

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIOS ESPECTROSCOPICOS SOBRE ALGUNOS
QUELATOS DEL ION URANIO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE :
MAESTRO EN QUIMICA
PRESENTA EL PROFESOR
GERMAN MENA RIOS

UNIVERSIDAD DE CHILE,
MEXICO, 1971



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Esta tesis se desarrolló en la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. JACOBO GOMEZ LARA, investigador del Instituto de Química, a quien agradezco muy sinceramente el profundo interés y dedicación mostrados en el desarrollo de este trabajo.

Mis agradecimientos muy sinceros para el Dr. José F. Herrán,
Director de la Facultad de Química, y del Dr. Francisco
Javier Garfias, Jefe de la División de Estudios Superiores, por
todas las atenciones recibidas durante la realización de mis
estudios.

Para mi esposa Sylvia y mi hijo Germán. Vean reflejado en este trabajo parte de ese amor tan grande que siempre me han brindado.

CONTENIDO

- I.- INTRODUCCION
- II.- PARTE TEORICA
 - 2.1.- La estructura del grupo uranilo
 - 2.2.- El enlace metal oxígeno y su análisis a través de la espectroscopía en el infrarrojo
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSION
 - 4.1.- Los valores obtenidos mediante resonancia magnética nuclear
 - 4.2.- La espectroscopía en el infrarrojo y Raman
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFIA

INTRODUCCION

Desde hace tiempo se ha venido desarrollando el estudio de sales y complejos del ion uranilo para establecer claramente la naturaleza de las uniones uranio-oxígeno en dicho oxocación. Asimismo, la geometría del agrupamiento ha sido objeto de amplios estudios espectroscópicos y de difracción. Por otro lado, la comparación de los derivados de un mismo tipo, en ocasiones ha llevado a resultados que no han podido ser generalizados.

En este trabajo se ha tratado de encontrar una correlación mejor fundamentada entre las características de un grupo de β -dicetonas y otros compuestos similares, todos ellos agentes quelatantes bidentados, por un lado y la naturaleza de la unión y la geometría del ion uranilo por otro lado. A pesar de que la mayoría de los compuestos estudiados ya se encuentran reportados no se han correlacionado los resultados entre sí. Además, se describe aquí por primera vez un nuevo derivado así como algunos de los espectros en el infrarrojo, algunos espectros Raman y algunos espectros de Resonancia magnético-nuclear.

Se considera de primordial importancia la realización y divulgación de trabajos, que además de recolectar y correlacionar datos aislados sobre un tema específico, contribuyen también agregando nue -

vos compuestos y nuevas técnicas al estudio puramente bibliográfico, sobre todo cuando el resultado final da lugar a una tesis en idioma español.

Finalmente, al establecerse la cooperación entre dos países en el campo de la investigación, especialmente en aquellos campos poco desarrollados, se obtienen resultados más satisfactorios, se evita la duplicidad y se emplean mejor los recursos económicos.

II.- PARTE TEORICA

2.1.- LA ESTRUCTURA DEL GRUPO URANILO

El problema de deducir si el ion uranilo se dispone según un modelo lineal o angular (fig. 1); puede discutirse a la luz de los antecedentes proporcionados por la espectroscopía Raman e infrarroja. En un estudio clásico, Conn y Wu¹ tratan de resolver este problema; para lo cual se basan en los modelos de la fig. 1 y los valores de las Tablas I y II.

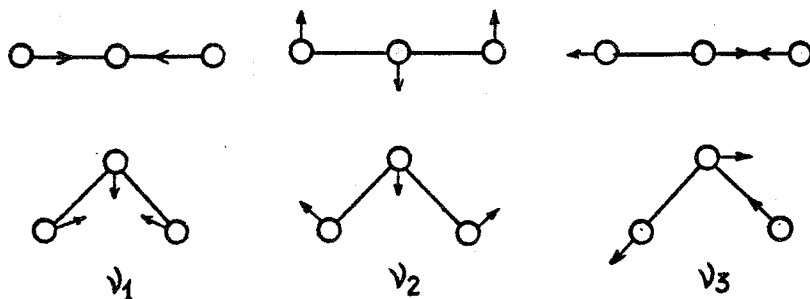


Figura 1

Este diagrama (fig. 1) proporciona los dos posibles modelos, juntamente con las asignaciones de las frecuencias correspondientes; en tanto que en la Tabla I se asignan los valores numéricos de estas frecuencias y el comportamiento que, tanto frente al infrarrojo como el Raman tendrán ambos modelos, según un análisis teórico pri-

mero y a continuación los valores obtenidos experimentalmente (tabla II).

Tabla I

	Comportamiento del modelo lineal		Comportamiento del modelo angular	
	I.R.	Raman	I.R.	Raman
ν_1 (860 cm^{-1})	Inactivo	Activo	Activo	Activo
ν_2 (210 cm^{-1})	Activo	Inactivo	Activo	Activo
ν_3 (930 cm^{-1})	Activo	Inactivo	Activo	Activo

Tabla II	860 cm^{-1}	210 cm^{-1}	930 cm^{-1}
Raman	Fuerte	Medianamente fuerte	No se encuentra
I.R.	Débil	No se observa	Muy fuerte

La frecuencia ν_1 (800-900 cm^{-1}) corresponde al alargamiento y acortamiento simétrico de la molécula. La ν_3 (850-1000 cm^{-1}) tiene que ver con el acortamiento y estiramiento de tipo asimétrico; en tanto que la ν_2 (200 cm^{-1}) corresponde a la frecuencia de doblamiento de dicha molécula.

Si se considera que el grupo UO_2^{2+} es lineal, puede verse, de acuerdo con el diagrama, que únicamente una frecuencia ν_1 (860 cm^{-1})

debería aparecer en el espectro Raman. Se han encontrado dos líneas a 860 cm^{-1} y 210 cm^{-1} . Además, un modelo lineal no da absorción en el infrarrojo correspondiente a la frecuencia $\nu_1(860\text{ cm}^{-1})$ ya que es inactiva en el infrarrojo. La presencia de las dos líneas Raman y la aparición de una banda en el infrarrojo correspondiente a $\nu_1(860\text{ cm}^{-1})$ son ambas contrarias a las reglas de selección que gobiernan las moléculas lineales simétricas y de este modo el modelo lineal es inadecuado.

Si se supone que el grupo UO_2^{2+} es angular, las frecuencias fundamentales deberán aparecer tanto en infrarrojo como en Raman. La frecuencia ν_3 , la cual se ha identificado a 930 cm^{-1} , no se ha observado en el espectro Raman y en realidad podría esperarse que fuese débil; de modo que esta discrepancia no debe ser tomada como significativa. El acuerdo en el infrarrojo para las bandas en 860 cm^{-1} y 930 cm^{-1} es completo. Por estas razones las evidencias apoyan un modelo de tipo angular.

A través del examen de una veintena de sales de uranilo en polvo, M.M. J. Lecomte y R. Freymann² han confirmado los resultados de Conn y Wu¹, que señalan la presencia de bandas cercanas a 850 y

920 cm^{-1} , características del grupo UO_2^{2+} . Además, han sugerido la posibilidad de aplicación de tales valores a la búsqueda de grupos UO_2 en una molécula.

Satyanarayana³ concuerda con Conn y Wu; pero a diferencia de estos, la línea simple a 210 cm^{-1} que aparece en el espectro de Raman se resuelve en un doblete de líneas muy cercanas. Además, la intensa línea a 865 cm^{-1} está acompañada por otra débil cuya frecuencia de desplazamiento se estima como 853 cm^{-1} .

Si el enlace entre los iones UO_2^{2+} y Cl^- en el cloruro de uranilo es electrovalente no deben aparecer líneas Raman y todas las frecuencias observadas deben atribuirse al grupo uranilo. La presencia de componentes adicionales para ν_1 y ν_2 sugiere que la disociación de la sal puede ser incompleta.

El hecho que el ion UO_2^{2+} dé tres líneas Raman principales, es indicativo de una estructura de tipo angular como la de H_2O , SO_2 o H_2S .

Por otra parte, los datos cristalográficos de rayos X indican que en sales de uranilo sólidas y uranatos metálicos⁴, el ion UO_2^{2+}

es lineal.

El análisis de los resultados anteriores sugiere que el ion UO_2^{2+} en solución es angular, conclusión que es avalada por las medidas aportadas por el espectro infrarrojo, en el cual la frecuencia ν_1 , prohibida en un modelo lineal, siempre ha sido observada. Tanto Crandall⁵ como Satyanarayana estiman que el ion podría ser lineal en solución y que la aparición de frecuencias prohibidas en el espectro podría deberse a fuerzas localizadas. Algo muy similar a lo que ocurriría si se reemplazara una de las seis moléculas de agua, que rodean la estructura cristalina de UO_2F_2 , por un anión complejo. Este anión polariza el enlace $\text{U}=\text{O}$ en diferentes extensiones dando origen a un campo asimétrico, el cual, a su vez, provoca cambios en la polarizabilidad del ion UO_2^{2+} durante las vibraciones asimétricas y de doblamiento, siendo estas últimas las más sensibles al efecto. Las frecuencias ν_2 y ν_3 son, por esta razón, observadas en el espectro Raman, siendo la frecuencia de doblamiento la más intensa y a la vez doblemente degenerada.

Con el objeto de verificar la hipótesis anterior, Sutton⁶ realizó mediciones con ayuda de la espectroscopía Raman de (a) cloruro de

uranilo saturado; (b) cloruro de uranilo saturado con ácido clorhídrico; (c) cloruro de uranilo saturado con cloruro de calcio; (d) cloruro de uranilo saturado con UO_3 , y (e) nitrato de uranilo saturado.

Debido a la baja dispersión del instrumento, no pudo Sutton resolver la frecuencia ν_2 a partir de la línea de excitación, aunque su presencia es evidente en todos los espectros. En lo que respecta a la frecuencia ν_3 su aparición es bastante notoria, aumentando su intensidad en el orden: (b), (c), (e), (d), esto es, en el orden de aumento de iones complejos.

En general, los resultados están de acuerdo con el concepto de un ion lineal distorsionado por campos locales fuertes.

L. Sacconi, G. Carotti, y P. Paoletti⁷ con el objeto de obtener mayor información acerca de la estereoquímica del grupo uranilo y su poder de coordinación, investigaron el espectro infrarrojo de complejos de uranilo con acetilacetona, benzoilacetona y dibenzoilmetano, cristalizados con moléculas de agua, amoníaco o piridina, además de sus estados anhidros.

El examen de los complejos, conteniendo agua, amoníaco o piridina de cristalización, muestran una banda muy intensa alrededor de 910 cm^{-1} cuyas posiciones son las siguientes: en los complejos de acetilacetona se encuentran entre 925 y 910 cm^{-1} , en los de benzoilacetona alrededor de 910 cm^{-1} y en los de dibenzoilmetano entre 913 y 900 cm^{-1} . Esta vibración puede atribuirse a ν_3 . En los complejos de acetilacetona se presenta una segunda banda, de baja intensidad, en la región comprendida entre 830 - 828 cm^{-1} . Si se le compara con los espectros de los compuestos de $\text{UO}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se ve que en estos últimos, además de la banda ν_3 , se observa otra de muy baja intensidad a 864 y 836 cm^{-1} respectivamente, la cual es atribuída a la vibración ν_1 del grupo uranilo.

Debido a la complejidad de los espectros de uranilo de benzoilacetona y dibenzoilmetano y a la presencia de absorciones máximas de los ligandos en la región comprendida entre 860 - 830 cm^{-1} , no es posible establecer la presencia de la banda ν_1 .

Los complejos anhidros de benzoilacetona y dibenzoilmetano muestran dos bandas cada uno: a 915 y 887 cm^{-1} y 920 y 886 cm^{-1} respectivamente.

El análisis de los espectros en el infrarrojo de dos muestras de este último, las cuales fueron obtenidas por doble recristalización del hidrato a partir de benceno y ligroína una de ellas, y por deshidratación bajo vacío del producto hidratado la otra, muestran ser prácticamente iguales.

Estas dos bandas pueden atribuirse a las frecuencias vibracionales ν_3 y ν_1 . Debe destacarse, no obstante, que: (a) la separación entre las dos frecuencias, 28 y 34 cm^{-1} respectivamente para los complejos de benzoiacetona y dibenzoilmetano, es aproximadamente la mitad del valor teórico de 70 cm^{-1} ; (b) la teoría predice que la intensidad de ν_3 debe ser mucho mayor que la de ν_1 ; en tanto que en estos compuestos se encuentra que ambas bandas son prácticamente de igual intensidad. Una explicación de este hecho puede encontrarse en la modificación que experimenta el campo cristalino en los complejos anhidros. En estos compuestos, en realidad, el medio ambiente del grupo UO_2^{2+} es un tanto diferente y es probable que en ausencia de moléculas de agua, amoníaco o piridina en el cristal, los grupos aromáticos de los ligandos estén más cercanos al grupo uranilo. Por esta razón, es concebible que la interacción de

estos grupos orgánicos con el grupo uranilo pueda cambiar la configuración o influenciar la polarizabilidad del UO_2 , alterando las posiciones y las intensidades relativas de los máximos de absorción los cuales se desplazan a más altas frecuencias, 887 y 886 cm^{-1} respectivamente. Un cambio similar se observa en el espectro de sulfato de uranilo trihidratado cuando se le somete a la deshidratación.

Sobre la base de estos resultados ninguna conclusión definitiva puede postularse acerca de la forma del grupo uranilo en los complejos ya señalados. Estos resultados, probablemente, pueden considerarse como concordantes con el concepto de un grupo uranilo casi lineal distorsionado por un campo localizado fuerte, principalmente en el caso de los complejos anhidros. No obstante, en este último caso no puede excluirse la presencia de una forma angular para el radical uranilo. Incluso se ha sugerido una explicación alternativa para los cambios que ocurren cerca de 11μ al deshidratar los complejos hidratados de dibenzoilmetano, benzoilacetona y sulfato de uranilo. Se piensa que la remoción de una molécula

de agua coordinada podría permitir a un átomo de oxígeno, de un grupo uranilo, coordinarse a un átomo de uranio de otro grupo uranilo, como en la Fig. 2. Esto, sin lugar a dudas, altera las frecuencias de UO_2 y las intensidades de enlace, en tanto que retendría la estructura lineal o no lineal del grupo.

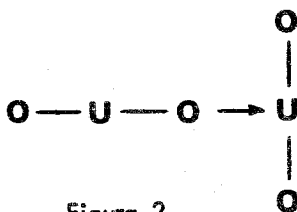


Figura 2

2.2.- EL ENLACE METAL OXIGENO Y SU ANALISIS A TRAVES DE LA ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

En todos los estudios de espectroscopía infrarroja relativos al cambio del metal en compuestos quelatados con β dicetonas⁸, acetil - acetona-etilendiamino y compuestos relacionados⁹ y ácido oxálico¹⁰, se señala al desplazamiento de la banda de carbonilo como un efecto de dicho cambio. La asignación de la vibración $\text{C}=\text{O}$ fue llevada a cabo empíricamente. Debe señalarse que es casi imposible asignar bandas, entre 1600 y 1400 cm^{-1} , en compuestos quelatados metálicos de β dicetonas ya que los órdenes de unión de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ son similares y ambos absorben en la misma

región y sus posiciones relativas son sensitivas al cambio del metal. Las frecuencias vibracionales de acetilacetatos de Co(III), Cr(III), Fe(III) y Al(III) junto con las de Cu(II), para el cual ya se habían hecho las asignaciones teóricas mediante la teoría perturbacional, son analizadas por Nakamoto y colaboradores¹¹. De acuerdo con dichos estudios, las bandas entre 700 y 400 cm^{-1} y 1600-1400 cm^{-1} son sensitivas a la naturaleza del metal. Los resultados de los cálculos teóricos muestran evidentemente que ν_4 y ν_{12} varían de acuerdo a la naturaleza del metal y que se desplazan a más altas frecuencias a medida que la constante de fuerza del enlace M-O aumenta (Tabla IV).

Tabla III

Masa, distancia de enlace y constantes de fuerza de acetil-acetatos de metales trivalentes.

Metal	Peso atóm.	Distancia M-O (A°)	Constantes de fuerza (10^5 dinas/cm)	
			K(M-O)	K(C=O)
Co(III)	58.94	1.95	2.40	6.70
Cr(III)	52.01	1.95	2.30	6.70
Fe(III)	55.85	1.95	1.65	6.70
Al(III)	26.98	1.90	2.60	6.80
Cu(II)	63.54	1.95	2.20	6.90

Además, la más alta frecuencia en la región entre 1600-1400 cm^{-1} es asignada a la vibración longitudinal ν_8 (aproximadamente 75% de vibración longitudinal de C=C más 25% de otros modos vibratorios longitudinales de C=O). La segunda se asigna a ν_1 (aproximadamente 75% de vibración longitudinal de C=O más 25% de vibración longitudinal de C=C) y es más sensible a un cambio del metal que la vibración ν_8 . En la tabla IV, las constantes de fuerza de enlace de M-O para los complejos de CO(III) y Cr(III) son mayores que la correspondiente al complejo de Cu(II); en tanto que con las K(C=O) ocurre totalmente al revés. Este resultado deja ver que en los primeros complejos, los órdenes de unión del enlace M-O son relativamente altos, y los de enlace C=O bastante bajos.

El hecho de que la más alta frecuencia (ν_8) es la correspondiente a la vibración longitudinal C=C y no a la ν_1 (C=O) es difícil predecirlo sobre bases empíricas. Sin embargo, esto resulta teóricamente razonable porque:

- 1) los órdenes de unión del enlace C=O están considerablemente disminuídos en el anillo quelatado y,
- 2) el acoplamiento entre dos modos vibratoriales relativamente aislados, como lo son las de los enlaces C=O, es débil; en tanto que

el de los dos enlaces $C=C$ es relativamente fuerte.

La búsqueda de una relación entre el espectro infrarrojo y la estabilidad de complejos metálicos ha sido un problema de considerable interés. Bellamy y Branch¹² han demostrado que existe una relación lineal entre la frecuencia vibracional longitudinal del carbonilo y las constantes de estabilidad para una serie de salicilaldehidos metálicos, aunque, esta relación parece no cumplirse cuando se utiliza acetilacetatos metálicos. Por su parte, Holtzclaw y Collman¹³ y West y Riley¹⁴ postulan que el orden de las frecuencias vibracionales longitudinales del carbonilo corresponde al de las estabilidades, si la frecuencia más alta cercana a 1600 cm^{-1} (ν_g) es seleccionada como la banda de vibración longitudinal $C \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}} O$, sin embargo los cálculos indican que la vibración longitudinal es la correspondiente al enlace $C \overset{\cdot\cdot\cdot}{\text{---}} C$.

El orden de las frecuencias de ν_g para una serie de acetilacetatos divalentes¹² es: $Pd < Cu < Zn < Ni < Co$, y el de sus constantes de estabilidad obtenidas a través de titulación potenciométrica:

	Pd	>>	Cu	>	Ni	>	Co	>	Zn
$\log K_1 K_2$	27.1		14.93		10.38		9.51		8.81

De este modo, con excepción del Zn, la frecuencia ν_B decrece a medida que la constante de estabilidad aumenta. En general, sin embargo, el espectro en la región de los carbonilos es más complicado que aquel de las zonas de más baja frecuencia en donde aparece la vibración longitudinal (ν_B). Con estos antecedentes, parece razonable comparar la frecuencia vibracional del enlace M-O o su constante de fuerza con la constante de estabilidad de un compuesto dado. En una serie de acetilacetonatos de metales trivalentes (Tabla IV) se comparan los valores de las frecuencias de vibración longitudinal de M-O con las constantes de fuerza correspondientes.

Tabla IV

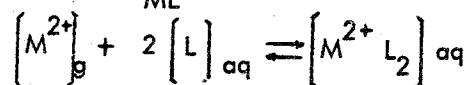
ν_B cm ⁻¹	Al	>	Co	>	Cr	>	Fe
	490		466		459		434
K(M-O) (10 ⁵ din/cm)	2.60		2.40		2.30		1.65

El mismo orden se obtiene para los complejos de oxalato de estos mismos metales. Para una serie de acetilacetonatos de metales divalentes

Tabla V

ν_B cm ⁻¹	Pd	>	Cu	>	Ni	>	Zn ≈	Co
	464		455		452		422	422
K(M-O) (10 ⁵ din/cm)	2.65		2.20		2.05		1.50	1.50

De este modo, el orden de la frecuencia ν_B o la constante de fuerza de M-O es el mismo que el de las constantes de estabilidad previamente vistos. Ya que la magnitud de los desplazamientos de las frecuencias, no concuerdan con las diferencias de las constantes de estabilidad, obviamente no hay un acuerdo cuantitativo. Puede, sin embargo, obtenerse una relación de este tipo entre el espectro y algún factor termodinámico, si la constante de fuerza de M-O se compara con la entalpía ΔH_{ML} de la reacción:



La constante de fuerza de la vibración longitudinal de M-O es considerada como la única medida espectroscópica para este propósito, ya que no es función de la masa ni la distancia de enlace, como lo es la frecuencia. El calor de reacción para la formación del enlace M-O a partir del ion metálico libre y el anión, actuando como ligando libre, es la mejor cantidad con la cual comparar la constante de fuerza de la vibración longitudinal de M-O (Tabla VI).

<u>Tabla VI</u>	Co	≈	Zn	<<	Cu	≈	Ni
ΔH_{ML} (Kcal/mol)	45.5		48.3		66.7		68.7
$K(M-O)(10^5 \text{ dinas/cm})$	1.50		1.50		2.05		2.20

Es bien conocido¹⁵ que algunos acetilacetatos metálicos forman compuestos de adición con agua, piridina y otras bases débiles. El enlace en este tipo de compuestos puede producirse entre el átomo básico de la molécula donadora y el ion metálico central. Si la coordinación ocurre, como se insinúa anteriormente, debe esperarse desplazamientos notorios en las frecuencias de las bandas de vibración longitudinal del enlace M-O (ν_B).

Los resultados proporcionados por los cálculos del método perturbacional enlistados en la Tabla VII indican que la formación del aducto de piridina provoca un decrecimiento no sólo en la constante de fuerza de Ni-O; sino también en las de C=O y C=C.

Tabla VII Masa, Longitud del Enlace y Constante de Fuerza

Compuesto	Masa del metal (peso atómico)	M-O distancia (A)	Constante de fuerza (10^5 dina/cm)		
			K (C=O)	K (C=C)	K (M-O)
Ni(acac) ₂	58.69	2.05	7.65	5.35	2.05
Ni(acac) ₂ (piridina) ₂	58.69	2.05	7.50	5.27	1.78
VO(acac) ₂	50.95	1.95	6.94	5.16	2.88
VO(acac) ₂ piridina	50.95	1.95	6.95	5.16	2.37
UO ₂ (acac) ₂	238.07	2.30	6.78	5.46	1.65
UO ₂ (acac) ₂ H ₂ O	238.07	2.30	6.78	5.42	1.48
UO ₂ (acac) ₂ piridina	238.07	2.30	6.76	5.59	1.62

El cambio más notable se observa en la constante de fuerza de la vibración longitudinal de Ni-O, la cual disminuye en 0.27×10^5 dinas/cm. Este cambio tan marcado proporciona una buena evidencia del enlace de coordinación directo entre el metal y el átomo de nitrógeno en la piridina. Es posible que en el compuesto de adición el metal tenga una configuración octaédrica con las dos moléculas de piridina en posición trans.

La comparación del espectro infrarrojo de bisacetilacetato de oxovanadio (IV) con el de sus respectivos compuestos de adición con piridina y metilamina, así como con el de bisacetilacetato de Cu(II), muestra que la banda intensa en 995 cm^{-1} , del complejo de acetilacetato de vanadilo, se debe a la vibración longitudinal de V=O en el grupo oxo. Por su parte, la frecuencia de vibración longitudinal del enlace coordinado V-O se encuentra a 480 cm^{-1} . La banda de vibración longitudinal de V=O a 995 cm^{-1} en el acetilacetato simple es desplazada a 964 cm^{-1} en el compuesto de adición con piridina. Ya que a la banda de 964 cm^{-1} le corresponde una constante de fuerza de 8.49×10^5 dinas/cm y, a su

vez, se estima la de 995 cm^{-1} en 9.04×10^5 dinas/cm; es evidente que la adición de una molécula de piridina en el enlace $\text{V}=\text{O}$ trae consigo una disminución de la constante de fuerza en 0.55×10^5 dinas/cm. Un fenómeno similar se observa con la frecuencia de la vibración longitudinal de $\text{V}-\text{O}$ cuando se comparan los valores de acetilacetato de vanadilo (480 cm^{-1}) con la de sus correspondientes compuestos de adición, p. ej. con piridina (463 cm^{-1}). Este cambio corresponde a una disminución de la constante de fuerza de 0.51×10^5 dinas/cm. Este marcado decrecimiento sugiere en forma definitiva la formación de un enlace fuerte entre el átomo central y el nitrógeno como donador. Es factible que un cambio en la configuración electrónica del átomo de vanadio, de las formas híbridas piramidal tetragonal (dsp^3) a la octaédrica (d^2sp^3), sea responsable de tan marcado cambio.

Un estudio similar en complejos de adición de acetilacetatos de uranilo con bases débiles permite asignar la banda de 915 cm^{-1} a la frecuencia de vibración longitudinal asimétrica de UO_2 . Tal asignación está avalada por el hecho de que complejos de uranilo de ben-

zoilacetona y dibenzoilmetano¹⁶ presentan una banda simple en 910 cm^{-1} . La banda de vibración longitudinal del enlace U-OR en el compuesto formado con acetilacetonato se encuentra en 433 cm^{-1} . Comyns y colaboradores¹⁷ han reportado que el acetnilacetonato de uranio es un dímero en soluciones bencénicas manteniéndose juntas las moléculas por coordinación de los átomos de oxígeno de la acetilacetona con los adyacentes de uranio. Si únicamente un átomo de oxígeno de cada molécula estuviese coordinado de esta manera, entonces los átomos de uranio tendrían un número de coordinación de 7, y si dos átomos de oxígeno de cada molécula se coordinaran este número sería 8. Fig. III.

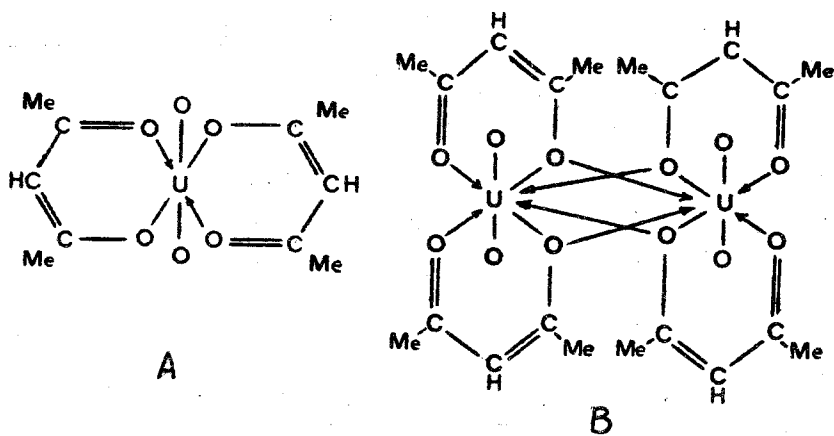


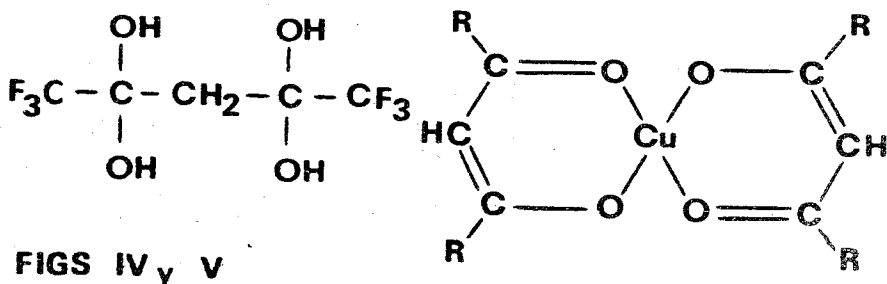
Figura III

Parece ser que la coordinación por moléculas de disolvente sea proba-

blemente más fácil estéricamente, que una coordinación del tipo B. Ambos procesos podrían, no obstante, desarrollarse al unísono. La involatilidad de acetilacetonato de uranio anhidro sugiere que las moléculas están polimerizadas, tanto en el cristal como en la solución bencénica. La causa del color rojo de una de las formas cristalinas del monohidrato de acetilacetonato de uranio no es, en verdad, usual. Esto se debe quizás a la configuración de los átomos que rodean los iones uranio o al número de coordinación de los átomos de uranio; los cuales pueden no ser los esperados. El ion uranio debe tener sustancialmente la misma estructura en todos los monohidratos ya que si los iones estuviesen formando un modelo angular, la frecuencia de vibración longitudinal simétrica debería aparecer en el espectro infrarrojo, y si cualquier otro átomo estuviese unido a través de los átomos de oxígeno del uranio; entonces la frecuencia de vibración longitudinal asimétrica debería desplazarse notoriamente. El pequeño decrecimiento en la frecuencia de vibración longitudinal asimétrica observada en el monohidrato rojizo puede deberse a un pequeño aumento de la longitud de los enlaces U-O.

Influencia de los sustituyentes en el espectro infrarrojo de algunos compuestos metálicos quelatados.

El análisis, mediante espectroscopía infrarroja, de acetilacetona y los correspondientes trifluoro y hexafluoro acetilacetona pone en evidencia una frecuencia vibracional longitudinal de O-H indicativa de una fuerte enolización de uno de los grupos carbonilo¹⁸. Es interesante destacar que la influencia de un grupo trifluorometilo provoca un desplazamiento de la banda de O-H desde 3550 cm^{-1} en acetilacetona hasta 3360 cm^{-1} . Esto está de acuerdo con el hecho de que el enol de la trifluoroacetilacetona es más ácido que el de la cetona misma. El posterior desplazamiento de la banda de O-H, en hexafluoroacetilacetona anhidra, hasta 3120 cm^{-1} es justamente lo esperado. En el dihidrato de hexafluoroacetilacetona hay cuatro grupos hidroxilos, como lo señala la fig. IV, lo cual da como resultado una banda ancha e intensa a 3330 cm^{-1} .



Una evidencia adicional de la asignación de las bandas de vibración longitudinal de O-H puede encontrarse en ausencia total de estas bandas en los espectros de los compuestos metálicos quelatados. Ya que todos los hidrógenos enólicos son reemplazados por iones metálicos (fig. V) es razonable pensar en la desaparición de tales bandas.

La frecuencia normal del grupo carbonilo en acetilacetona: 1708-1725 cm^{-1} es desplazada a 1775 o bien 1745 cm^{-1} en trifluoroacetilacetona, y a valores comprendidos entre 1790 y 1765 en hexafluoroacetilacetona. En el caso de los tres compuestos se presenta una banda, bastante fuerte y ancha, 70 o 90 cm^{-1} por debajo de la banda de los carbonilos libres, lo cual puede deberse al puente de hidrógeno del grupo carbonilo característico de la forma enólica de la β dicetona. (fig. VI).

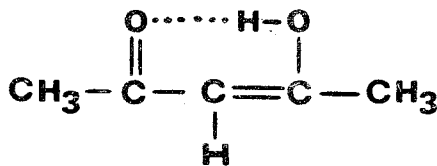


Figura VI

En el complejo formado entre cobre y acetilacetona, las bandas en 1582 y 1530 cm^{-1} se asignan a las vibraciones longitudinales del carbonilo quelatado y de $\text{C}=\text{C}$ respectivamente. De este modo, las absorciones del carbonilo quelatado de bisacetilacetato de $\text{Cu}(\text{II})$, bistrifluoroacetil-acetonato de $\text{Cu}(\text{II})$ y bishexafluoroacetilacetato de $\text{Cu}(\text{II})$ aparecen en 1582, 1615 y 1643 cm^{-1} respectivamente. Parece haber un incremento en las frecuencias de la banda de carbonilo a medida que la estabilidad del quelato metálico decrece. La banda en 1565 cm^{-1} , que presenta el bishexafluoroacetilacetato de $\text{Cu}(\text{II})$, se asigna, con reservas, a la vibración longitudinal de $\text{C}=\text{C}$.

Según Belford, Martell y Calvin¹⁹ los quelatos de uranilo de acetilacetona y sus derivados fluorados se caracterizan por la ausencia de bandas de absorción debidas a carbonilos normales, como las que se encuentran en los ligandos; además de la presencia de bandas de carbonilo metal quelatados a mucho más bajas frecuencias. Las bandas de absorción a 1580 y 1530 cm^{-1} se asignan a carbonilo quelatado y vibración longitudinal de $\text{C}=\text{C}$ respectivamente, de

acuerdo con similares asignaciones hechas en el correspondiente quelato de Cu(II), y las llevadas a cabo por Lecompte y colaboradores^{20,21}. Al igual que en el quelato de Cu(II), hay un considerable aumento de la frecuencia vibracional del carbonilo a medida que la estabilidad del quelato decrece (p. ej., a medida que se aumenta la sustitución por fluor en la molécula); en tanto la frecuencia de vibración longitudinal de C=C experimenta un aumento muy leve.

En un estudio más reciente Nakamoto y colaboradores²² analizan los espectros infrarrojos de compuestos metálicos quelatados de hexafluoro y trifluoroacetilacetona, benzoilacetona y dibenzoilacetona con Cu(II) y Ni(II). El sustituyente CF_3 provoca desplazamientos muy marcados de las bandas de vibración longitudinal correspondientes a $\nu_g(\text{C}=\text{C})$ y $\nu_1(\text{C}=\text{O})$ hacia frecuencias más altas.

Con el objeto de confirmar las asignaciones de bandas hechas empíricamente, se recurre a cálculos perturbacionales, los que se aplican a los complejos de hexafluoroacetilacetonato de Cu(II) y

Ni(II). La concordancia entre los valores observados y calculados son satisfactorios para las bandas ν_8, ν_1, ν_3 y ν_5 y en menor grado para las otras bandas, ya que sus frecuencias son función de otras constantes de fuerza, como aquellas que involucran deformación de ángulos. Sin embargo, es evidente que la sustitución de un grupo metilo por trifluorometilo incrementa los valores de las constantes de fuerza de la vibración longitudinal de C=C (ν_8) y C=O (ν_1) y disminuye las correspondientes a C-R y M-O. Basándose en la teoría electrónica de los enlaces, se puede predecir que el efecto inductivo positivo del grupo CF_3 hará más fuertes los enlaces C=C y C=O y debilitará los enlaces M-O. El debilitamiento del enlace M-O debido a la presencia de CF_3 en la molécula, está de acuerdo con la baja constante de estabilidad de los derivados trifluorometilados.

En los complejos de benzoilacetona y dibenzoilmetano, puede verse que la sustitución de metilo por fenilo desplaza la frecuencia vibracional longitudinal de M-O (ν_8) de los complejos de Cu(II) y Ni(II) a frecuencias más altas. El desplazamiento de la frecuencia

vibracional longitudinal de $C=O$ (ν_1) es un tanto irregular. Este análisis realizado empíricamente, se confirma con los cálculos del método perturbacional, los cuales se llevaron a cabo con complejos de dibenzoilmetano de $Cu(II)$ y $Ni(II)$. Si se desprecia el efecto inductivo débil del anillo aromático, se puede concentrar la atención en la interacción mesomérica del grupo fenilo con el anillo semi-aromático quelatado, pudiéndose visualizar el desplazamiento resonante de los electrones π hacia el anillo quelatado mediante las formas resonantes A, B y C que aparecen en la fig. VII.

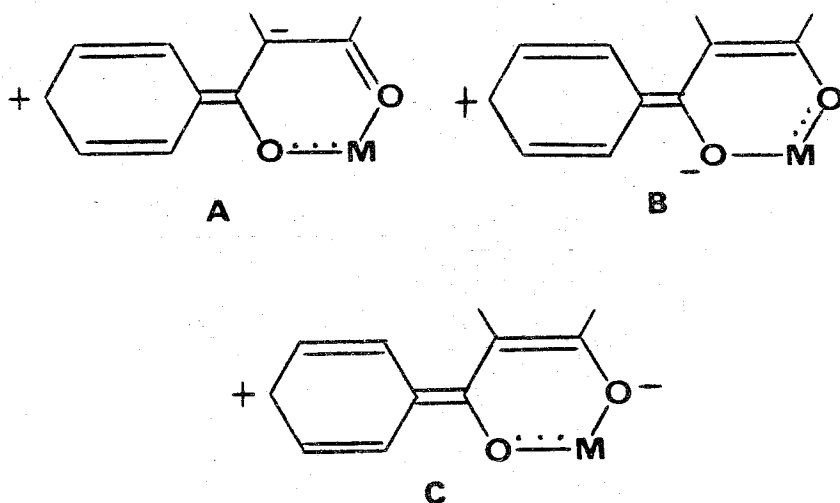


Figura VII

Estas estructuras indican que el efecto mesomérico del grupo fenilo provoca un aumento de la fuerza del enlace M-O, debido al incremento de carga negativa sobre los átomos de oxígeno. La sobreposición de ambos efectos debe aumentar la tendencia del enlace M-O a formar uniones de tipo π ; o sea incrementa la fuerza de los enlaces M-O y C-C más que el de C-O del anillo quelatado. Es interesante observar el efecto con iones metálicos que no forman enlaces π (p. ej., complejos de Ca y Mg). De este modo, puede esperarse un pequeño desplazamiento de las bandas de vibración longitudinal de M-O hacia frecuencias más altas (menor fuerza de enlace) ya que a estos iones metálicos no les es posible participar en los efectos de conjugación descritos anteriormente.

Holtzclaw y Collman²⁶ sugieren que el sustituyente fenilo debilita el enlace M-O ya que los enlaces vecinos C=O están debilitados por conjugación con el anillo fenilo. Como se ve, los trabajos de Nakamoto y colaboradores²³ conducen a resultados diferentes, los cuales están avalados por el aumento de la constante de estabilidad provocada por el sustituyente fenilo, así como, por los despla-

mientos de M-O observados con el infrarrojo y los cálculos proporcionados por la teoría perturbacional. Además, debe señalarse que las frecuencias de las vibraciones longitudinales de C=C (ν_8) y C=O (ν_9), asignadas por Nakamoto y colaboradores para los acetilacetatos metálicos, no concuerdan con las propuestas por los grupos que encabezan Belford¹⁸ y Lecompte^{20,21}.

III. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Los ligandos seleccionados para la obtención de los correspondientes complejos de uranilo (tabla VIII) son los siguientes:

- 1.- Acetil acetona, grado reactivo.
- 2.- Trifluoroacetilacetona, grado reactivo.
- 3.- Benzoilacetona, grado técnico.
- 4.- Dibenzoilmetano, grado reactivo.
- 5.- Salicilaldehído, grado reactivo.
- 6.- 2 Hidroxi 1 naftaldehído, grado reactivo.
- 7.- 3 Hidroxi 2 naftaldehído, grado reactivo.

Los complejos de uranilo formados se designaron con números romanos.

El reactivo (3) se preparó de acuerdo a la técnica sugerida por Claisen²⁴ y se recristalizó de una solución de metanol-agua; en tanto que el (7) lo fue, siguiendo la técnica sugerida por Khorana y Pandit²⁵.

3.2. Síntesis de los complejos de uranilo.

Se usaron varios procedimientos para obtener los compuestos metálicos quelatados:

a) El Acetilacetato de uranilo (I) y el trifluoroacetilacetato de uranilo (II) se prepararon según las técnicas sugeridas por Belford¹⁹ y colaboradores. La caracterización de I se hizo a través de la correspondencia con el respectivo espectro en el infrarrojo, de la zona comprendida entre 1500 y 700 cm^{-1} , de la referencia 16; en tanto que II, lo fue a través de la comparación con las bandas más características señaladas para este complejo por Belford y colaboradores¹⁹.

b) En la obtención de los compuestos III, IV, V y VI se utilizaron cantidades estequiométricas de ligando y acetato de uranilo disueltas en etanol absoluto, de preferencia tibio, luego se concentró la solución y se dejó enfriar hasta cristalización. Este método general tuvo algunas variantes en el caso de los compuestos que se indican:

A medida que la solución de IV se iba concentrando iba apareciendo un precipitado rojo anaranjado, por lo tanto no hubo necesidad de enfriar. Su caracterización se hizo a través de la comparación con el respectivo espectro en el infrarrojo, de la zona comprendida entre 1500 y 700 cm^{-1} , de la referencia 16.

En el caso del compuesto V, se concentró su solución mediante el uso del rotavapor y se separó el concentrado obtenido en tres fracciones las que aún presentaban evidencias de un pequeño exceso de ligando. Una de ellas se dejó enfriar a la temperatura ambiente observándose, luego de algunas horas, un precipitado pulverulento de color anaranjado (V').

Otra fracción, dejada hasta el día siguiente, dio origen a la formación de pequeños cristales de tinte rojizo los cuales, después de un par de meses, tornáronse anaranjados (V). Una tercera fracción se concentró, aún más, agregándole acetato de uranilo. Su posterior enfriamiento con ayuda de un baño de hielo con sal dio como resultado un precipitado pulverulento de color rojo intenso (V'_B).

Aunque no se poseen aún los antecedentes necesarios para su caracterización definitiva, su espectro en el infrarrojo comparado con el de su respectivo ligando como asimismo las conclusiones esperadas para este tipo de estructura, hacen muy confiable su inclusión en este estudio. La estructura propuesta va anexada al respectivo espectro en el infrarrojo.

En el caso del complejo III, se utilizó etanol acuoso como disolvente y a la solución que contenía la mezcla se le fue agregando agua hasta apreciar la formación de un abundante precipitado de color anaranjado. Su caracterización se hizo a través de la comparación con el respectivo espectro en el infrarrojo, de la zona comprendida entre 1500 y 700 cm^{-1} , de la referencia 16.

c) El compuesto VII, cuya síntesis no está reportada, requirió para su obtención, de una técnica especial: se utilizaron cantidades estequiométricas de ligando y nitrato de uranilo las cuales se disolvieron en dioxano y agua respectivamente y se mezclaron. Se procuró que la solución resultante de la mezcla fuese lo más concentrada posible. Luego, y sin dejar de agitar la solución, se fue agregando NaOH (1M) gota a gota hasta apreciar la formación de un precipitado café rojizo (pH 4-5). Los excesos de ligando y nitrato de uranilo que no reaccionaron fueron eliminados, respectivamente, por sublimación y lavado con agua bajo agitación constante. Los compuestos III, IV, V y VI se lavaron con alcohol tibio. En el caso del compuesto VII que tampoco está caracterizado puede justificarse su inclusión en este estudio a través de las mis-

mas premisas señaladas para V. La estructura propuesta va incluida en el respectivo espectro en el infrarrojo.

La caracterización de VI se hizo a través de la comparación con el espectro respectivo en el infrarrojo que aparece en la referencia 26.

Todos los derivados de uranilo obtenidos, con excepción de II (se descompone por encima de 160°C), tienen puntos de fusión mayores de 300°C .

En general se intentaron separar dos variedades, de cada uno de los complejos de uranilo estudiados, una hidratada y otra deshidratada. Para conseguir esto último se sometieron las sustancias I, III, IV, V, VI y VII a desecación, a 130°C y 10^{-2} mm de presión de Hg, en una pistola de Abder-Halder provista de P_2O_5 como deshidratantes.

Los aparatos empleados para el estudio de los compuestos aquí obtenidos fueron los siguientes: los espectros en el infrarrojo de todos los compuestos, fueron obtenidos en pastilla de KBr; el aparato empleado es un espectrofotómetro Perkin-Elmer 337. Para verificar la

deshidratación de algunos de ellos se prepararon las respectivas suspensiones de las sustancias en hexacloro 1,3 butadieno y se observaron las bandas que aparecen entre 4000 y 2500 cm^{-1} . Cuando hubo dudas respecto a las asignaciones de las frecuencias vibracionales, de un determinado compuesto, en la zona comprendida entre 1200 y 400 cm^{-1} se preparó la respectiva suspensión en nujol. Con el objeto de poner las sustancias en contacto con el aire el menor tiempo posible se prepararon las suspensiones en una caja de atmósfera inerte y seca.

Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron determinados en un aparato Varian A-60-A. En la tabla IX se señalan los desplazamientos en p.p.m, correspondientes al protón del aldehído de los compuestos V, VI y VII y sus respectivos ligandos 5, 6 y 7. Además, se incluyen los desplazamientos del protón del átomo de carbono α a los dos carbonos que soportan los átomos de oxígeno en los compuestos I, II, III y IV y sus respectivos ligandos 1, 2, 3 y 4. Para estas comparaciones se tomaron, de preferencia, los complejos deshidratados. Los espectros Raman se obtuvieron en un espectrómetro con excitación

laser, marca "CODER G", modelo PH 10, de fabricación francesa.

El sistema laser es de "SPECTRA PHYSICS" modelo 125 A de He-Ne con una línea de resonancia de 6328 Å y una potencia de 50 milivatios.

La técnica consiste, en el caso de sólidos pulverulentos, en llenar un capilar a una altura de un cm y hacer incidir el rayo laser en el lugar diseñado para ello utilizando un portamuestras específico, después se va buscando la mejor resolución de las señales ya sea mejorando la posición de la muestra, abriendo o cerrando diafragmas, aumentando o disminuyendo la sensibilidad, etc.

Los espectros en el infrarrojo, entre 3500 y 400 cm^{-1} , de los complejos de uranilo se corrieron ateniéndose a las siguientes técnicas:

- I_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2800 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexaclorobutadieno.
- I_B.- Se obtuvo en suspensión de nujol y la región entre 3500 y 2100 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno.
- II_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2750 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno.

- III_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2650 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno.
- III_B.- Se obtuvo en suspensión de nujol.
- IV_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2800 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno.
- IV_B.- Se obtuvo en suspensión de nujol.
- V_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2650 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno.
- V_B.- La zona comprendida entre 4000 y 1250 cm^{-1} se obtuvo en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno, en tanto que la correspondiente a 1250 y 400 cm^{-1} en suspensión de nujol.
- V'_B.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2500 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexacloro 1,3 butadieno.

- VI_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2700 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexa - cloro 1,3 butadieno.
- VI_B.- Se obtuvo en suspensión de nujol.
- VII_A.- Se obtuvo en pastilla de KBr.
- VII_B.- Se obtuvo en pastilla de KBr y la región entre 3500 y 2800 cm^{-1} se volvió a correr en suspensión de hexaclo - ro 1,3 butadieno.

TABLA VIII
COMPLEJOS DE URANILO

- I.- Acetilacetonato de uranilo
- II.- Trifluoroacetilacetonato de uranilo
- III.- Benzoilacetonato de uranilo
- IV.- Dibenzoilmetanato de uranilo
- V.- Salicilaldehidato de uranilo
- VI.- 2 Hidroxi 1 naftaldehidato de uranilo
- VII.- 3 Hidroxi 2 naftaldehidato de uranilo

TABLA IX

	Disolvente	Desplazamiento en ppm	Δ de desplazamiento en ppm (comp-ligando)
Compuesto I	dimetil (DMSO) sulfóxido	5.75	0.09
Ligando 1	DMSO	5.66	
Compuesto II	CDCl_3 2 gotas de DMSO	6.20	
Ligando 2	CCl_4	5.89	0.31
Compuesto III	CDCl_3	6.53	
Ligando 3	CDCl_3	6.12	0.41
Compuesto IV	CDCl_3 2 gotas de DMSO	7.27	
Ligando 4	CDCl_3	6.80	0.47
Compuesto V	DMSO	10.66	
Ligando 5	DMSO	10.08	0.58
Compuesto VI	CDCl_3 2 gotas de DMSO	11.33	
Ligando 6	CDCl_3	10.69	0.64
Compuesto VII	DMSO	11.01	
Ligando 7	DMSO	10.38	0.63

4.1. Discusión de los valores obtenidos mediante resonancia magnética nuclear.

Para facilitar la discusión de los resultados obtenidos mediante resonancia magnética nuclear, Tabla IX, se han dividido los complejos en dos grupos, de acuerdo con el protón motivo de estudio, primer grupo, compuestos I, II, III y IV y sus respectivos ligandos 1, 2, 3 y 4; segundo grupo, compuestos V, VI y VII y sus respectivos ligandos 5, 6 y 7.

Primer grupo: Al reemplazar un grupo $-\text{CH}_3$ por $-\text{CF}_3$ (compuesto II) se obtiene como resultado una disminución de la corriente intratómica del anillo quelatado, que es prácticamente el único efecto que provoca el desplazamiento del protón del carbono α al carbonilo en el compuesto I. Como resultado de esto, el desplazamiento de este protón es menor que el esperado si tal sustituyente no estuviese presente. A su vez, el cambio de $-\text{CH}_3$ por $-\text{C}_6\text{H}_5$ (compuesto III) provoca que el protón se vea desplazado a campos más bajos, que en los dos casos anteriores, debido a las susceptibilidades paramagnéticas de este grupo y del anillo quelatado.

Esto mismo explicaría el mayor valor de Δ en el compuesto III comparado con I y II.

La introducción de dos grupos fenilos (compuesto IV) se traduce en un aumento del paramagnetismo, el cual asociado al del anillo quelatado da como resultado un desplazamiento del protón α a los dos carbonos que soportan los átomos de oxígeno a campos más bajos que en los tres casos anteriores y por consiguiente se observa el mayor valor de Δ en los compuestos de este primer grupo.

Segundo grupo: En el caso del salicilaldehidato de uranilo (compuesto V'_B) se observa que el desplazamiento del protón del aldehído, a campo bajo, se debe tanto al paramagnetismo del anillo quelatado reforzado por el efecto del grupo fenilo, como al del provocado por el aumento de la polarizabilidad del grupo carbonilo.

En el compuesto VI; además de los efectos anteriormente señalados para V, hay que destacar la mayor corriente paramagnética de los dos anillos bencénicos lo que provoca un desplazamiento de este protón a campo más bajo y por ende un mayor valor de Δ de desplazamiento que en V.

El compuesto VII además de incluir todos los efectos señalados en VI, se diferencia de éste, en que el efecto paramagnético del núcleo naftalénico sobre el protón del aldehído es menor, debido a las posiciones de los sustituyentes.

TABLA X

Frecuencia de las absorciones en el infrarrojo, entre 3500 y 400 cm^{-1} de los compuestos de uranilo y sus respectivos ligandos.

L. I	C. I _A	C. I _B	L. 2	C. II _A
3010 d an	3100 d an	3010 d	3360	3380 f an
2960		2975 d	3120	3225 d
2930		2925 d	2980	
			2350	
1735 r a			1775	
1720 f a			1745	
1635 f an			1713	
	1580 f	1585 f	1680	1620 f a
	1560 h	1565 h		1600 h
	1515 f a	1515 f a	1475	1532 r a
			1455	1500 h
1435 r an	1425 r	1430 r a	1430	1437 r an
1360 r a	1385 h	1380 h	1375	1369 r a
	1355 f a	1350 f a	1350	
1315 d an				1300 h
	1275 r a	1280 r a	1282	1288 f a
1260 r a		1270 r a	1230	1235 r a
		1200 d an	1200	1192 r an
1175 d an				
1160 d an			1160	1156 h
				1140 f a
			1095	
	1035 h	1023 h	1030	1025 d an
1010 d an	1015 f a	1014 f a		
			990	
960 d an				953 h
	928 f a	928 f a		928 f a

TABLA X (cont.)

915 r a	915 h	915 h 837 d	900 822	913 d 860 d 836 d
		817 r a		
	794 d	800 d a		800 d an
780 d an	780 r a	780 d a		
	670 h		730	727 d a
	663 r an	653 r a	700	
	647 h	645 h	665	
				566 d a
	526 r a	528 r a		
	429 d an	433 r a		

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda,
f fuerte, r regular, h hombro

I_A compuesto hidratado, I_B compuesto anhidro, II_A compuesto
hidratado.

TABLA XI

Frecuencia de las absorciones en el infrarrojo, entre 3500 y 400 cm^{-1}
de los compuestos de uranilo y sus respectivos ligandos

L. 3	C.III _A	C.III _B	L.4	C. IV _A	C.IV _B
			3420 d an	3430 h	
3300 d an					
3065 d a	3082 d an		3063 d a	3070 d a	
				2985 d	
				2940 d	
1600 f a	1590 f a	1595 f a	1600 f a	1595 f a	1595 f a
1575 h	1550 f an	1560 f an	1550 f an		1540 f an
1540 h	1520 f an	1515 f an		1538 f an	1525 f a
		1490 r a			
1490 r a	1480 f a	1475 d a	1488 f an	1482 f a	1485 f a
	1450 f a	1456 r a		1455 r a	1460 d
1425 d an			1425 h	1445 d a	1449 d a
1370 r a	1360 f an	1360 f an		1365 f a	1360 f a
	1310 r a	1315 d a	1319 r a	1320 r a	1320 r a
1310 h			1300 h	1300 d a	1300 d a
1270 f an	1280 f a	1299 r a			
1203 d a	1210 d an	1213 d an	1230 f a	1230 r a	1226 r a
1183 d a	1185 d a	1185 d a	1190 d an	1184 r a	1183 d
	1162 d an	1163 d a	1165 h	1160 d a	1160 d
1100 d a	1110 r a	1110 r a	1100 d an	1120 d an	1126 d
1083 d a	1073 d a	1073 d a	1058 d an	1067 r an	1068 r an
1067 d a	1030 d a	1031 d a	1023 d an	1023 r a	1025 r a
1028 r a		1010 h			
1000 d a	1002 r a	1003 r a	1000 d a	1000 d a	1000 d a
990 d an					
					973 d

953 d an 933 h	960 r a 920 f a 886 d an	963 r a 923 f a 887 f a	925 d	940 r a 915 f an	943 r a 923 f a 898 h 890 f a 838 d 815 d
836 r a	846 r a	848 r a	840 d	812 d	
801 d an 763 f a	804 d an 767 r an	804 d an 770 r an	805 d 784 d a	784 d an 759 r an	786 h 776 f a 763 h 750 h 723 r 697 f a
700 f a 683 h 672 d an 615 d	710 f a 676 r a 615 d	710 f a 679 r a 656 d 617 d	752 f a 700 d 677 f a	720 r an 685 r a 616 d a	618 h 614 d 606 r a 526 r 453 d 429 d
587 d an 550 d an	550 d an 520 d an	553 d an 525 d a	607 r a 485 d an	604 r a 520 r an	
		400 d an			

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda, f fuerte,

r regular, h hombro.

III_A compuesto hidratado, III_B compuesto anhidro

IV_A compuesto hidratado, IV_B compuesto anhidro

TABLA XII

Frecuencia de las absorciones en el infrarrojo entre 3500 y 400 cm^{-1}
de los compuestos de uranilo y sus respectivos ligandos

L.5	C.V' _B	C.V _B	C.V _A
3175 f an	3230 d a 3075 d a 3050 d a 3020 d a 3020 d a	3010 d a	3065 d a 3000 d a
2950 h	2930 d a		
2850 f a	2875 f a	2825 d a	2880 r a
2750 r a	2775 r a 2665 d a		2785 d a
1670 f a	1665 d a	1620 f a	1600 f a
1645 f a	1620 f a		
1620 f a	1550 r a	1550 f an	1530 f a
1580 f a			
1485 f a	1535 f a 1480 h	1535 r a 1470 f a	1480 h
1465 f a	1470 r a 1435 f a	1450 r a 1435 f a	1460 f a 1430 f a
1390 f a	1400 r a	1410 r a 1400 r a 1350 h	1400 r a 1350 h
1316 r a	1320 r a	1325 f a	1325 f a 1300 h
1280 f an	1275 r a 1250 r a	1280 f a 1250 r a	1280 h 1250 r a
1220 f a	1210 r an		1217 f a
1200 f a	1195 h	1203 f a	1200 f a
1180 h		1190 f an	
1145 f a	1165 r a 1150 r a 1130 d a	1160 r a 1153 d a 1142 d a 1123 d a	1166 f an 1137 f a
1112 r a			1110 d a
	1030 d a	1045 d a	1045 f a

1028 r a		1025 d a	
945 d an	938 f a	935 f a	943 f a;
	930 f a	925 f a	931 f a
	915 d a	913 r a	
	903 r a	900 r an	908 f a
880 f a	885 h	867 d a	890 h
860 h			875 h
		856 h	854 d a
		835 r a	
	780 h	780 d a	794 f a
766 f an	760 r a	767 h	772 f an
		755 f a	742 h
		739 d a	
710 r an		780 d a	
666 r a	660 r a	657 f a	663 f a;
	592 d a	590 d a	592 f a
563 r a	582 r a	580 f a	584 h
537 r a		537 r a	537 d a
	502 r a		
		490 r an	475 h
450 r a		460 d a	458 r a
430 d an		430 d a	424 d a
410 d a			

L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda,
f fuerte, r regular, h hombro.

V_A compuesto hidratado, V_B compuesto anhidro

V'_B otra variedad cristalina de V (anhidra).

TABLA XIII

Frecuencia de las absorciones en el infrarrojo entre 3500 y 1000 cm^{-1}
de los compuestos de uranilo y sus respectivos ligandos

L.6,	C.VI _A	C.VI _B	L.7	C.VII _B
			3450 d an	
			3312 d an	
	3150 f an			
	3000 d a		3050 d a	3050 d an
	2987 d a			
	2920 d an			
			2872 d an	
1650 f a	1615 h	1620 h	1669 f a	1656 f a
			1644 h	
1600 r a	1600 f a	1600 f a	1600 h	1607 f a
	1580 f a	1587 f a	1575 d a	1555 h
	1530 f a	1538 f a		
1515 d	1500 h	1500 h	1503 r a	1505 r a
1475 f a	1450 r a	1450 r an	1460 r a	1475 d a
1435 d	1420 f a	1420 r a	1390 r a	1450 r a
1400 r a	1380 f a	1380 f a	1375 d a	1400 d a
	1365 r a	1365 h	1358 d a	1350 h
1340 d a	1340 r a	1343 r a		1340 f a
1315 f a	1300 r a	1305 r a		1300 h
1270 d a			1285 f a	1275 d a
1245 r a	1250 r a	1250 r a	1275 r a	1250 h
1210 d a	1220 d a	1215 d a		
1175 f a	1190 f a	1187 f a	1183 f an	1186 f an
1168 r a	1163 r a	1161 r a	1163 d a	
1145 d an	1143 r a	1143 r a	1140 r a	1140 r an
		1100 h	1117 r a	1117 r a
1086 d a	1090 d a	1087 d a		
1032 r an	1028 d a	1026 r an		
	1000 d a	998 d a	1015 d a	1014 d a

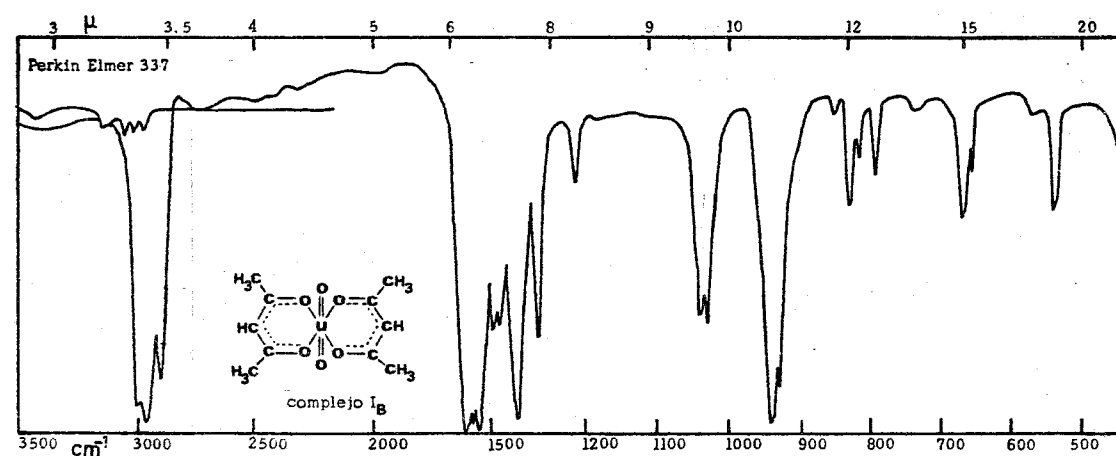
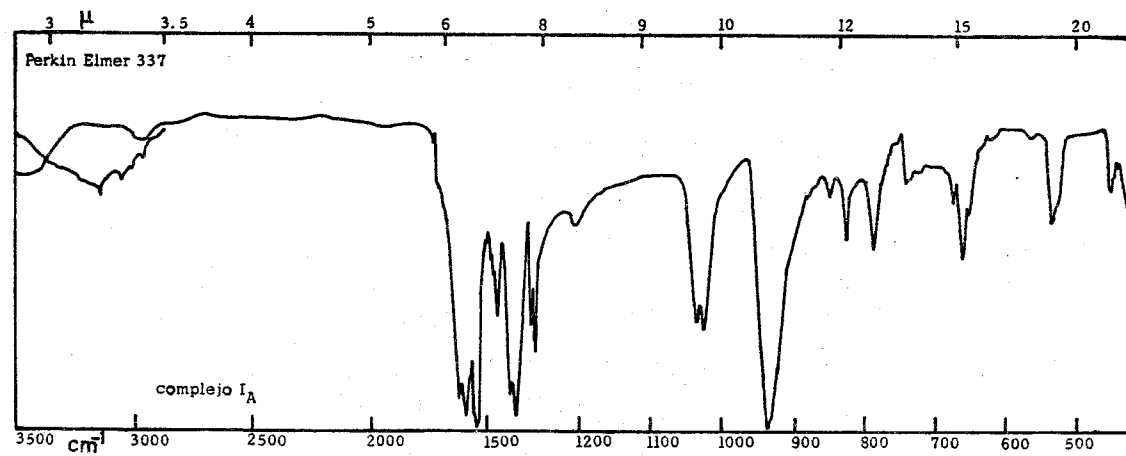
			1006 d a	
	970 d a	979 d a		
965 r a	950 d a	969 r a	955 r a	953 h
		948 d a		
	913 f a	911 f a	915 d a	925 f a
861 r a	870 d a	889 d an	902 d a	920 h
		870 r a	880 f a	876 r a
	840 r a	839 f a	855 d a	840 h
820 r a	800 h	800 h	820 r a	825 d a
	780 d a	777 d a	780 r an	783 r a
742 f a	755 r an	755 h	766 d a	745 r a
715 r a	736 r a	750 r a	755 h	700 d an
		734 r a	745 r a	
654 d a	653 d a	652 r a	683	666 d a
			620 d a	624 d an
			600 d a	602 d an
525 r a	535 d a	534 d a		515 d a
495 r a	488 f a	487 f a	483 r a	503 d a
475 f a	453 d a	450 d an	473 d a	473 r a
			460 h	
439 d a	432 d an			
423 d a				
415 d				

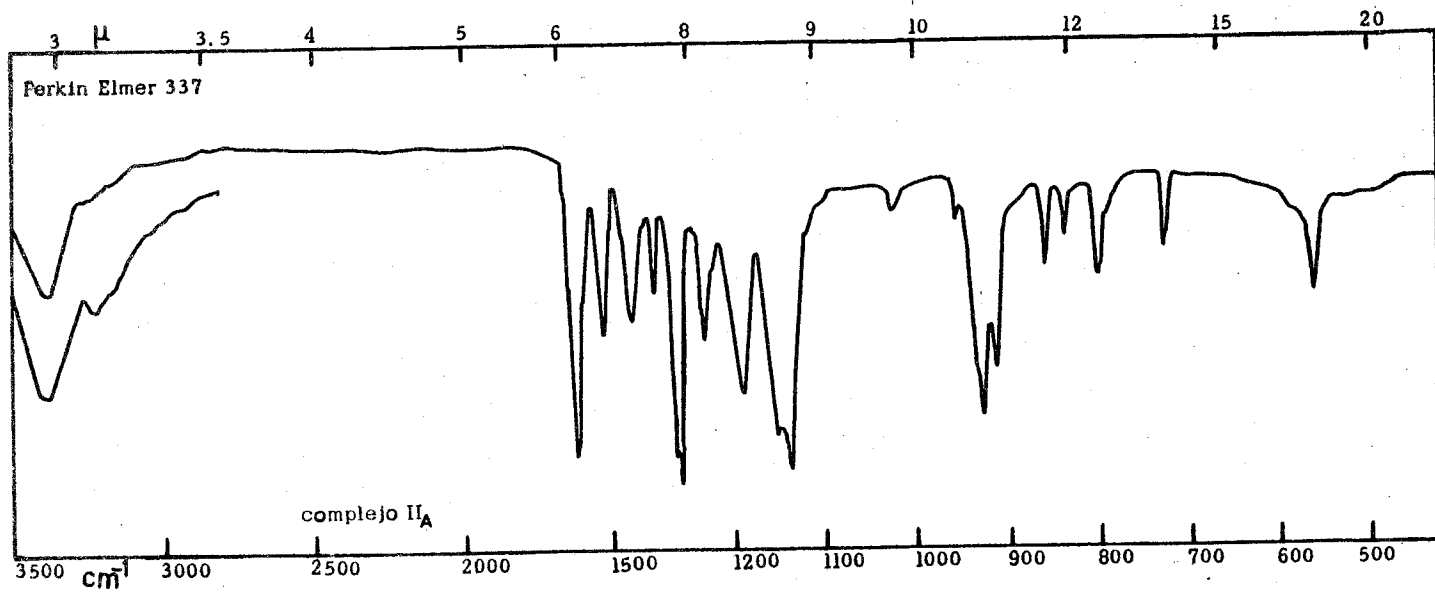
L ligando, C complejo, d débil, an ancha, a aguda,

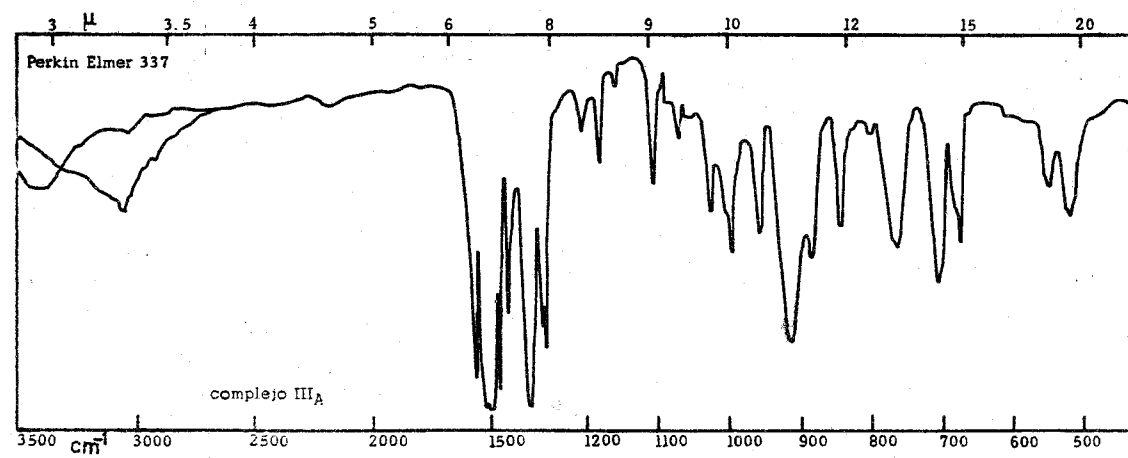
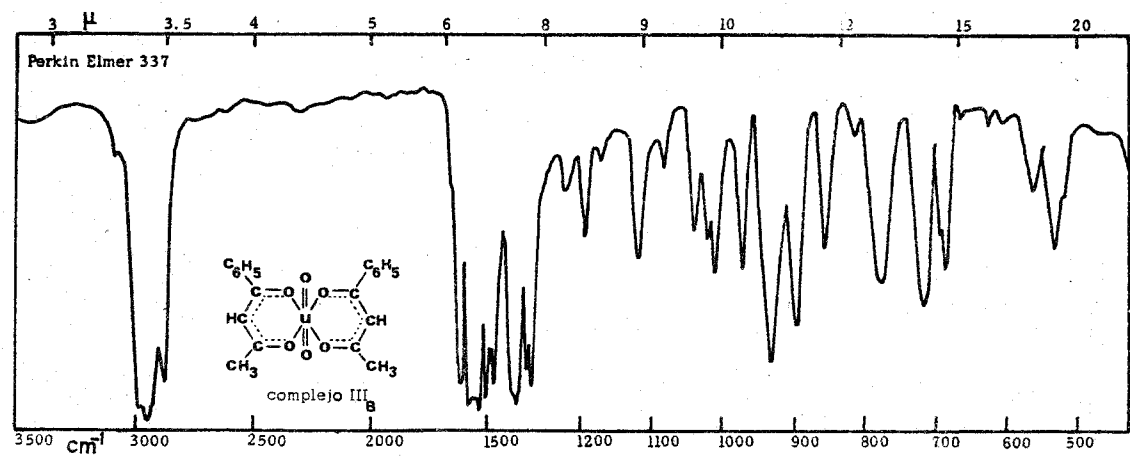
f fuerte, r regular, h hombro.

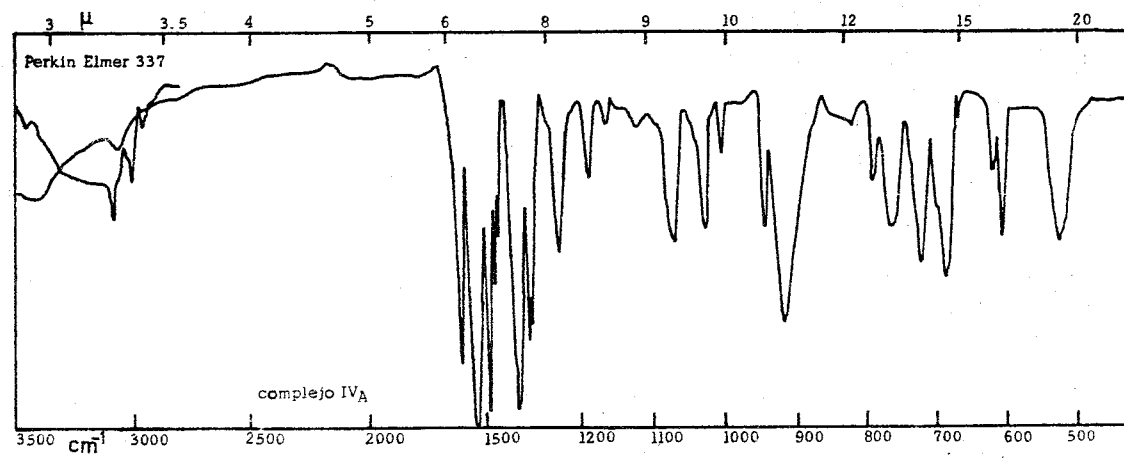
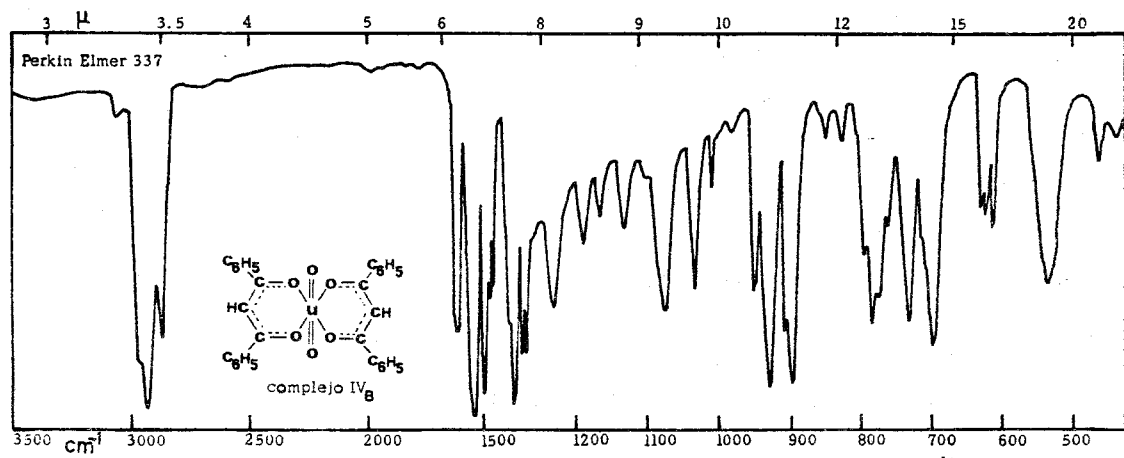
VI_A compuesto hidratado, VI_B compuesto anhídrido

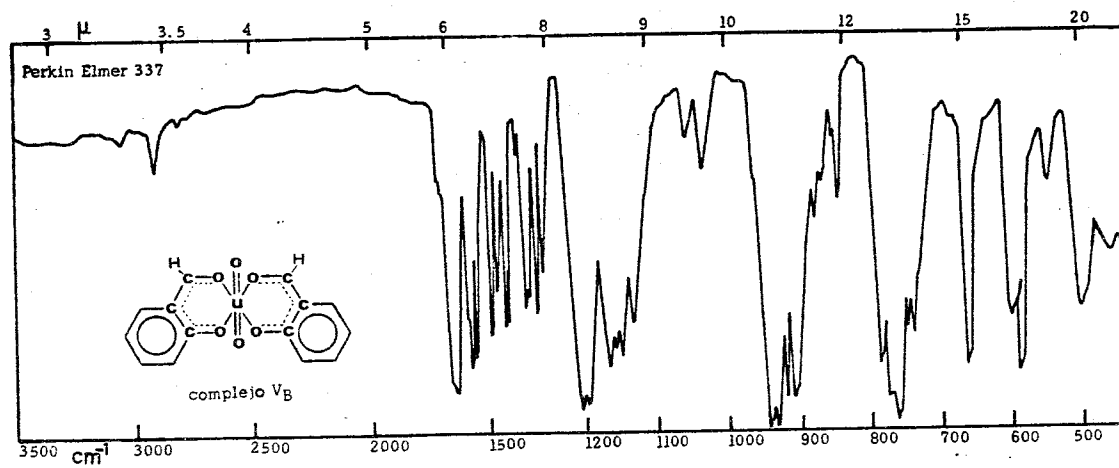
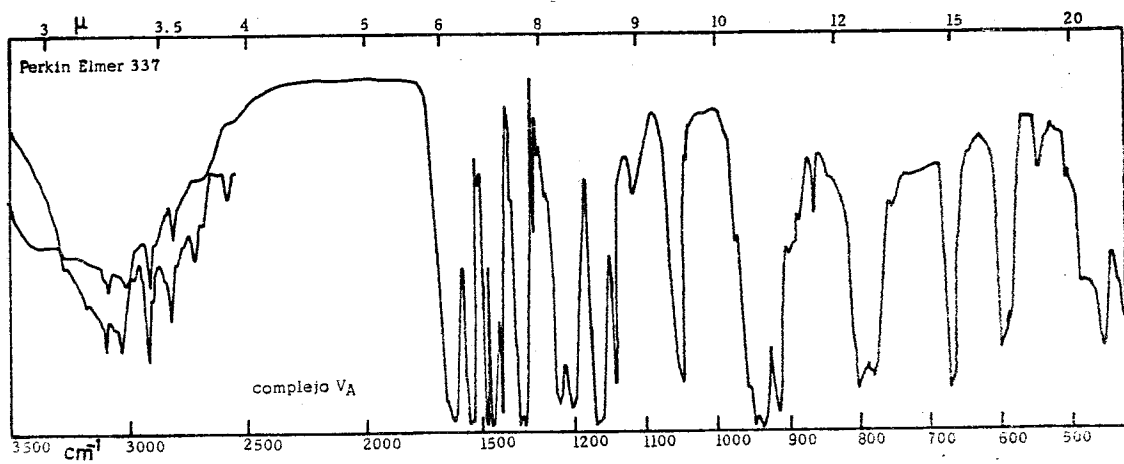
VII_B compuesto anhídrido.

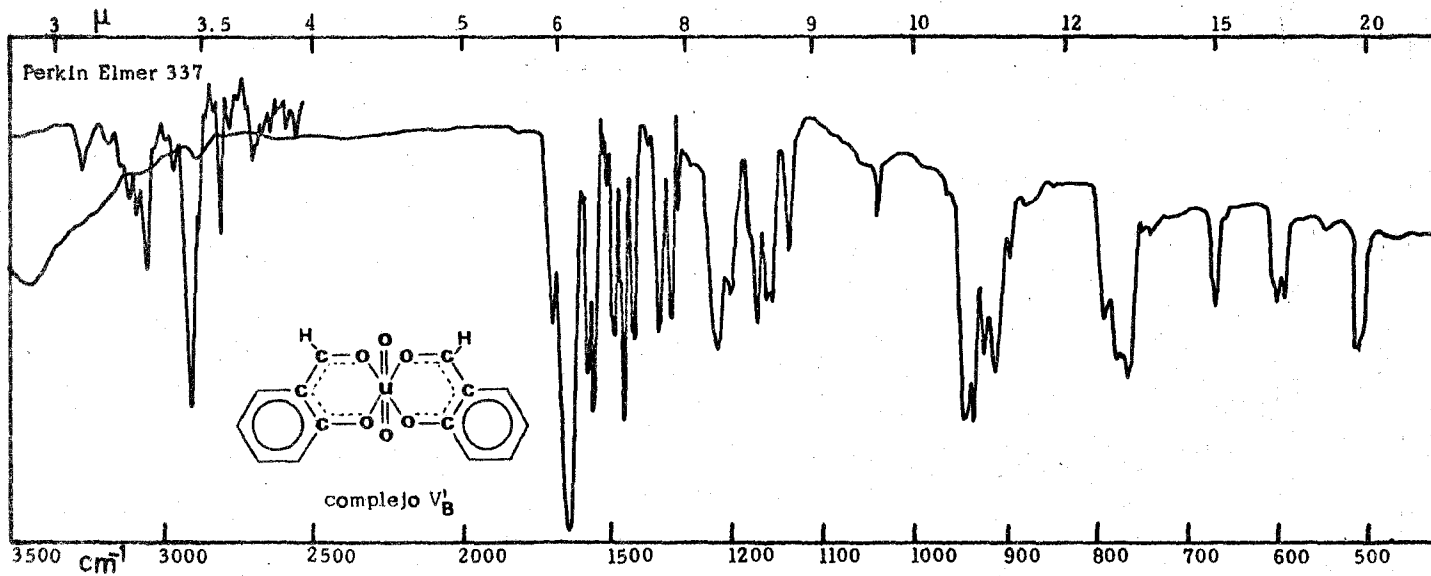


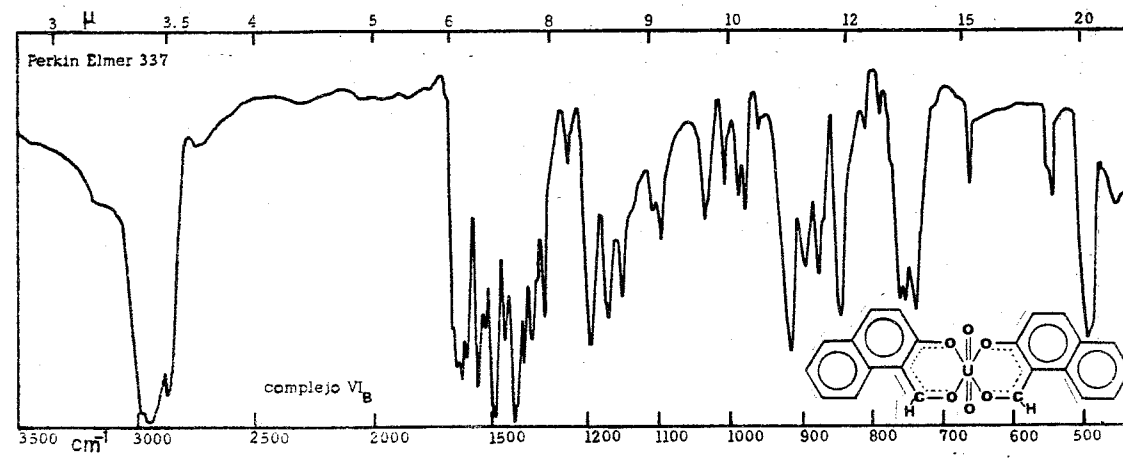
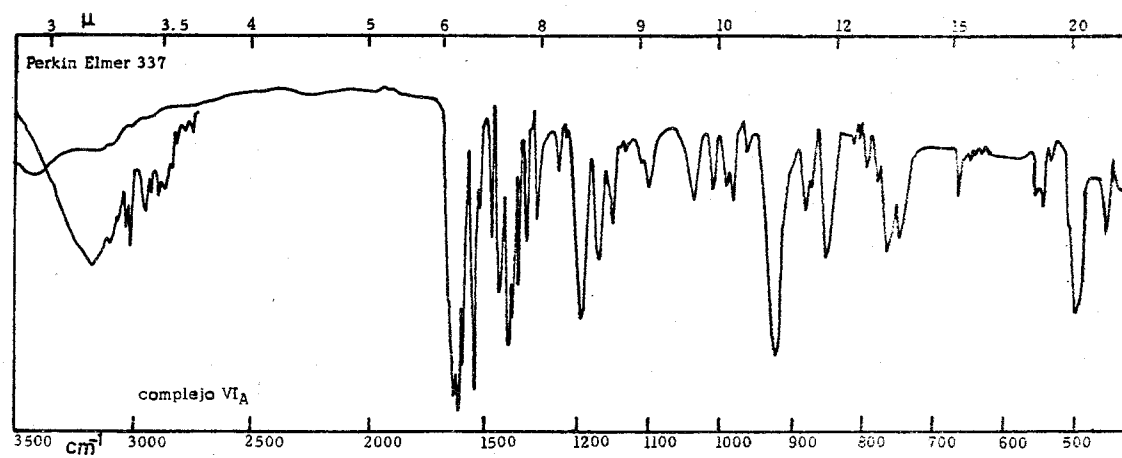


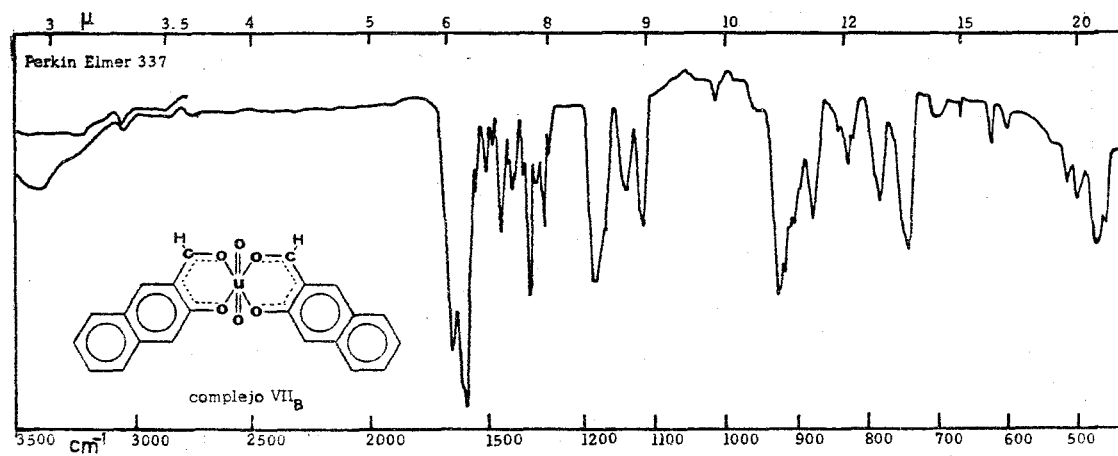
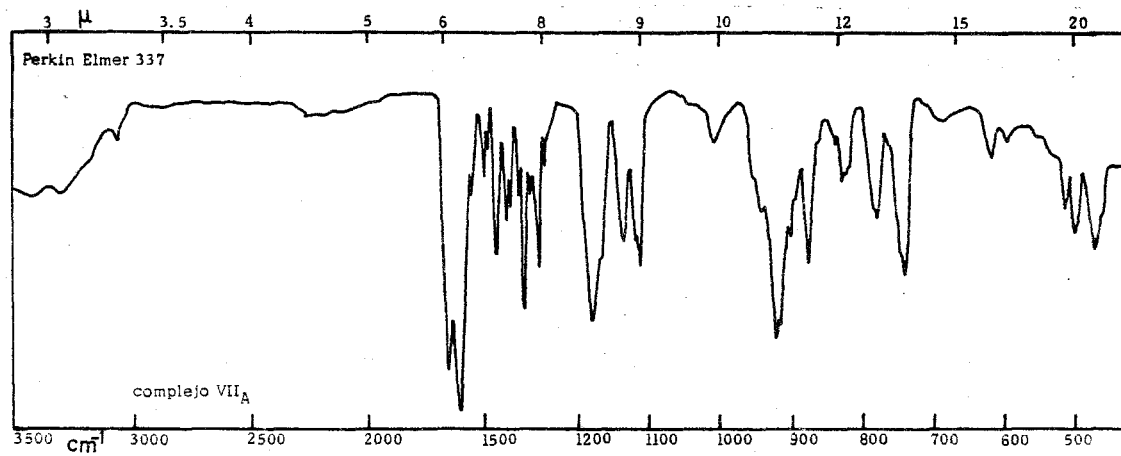


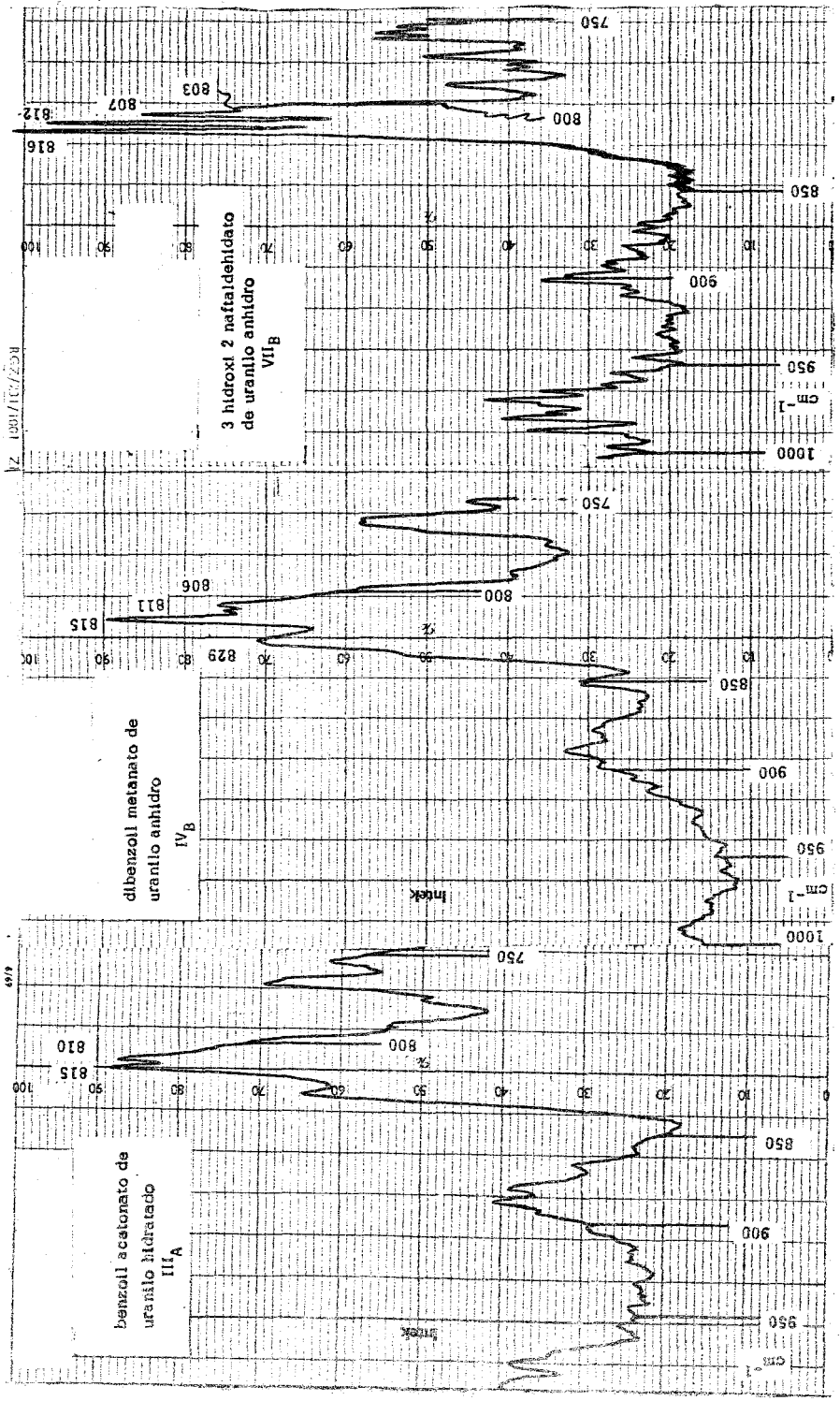












RG2/21/1961

4.2. DISCUSION DE LOS ESPECTROS EN EL INFRARROJO Y RAMAN

1.- Los espectros en el infrarrojo presentan demasiadas bandas debido a la presencia en las moléculas de una gran porción orgánica. Sin embargo, un estudio comparativo minucioso, ayudado con los antecedentes de la literatura y con los resultados de otras técnicas, es específicamente espectroscopía Raman, permite establecer correlaciones bastante acertadas de ciertas absorciones características con la naturaleza del ion uranilo dentro del sistema coordinado y con la estructura global de la molécula. Dichas absorciones son, básicamente, las debidas a las vibraciones de las ligaduras C=O, C=C, U-O del ion uranilo y U-O del anillo quelatado.

2.- Si se dividen los compuestos en dos grupos principales, uno los derivados de las β dicetonas propiamente dichas y el otro los derivados de aldehidos que presentan sistemas aromáticos adjuntos al anillo quelatado, la comparación es más fácil.

De acuerdo con Nakamoto y colaboradores²², en compuestos que forman anillos quelatados, tales como acetilacetatos metálicos, se asigna la más alta frecuencia (ν_g) a la vibración longitudinal C=C;

seguida a continuación de la frecuencia vibracional longitudinal (ν_4) C=O.

3.- La sustitución de un grupo metilo por un grupo trifluorometilo (compuesto II) provoca marcados desplazamientos de las bandas de vibración longitudinal correspondientes a C=C y C=O hacia frecuencias más altas; en tanto que la vibración M-O (ν_5) lo hace hacia frecuencias más bajas. Tomando como base la teoría electrónica puede pensarse que el fuerte efecto inductivo negativo del grupo CF_3 provoca un aumento de la fuerza de los enlaces C=C y C=O disminuyendo de paso el de M-O.

4.- El reemplazo de un grupo metilo por un fenilo (compuesto III) trae consigo un desplazamiento de las bandas ν_8 y ν_4 , en comparación con las de I, hacia frecuencias más altas la primera y menores la segunda. En este caso puede pensarse que el efecto principal, que provoca tal cambio, es el resonante del grupo fenilo sobre el anillo quelatado. Esto trae consigo una gran estabilización de los enlaces C=C y M-O (y por ende un desplazamiento hacia más altas frecuencias) junto con una desestabilización del enlace C=O. Las

Las mismas consideraciones señaladas para III se aplican en el análisis del compuesto IV; el cual por poseer dos grupos fenilo experimenta desplazamientos de las bandas correspondientes a ν_8 y ν_5 a frecuencias mayores y ν_4 a menor frecuencia, siendo éstos más marcados que en I y III.

5.- De los datos de la Tabla XIV, la cual reúne los compuestos derivados de β dicetonas, se aprecia que mientras la vibración longitudinal asimétrica ν_3 activa en el infrarrojo entre 900 y 950 cm^{-1} no sufre alteraciones notables, ni tiene un orden dado sobre todo con respecto a la constante de fuerza, la vibración simétrica ν_4 y su correspondiente constante de fuerza, aumentan en el orden: Acetilacetato < benzoilacetato < dibenzoilmetanato < trifluoroacetilacetato. Es decir, entre menor va siendo la densidad electrónica en el anillo quelatado por efecto de sustituyentes externos electroatrayentes, mayor va siendo la vibración O-U-O, o sea, más cerca del valor de la vibración del ion uranilo libre (860 cm^{-1}).

Esto da una idea clara de una relación definida con la estabilidad de los complejos.

6.- La absorción que aparece cerca de $520-528 \text{ cm}^{-1}$, en los derivados de β dicetonas, tal vez esté relacionada con las vibraciones U-O del anillo quelatado. Sin embargo, no tiene una variación consistente, ni hay antecedentes en la literatura.

7.- Por lo que respecta a la espectroscopía I.R. no se pueden observar diferencias espectroscópicas pronunciadas entre las formas hidratadas y las formas anhidras, a no ser por la zona de 3μ en donde aparecerán las absorciones debidas al agua, juntamente con los desplazamientos a frecuencias mayores de ν_8 , ν_4 y ν_5 en los compuestos anhidros. En la espectroscopía Raman generalmente hay pequeñas diferencias que no son sistemáticas. En ambas técnicas se observa mayor resolución y complejidad en los espectros de los sistemas anhidros, indicando esto una menor simetría global y, muy probablemente, una cierta desviación de la linealidad del sistema O-U-O. En aquellos casos en que la señal ν_3 (IV_B , $III_{A'}$, VII_A) aparece como una señal múltiple es de pensarse que existe una acción sobre el ion uranilo, la cual no está necesariamente rela -

cionada con la presencia de agua, sino con algún otro factor estructural en la malla cristalina, ya que las muestras se corren al estado cristalino, por lo que no es difícil que, sobre todo en el caso de la espectroscopía Raman, se presenten algunas señales debidas al cristal o posiblemente a la fluorescencia misma del uranio.

8.- De la tabla XV aquí se observa que en el caso de los derivados con anillos aromáticos adyacentes al anillo quelatado, la conjugación entre ambos tipos de anillos determina en gran medida la naturaleza de la vibración ν_3 , pues de acuerdo con la definición de magnitud de doble unión de Calvin y Wilson²⁹, corresponde una mayor conjugación al 2-hidroxi-1-naftaldehido (1.6 de unión) < salicilaldehido (1.5 de unión) < 2-hidroxi-3-naftaldehido (1.33 de unión). Este mismo orden es el observado para las constantes de fuerza derivadas de ν_4 . Si combinamos este orden con el de los derivados anhdros de las β dicetonas obtenemos finalmente; acetilacetato > benzoilacetato = dibenzoilmetanato > 3-hidroxi-2 naftaldehidato > salicilaldehidato > 2-hidroxi-1-naftaldehidato > trifluoroacetilacetato, que es a la vez el orden de mayor a menor densidad electrónica deslocalizada dentro del anillo quelatado.

TABLA XIV

ALGUNOS DATOS DE LOS DERIVADOS DE LAS DICETONAS

	Ac.Ac.hid.	Ac.Ac.anh.	B.Ac.Hid.	B.Ac.anh.	DBM hid.	DBM anh.	Tf.Ac
ν_3 (I.R.) cm^{-1}	928	928	920	923	915	923	928
ν_4 (Raman) cm^{-1}	795	801	815 810	799	836	815 m	844
$\bar{\nu}_3$ m.dinas/ A° (a)	0.715	0.715	0.702	0.708	0.695	0.708	0.715
$\bar{\nu}_4$ m.dinas/ A° (a)	5.954	6.044	6.014	6.258	6.584	6.258	6.711

m - señal múltiple.

(a) $\bar{\nu}_4$ y $\bar{\nu}_3$ calculadas con las fórmulas de Jones²⁷ y de Nakamoto²⁸.

Ac.Ac. acetilacetato de uranilo, B.Ac. benzoiacetato de uranilo, DBM dibenzoiacetato de uranilo,

Tf.Ac Trifluoroacetilacetato de uranilo, anh anhidro, hid hidratado.

TABLA XV

ALGUNOS DATOS DE LOS DERIVADOS DE LIGANDOS AROMATICOS

	S.A hid.	S.A anh.	2-hidroxi-Inaftaldehidato	2-hidroxi-3-naftaldehidato
ν_3 (I.R.) cm^{-1}	932	938 930	913	925
ν_1 (Raman) cm^{-1}	795	820	838	817m
b_3 m.dinas/ $\text{A}^\circ(\alpha)$	0.721	0.718	0.692	0.710
b_1 m.dinas/ $\text{A}^\circ(\alpha)$	5.954	6.335	6.616	6.288

m, α , b y c como en la Tabla XIV

V.- CONCLUSIONES

De la comparación de los datos proporcionados por diversas técnicas espectroscópicas y las propiedades de los compuestos estudiados en este trabajo fue posible obtener las siguientes conclusiones y sugerencias.

- 1.- De los siete compuestos estudiados, uno de ellos, el 2 hidroxí 3 naftaldehidato de uranilo no ha sido reportado en la literatura. Además, se obtuvo tres variedades de salicilaldehidato de uranilo que presentaban distintas formas de cristalización y color, siendo sus espectros en el infrarrojo muy similares.
- 2.- Se describen aquí por primera vez algunos de los espectros en el infrarrojo, algunos espectros Raman y algunos espectros de resonancia magnética nuclear de los complejos de uranilo.
- 3.- Se ha encontrado una relación entre la magnitud del carácter aromático de los anillos quelatados y la posición de ciertas bandas características, como ocurre con la vibración longitudinal simétrica del grupo UO_2 (ν_1).
- 4.- La espectroscopía en el infrarrojo de los complejos derivados

de β dicetonas, presentan desplazamientos de las bandas (ν_6) C=C, (ν_4) C=O y (ν_5) M-O según las tendencias encontradas por Nakamoto y colaboradores^{11,15,22} en compuestos metálicos de β dicetonas. Además, el que los espectros infrarrojo y Raman de las especies anhidras comparadas con las hidratadas presenten una mayor resolución y complejidad, indicando una menor simetría global, es probablemente muy sintomático de una cierta desviación de la linealidad del sistema O-U-O.

- 5.- De acuerdo con los antecedentes aportados por Sahakari y Mukhedkar³⁰ y Day y Venanzi³¹ se espera ampliar este trabajo introduciendo los valores de susceptibilidades magnéticas, con lo cual se trataría de comprobar si existe una relación lineal entre estos valores y la frecuencia de vibración longitudinal asimétrica ν_3 del grupo UO_2 . Además, se considera de importancia hacer un gráfico de los valores de ν_3 contra los de la frecuencia vibracional longitudinal simétrica del grupo UO_2 (ν_1), ya que dichos resultados proporcionarían antecedentes muy valiosos acerca de las modificaciones en la fuerza de enlace de estas uniones de acuerdo con los sustituyentes.

REFERENCIAS:

- 1.- G.K.T.Conn y C.K.Wu, Trans. Faraday Soc., 34, 1483 (1938)
- 2.- J. Lecomte y R. Freymann, Bull. soc. chim. France, 8, 622 (1941)
- 3.- Satyanarayana, Proc. Indian Acad. Sci., 1942, A, 15, 414
- 4.- W.S.Horton, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, 897
- 5.- Crandall, H.W., J. Chem. Phys., 17, 602 (1949)
- 6.- J.Sutton, Nature, 169, 235 (1952)
- 7.- L. Sacconi, G. Carotti y P. Paoletti, J. Chem. Soc., 1958,
4257; J. Inorg. Nuclear Chem., 5, 295 (1958)
- 8.- J. Lecomte, Discussions Farad. Soc., 9, 125 (1950); C.Duval,
R. Freymann y J. Lecomte; Bull. soc. chim. France, 19, 106
(1952).
- 9.- K. Ueno y A.E.Maetell, J. Phys. Chem., 59, 998 (1955)
- 10.- J. Fujita, K. Nakamoto y M. Kobayashi; J. Phys. Chem., 61,
1014 (1957).
- 11.- K. Nakamoto, P.J.McCarthy, A.Ruby y A.E.Martell; J. Am.
Chem. Soc., 83, 1066, 1272 (1961).
- 12.- L.J.Bellamy, G.S.Spicer y J.D.H.Strickland; J.Chem.Soc., 1952,
4653; L.J.Bellamy y R.F.Branch, ibid., 1954, 4487, 4491.

- 13.- H.F. Holtzclaw y J.P. Collman, J. Am. Chem. Soc., 79, 3318 (1957).
- 14.- R. West y R. Rilley, J. Inorg. & Nuclear Chem., 5, 295 (1958).
- 15.- K. Nakamoto, Y. Morimoto y A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 83, 4533 (1961).
- 16.- L. Sacconi, G. Carotti y P. Paoletti; J. Chem. Soc., 4257 (1958).
- 17.- A. E. Comyns, M. Gatehouse y E. Wait; J. Chem. Soc., 4655 (1958)
- 18.- R.L. Belford, A.E. Martell y M. Calvin; J. Inorg. & Nuclear Chem., 2, 11 (1956)
- 19.- R.L. Belford, A.E. Martell y M. Calvin; J. Inorg. & Nuclear Chem., 14, 169-178 (1960).
- 20.- J. Lecompte; Discussions Faraday Soc., No. 9, 125 (1950)
- 21.- C. Duval, R. Freyman y J. Lecompte; Bull. Soc. Chim. 106 (1952)
- 22.- K. Nakamoto, Y. Morimoto y A.E. Martell, J. Phys. Chem., 66, 346 (1962).

- 23.- H.F.Holtzclaw, Jr., y J.P.Collman, J. Am. Chem. Soc., 79, 3318 (1957).
- 24.- L. Claisen, Ber., 38, 695 (1905).
- 25.- M.L.Khorana and S.Y.Pandit, Jour. Indian Chem. Soc., Vol. 40, No. 9 (1963)
- 26.- J.Gómez Lara, Bol. inst. quim. Univ. Nal. Aut. México, XVI, 27-31 (1964).
- 27.- L.H.Jones, Spectrochim, Acta , 10, 395 (1958)
- 28.- K.Nakamoto "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, Inc., New York 1963 (pp 59).
- 29.- M.Calvin y K.W.Wilson, J.Am.Chem.Soc., 67, 2003 (1945)
- 30.- M.P.Sahakari y A.J.Mukhedkar; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 888-892 (1971).
- 31.- J.P.Day y L.M.Venanzi; J. Chem.Soc.(A), 1363 (1966)