•OEt₂ a 218 K

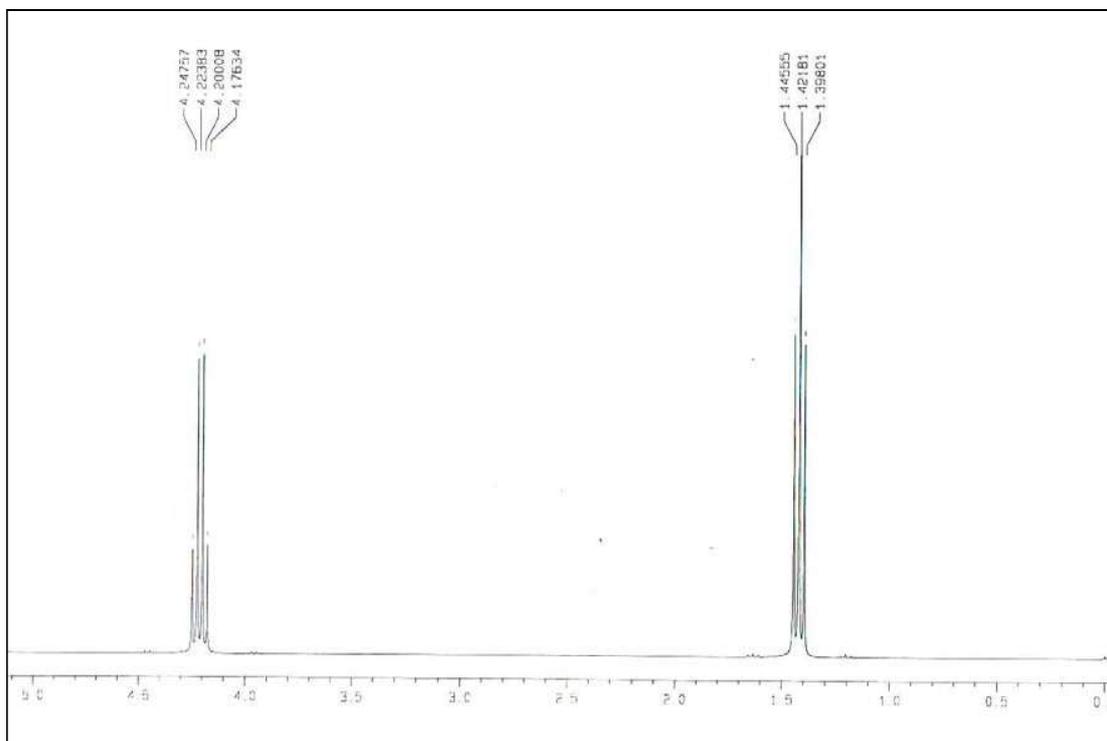


Espectro de BF₃•OEt₂ a 218 K

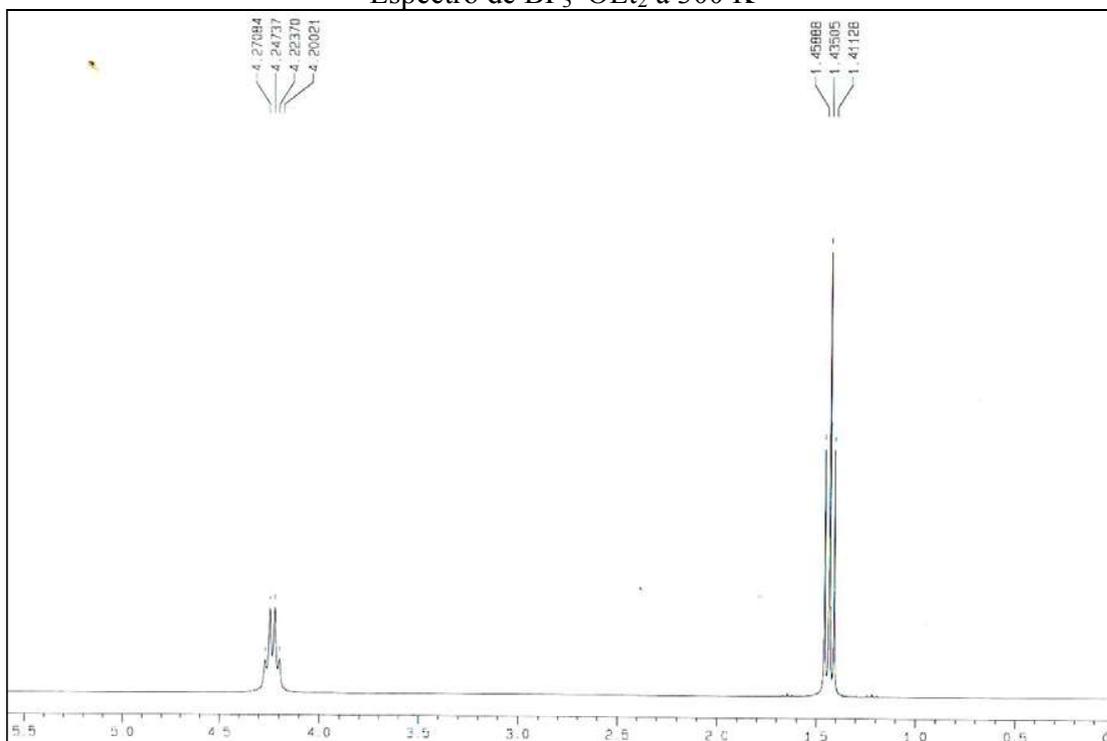


Espectro de BF₃•OEt₂ a 218 K

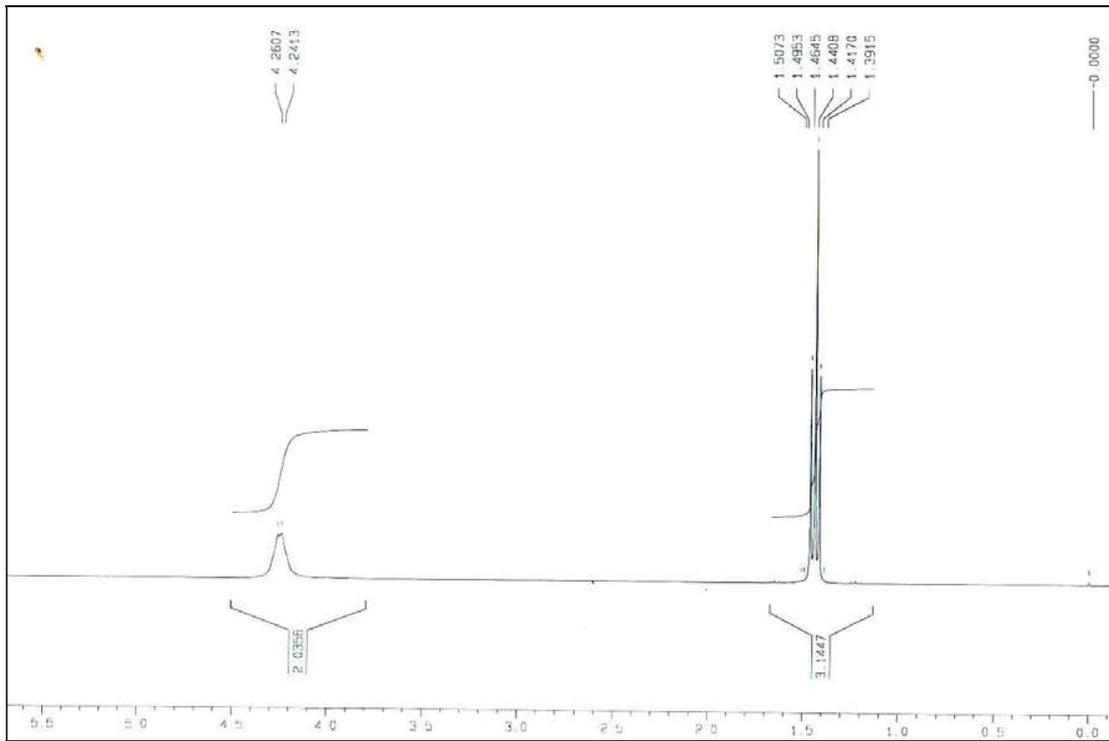
III Espectros de RMN de ^1H a distintas temperaturas



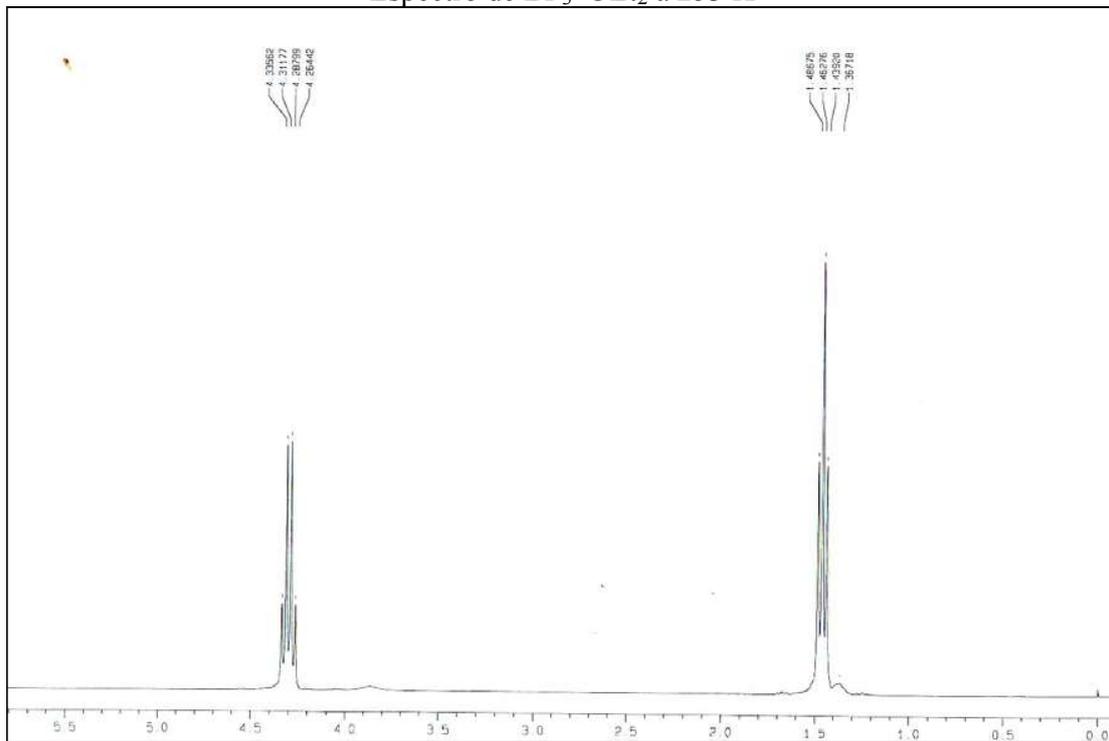
Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 300 K



Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 263 K

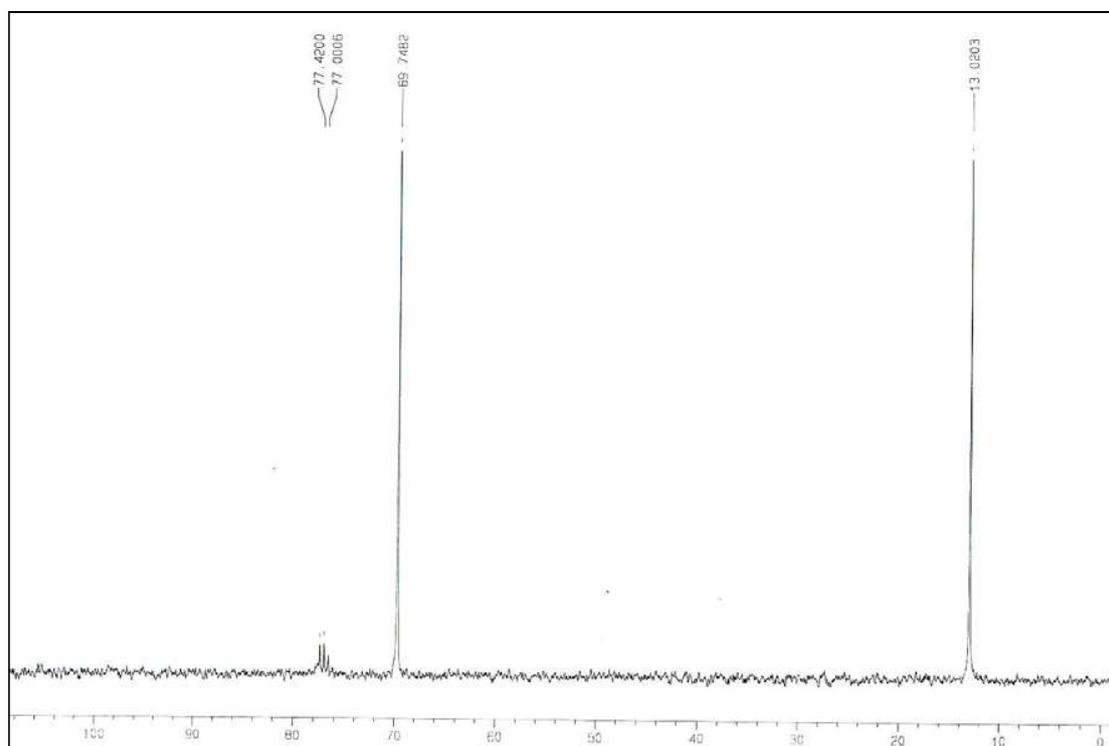


Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 253 K

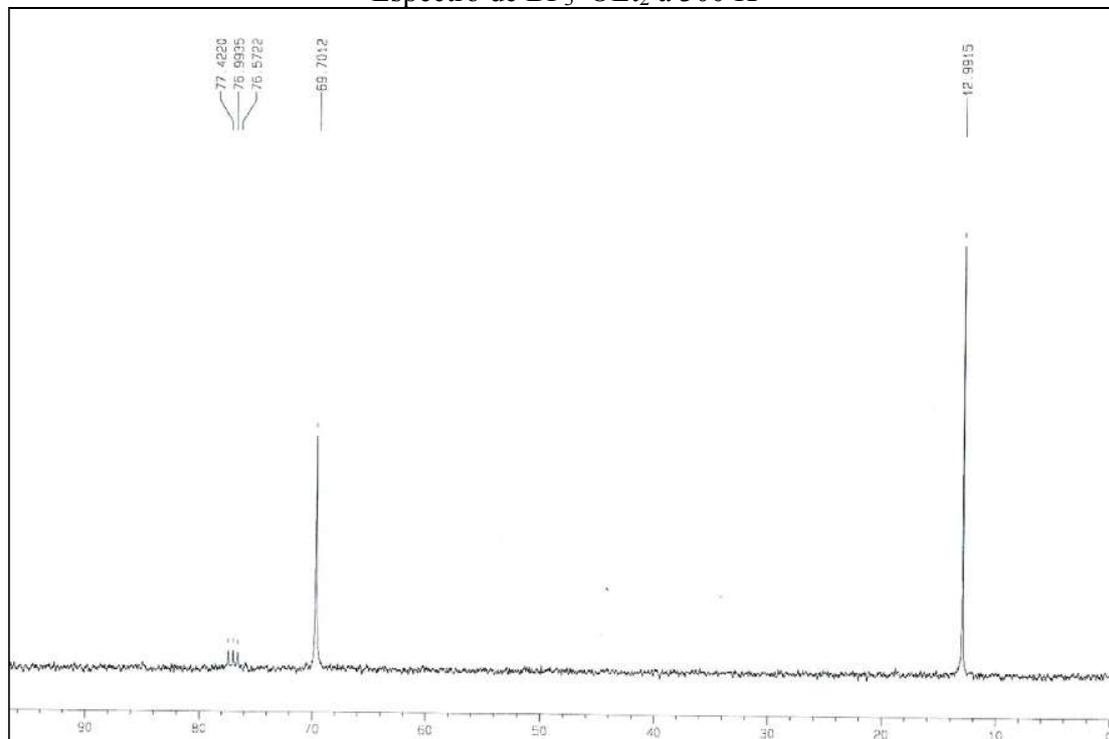


Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 223 K

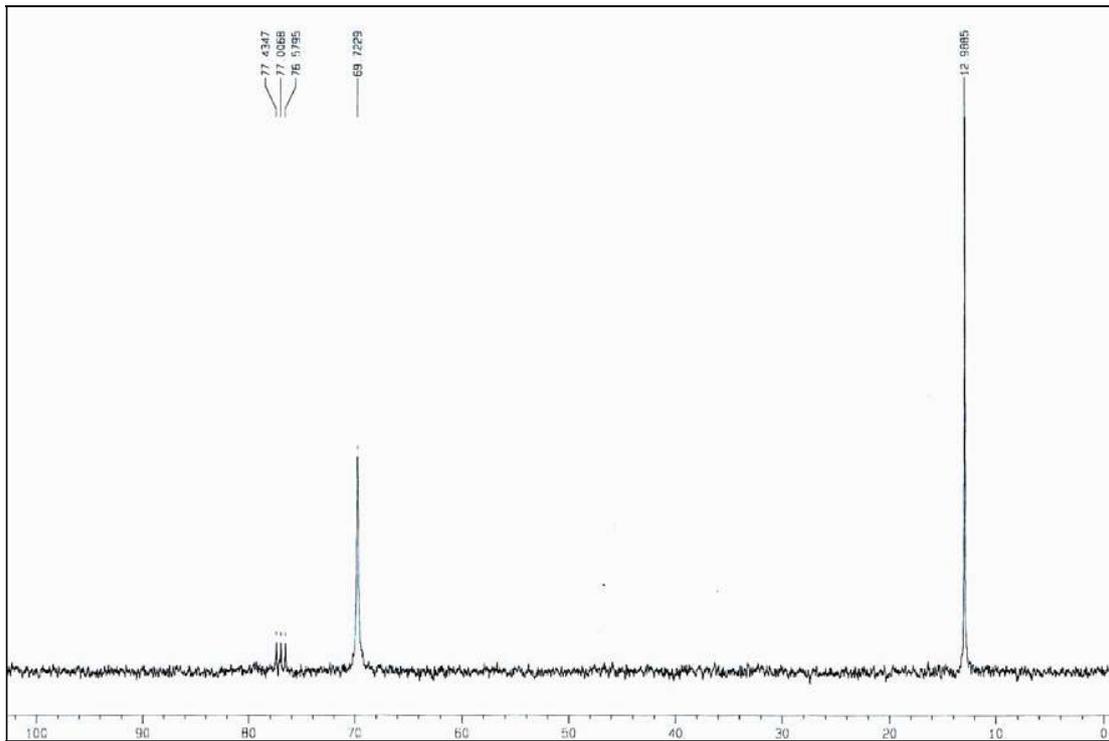
IV Espectro de RMN de ^{13}C a distintas temperaturas



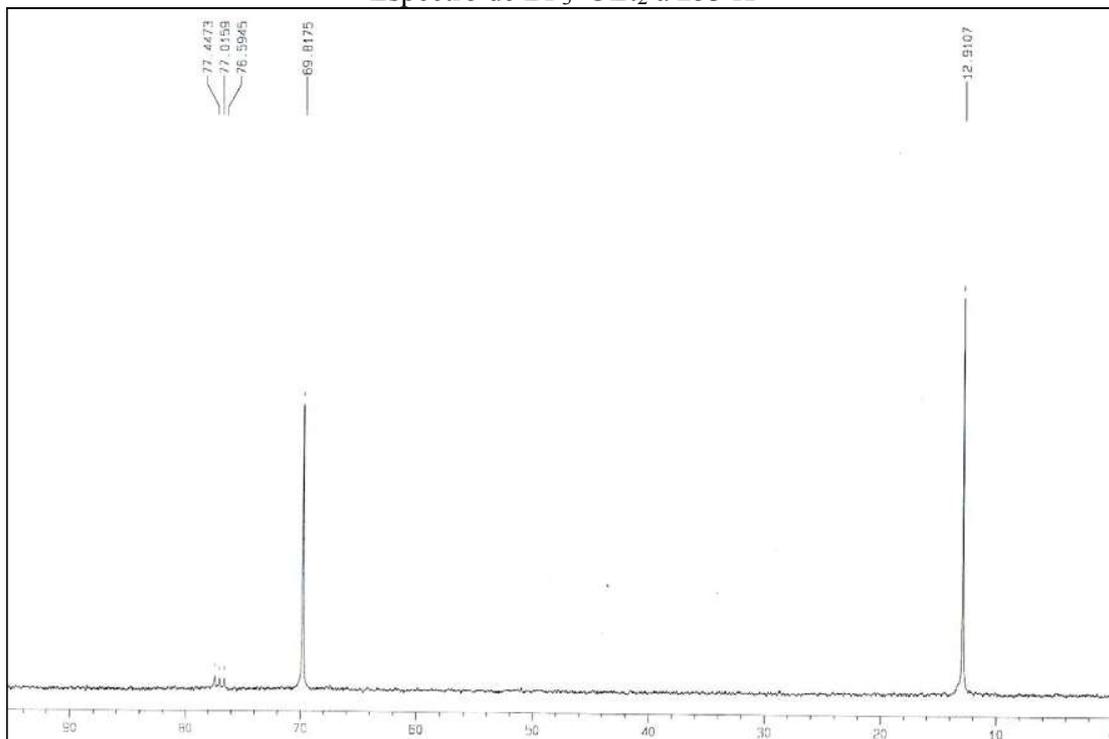
Espectro de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a 300 K



Espectro de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ a 263 K



Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 253 K



Espectro de $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ a 223 K