

ALGUNOS COMPLEJOS DE CARBOXILATOS DE URANIO (IV) Y 1-PIRAZOLILBORATO

OMAR VELASQUEZ, Ph. D.*

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización, mediante espectroscopía de infrarrojo y H^1 -NMR de complejos de acetato de uranio, dietil carbamatos y dietilditiocarbamatos y 1-pirazolil-borato.

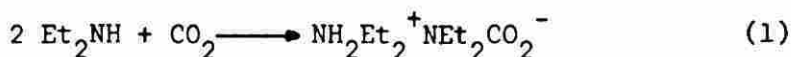
ABSTRACT

Complexes of Uranium acetate, diethyl carbamate, diethyldithiocarbamate and the 1-pirazolylborate ligand have been prepared. Their IR, H^1 NMR and electronic spectra are reported.

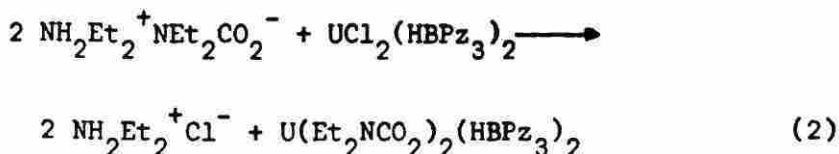
RESULTADOS Y DISCUSION

Los complejos del tipo $UCL_2(HBPz_3)_2$ han mostrado¹ un comportamiento estable hacia oxidaciones y el grupo 1-pirazolil-borato se encuentra unido en forma bidentada. El gran efecto estabilizante de este ligando se demostró en este trabajo, de tal forma que los átomos de cloro fueron remplazados sin la oxidación del uranio (IV).

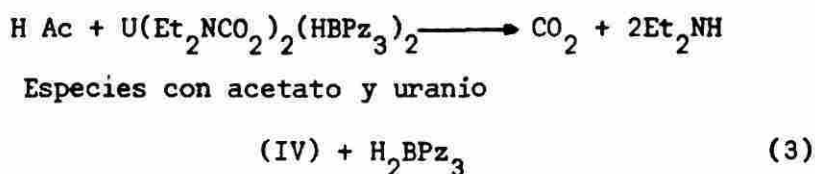
La primera reacción que se llevó a cabo fue la síntesis de un complejo del N,N-dietilcarbamato mediante una preparación *in situ* de la sal del dietilcarbamato:



* Universidad del Valle—Departamento de Química



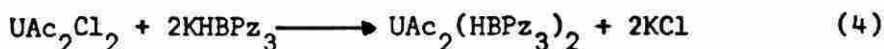
El medio de reacción debe ser totalmente anhidro para minimizar la formación de productos de hidrólisis². El producto se aisló como un polvo verde claro el cual fue soluble en la mayoría de solventes orgánicos comunes tales como acetona, diclorometano, thf, benceno, tolueno y aun n-pentano. Esta conducta nos permite en primera aproximación concluir que el producto es monomérico; el complejo se descompone, produciendo gas, cuando se trata con ácidos tal como acético glacial:



El espectro de infrarojo del complejo $\text{U}(\text{Et}_2\text{NCO}_2)_2(\text{HBPz}_3)_2$ se registró en HCB, Nujol y en solución de cloroformo ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$). Las asignaciones tentativas aparecen consignadas en la Tabla 1.

Las posiciones de $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ muestran una separación, $\Delta\nu$ del orden de 100 cm^{-1} lo cual podría ser característico de un grupo bidentado. El espectro de reflectancia (500–2200 nm) es típico para un átomo de uranio (IV) con coordinación de 8 lo cual sugiere que el ligando HBPz_3 es bidentado en este complejo; la Tabla 2 presenta las absorciones en la región 500–2200 nm.

Se realizó una segunda reacción que dio lugar a la formación del complejo $\text{U}(\text{OAc})_2(\text{HBPz}_3)_2$ pero usando una ruta diferente:



El compuesto verde obtenido fue muy soluble en solventes orgánicos comunes, y se puede concluir que en solución se encuentra una especie monomérica la cual se oxida rápidamente en presencia de oxígeno. El espectro de reflectancia sólida (500–2200 nm) presenta un aspecto característico de un uranio (IV) de coordinación 8. Los espectros de i.r. se registraron para la región $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ en nujol, HCB y solución en CHCl_3 (ver Tabla 3). El espectro presenta rasgos similares al $\text{UCl}_2(\text{HBPz}_3)_2$ pero también aparecen otros aspectos interesantes.

Tabla No. 1

ALGUNAS FRECUENCIAS CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO
 $U(Et_2NCO_2)_2(HBPz_3)_2$

			Asignación
3120 (w)	3120 (w)	3120 (vw)	$\nu C-H$
2450 (m)	2460 (m)	2450 (m)	$\nu B-H$
2410 (m)	2410 (m)	2400 (s)	$\nu B-H$
1540 (s,sh)	1550 (s,sh)	1550 (s,sh)	$\nu_{as}(OCO)$
1510 (s,sh)	1510 (s,sh)	1500 (s,sh)	$\nu_{as}(OCO)$
1500 (vs)	1500 (vs)	1480 (vs)	νCN
1440 (s)	1435 (vs)	1430 (vs)	$\nu_s(OCO)$
1400 (s)	1400 (s)	1400 (vs)	$\nu_s(OCO)$
300 (s)	-	0	$\nu U-N$

HCB = hexaclorobutadieno

s,sh = hombro fuerte

w = debil

s = fuerte

m = media

vs = muy fuerte

Para la mayoría de los carboxilatos se ha observado que $\nu_{as}(OCO)$ viene con una multiplicidad de bandas en los espectros i.r. en nujol.

Pero el espectro en solución no presenta estos rasgos. Esto nos hace pensar que el grupo carboxilato en estos compuestos presenta acoplos vibracionales³. Otro punto de interés es que sólo existe en el i.r. un modo de vibración de doblamiento $\delta(OCO)$ a 670 cm^{-1} . Para acetatos que forman puentes⁴ existen dos frecuencias: a 670 cm^{-1} y a 630 cm^{-1} . La diferencia en $\nu_{as}(OCO)$ y $\nu_s(OCO)$ es del orden de 150 cm^{-1} la cual es un poco menor que para la sal sódica (164 cm^{-1}). Esta es una evidencia de que los grupos acetatos son bidentados.

Se llevaron a cabo un gran número de ensayos para aislar el complejo $U(Et_2NCS_2)_2(HBPz_3)_2$ pero los resultados fueron negativos, se encontraron siempre dos sólidos como puntos de reacción.

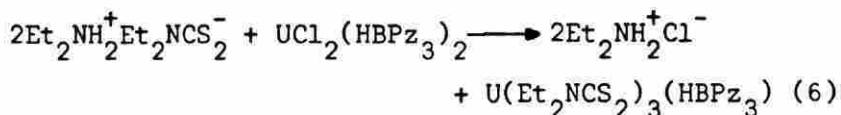
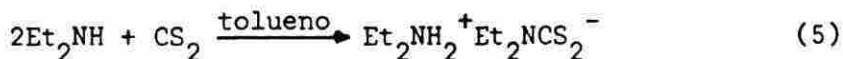
La reacción intentada fue la siguiente:

Tabla No. 2

ESPECTRO DE REFLECTANCIA SOLIDA (2200–500nm) PARA
 $U(Et_2NCO_2)_2(HBPz_3)_2$ y $U(CH_3CO_2)_2(HBPz_3)_2$

$U(Et_2NCO_2)_2(HBPz_3)_2$	$U(CH_3CO_2)_2(HBPz_3)_2$
550 (w)	550 (w)
650 (s)	650 (s)
	760 (m,sh)
810 (w)	810 (m)
1060 (vs)	1080 (vs)
1400 (s)	1300 (s,sh)
1700 (s,sh)	1400 (s)
	1730 (m)

intensidades relativas en parentesis



La reacción (5) es exotérmica y rápida, tolueno o benceno son excelentes solventes para llevar a término la reacción. Sin embargo, el producto es inestable y desproporciona en un compuesto amarillo verdoso identificado como $U(Et_2NCS_2)_3(HBPz_3) \cdot 3C_6H_6$. El otro compuesto es pardo-rojizo y el microanálisis dio como resultado un compuesto de fórmula $(Et_2NH_2)U(Et_2NCS_2)(HBPz_3)_3Cl$.

La conclusión que se puede sacar de esta información es que la reacción de desproporción ocurre de la manera siguiente:

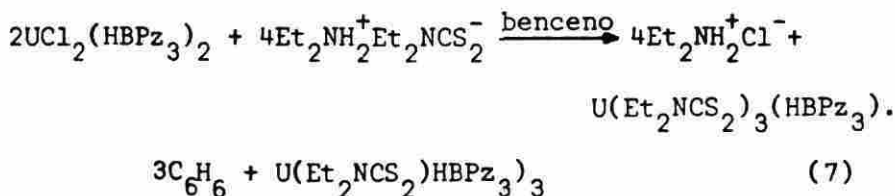
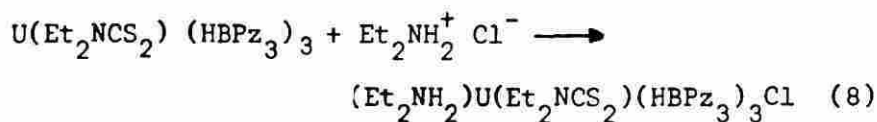


Tabla No. 3

ESPECTRO I. R. DE $UAc_2(HBPz_3)_2$ EN CM^{-1}

Nujol	HCB	$HCCl_3$	Asignación
3110 (w)	3120 (w)		$\nu B-H$
2455 (s)	2460 (s)	2400 (m)	$\nu B-H$
1700 (vw)			
1660 (vw)			
1570 (s,sh)	1565 (vs)	1565 (s)	$\nu as(OCO)$
1545 (vs)			
1500 (vs)	1505 (s)	1505 (s,sh)	νCN
1400 (vs)	1408 (s)	1405 (vs)	$\nu s(OCO)$
	1390 (s,sh)		
670 (m)	650 (s)	670 (vs)	$\delta(OCO)$
615 (s)			$\pi(OCO)$
570 (m,sh)			
500 (w,sh)			$\rho(OCO)$
465 (w,b)			$\nu(OCO)$
330 (m)			$\nu U-N$
240 (m)			$\nu U-O$

b = amplia



Los espectros de i.r. no mostraron presencia de grupos UO_2^{++} luego ambos compuestos son de U(IV). Existe un pico interesante a 1485 cm^{-1} , el cual es la conocida banda tiouroides encontrada en muchos ditiocarbamatos quelatos^{5 6}. Esta banda aparece a Ca. 1500 cm^{-1} y se debe al νCN de un orden de enlace superior a 1 y con carácter polar. El único pico que se observó a 995 cm^{-1} se asignó al modo de vibración

ν C-S para un grupo ditiocarbamato quelado⁷. En todos los espectros i.r de esta pareja de compuestos el ligando HBPz₃ presenta sus frecuencias características invariables (Ver Tabla No.4).

El espectro reflectancia del complejo U(Et₂NCS₂)₃(HBPz₃).3C₆H₆ es típico de un átomo de uranio de coordinación 8. El espectro de H¹ nmr (60 MHz) mostró seis señales que se asignan a los grupos Pirazol enlazados (B) y los no enlazados (U).

Tabla 4

ALGUNAS FRECUENCIAS CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO
U(Et₂NCS₂)₃(HBPz₃).3C₆H₆

	Asignaciones
3098 (w)	νB-H
2490 (w)	νB-H
1495 (w)	
1485 (s)	νCN
1355 (s)	
1275 (s)	
1204 (s)	
1140 (s)	
990 (m)	νC-S
840 (w)	
565 (w)	
470 (m)	
450 (w)	
425 (w)	
395 (w)	
350 (s)	νCSS
325 (w)	νU-N

Existen otras dos señales que se asignan al grupo CH_3CH_2 . Esta asignación nos permite concluir que en el compuesto el ligando HBPz_3^- es bidentado (Tabla 5).

Tabla No. 5

H^1 -NMR DEL COMPLEJO $\text{U}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3(\text{HBPz}_3) \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ EN CD_2Cl_2

H(3)	B	9.45 (2)
H(5)	B	4.85 (2)
H(4)	B	7.09 (2)
H(3,5)	U	8.88 (2)
H(4)	U	6.60 (1)
BH		1.89 (1)
CH_2		4.55 (12)
CH_3		0.92 (18)
C_6H_6		6.85 (-)

B= Enlazado

U= No enlazado

Los números en paréntesis son los valores de integración.

PARTE EXPERIMENTAL

Los compuestos preparados son sensibles al aire y se manejaron en una caja seca bajo atmósfera de nitrógeno. Todos los solventes usados fueron purificados y almacenados bajo nitrógeno. $\text{UCl}_2(\text{HBPz}_3)$ fue preparado según método descrito por Bagnall et al (1) $\text{UAc}_2\text{Cl}_2\text{-thf}$ fue sintetizado por método diseñado por el autor. KHBPz_3 fue preparado según técnica de Trofimenko⁷.

Preparación de $\text{UAc}_2\text{Cl}_2\text{-thf}$

Tetracloruro de uranio (1.0g, 2.6 mmol) se disolvió en thf(10 ml) y se añadió acetato de plata (0.9g, 4.2mmol). La mezcla se dejó bajo agitación toda la noche formándose una solución verde y un sólido

(AgCl). Después de filtrar se evaporó la solución, el residuo se lavó con n-pentano (3-10 ml) y luego el sólido se secó en la línea de vacío por ocho horas. El sólido formado fue insoluble en cloroformo, acetona o diclorometano. Los resultados de microanálisis están consignados en la tabla No. 6. El espectro i.r. mostró grupos acetato bidentados.

Preparación de $UAc_2(HBPz_3)_2$

$UAc_2Cl_2 \cdot thf$ (0.2g, 0.47 mmol), $K(HBPz_3)$ (0.2368g, 0.94 mmol) y 10 ml de CH_2Cl_2 se dejaron agitando por dos horas, después de remover la sal formada, KCl, la solución verde se evaporó a sequedad. El aceite obtenido fue solidificado con n-pentano. el complejo verde obtenido mostró ser soluble en acetona y diclorometano de los cuales puede ser recristalizado, mezclándolos con n-pentano (microanálisis en Tabla No. 6).

Preparación de $U(Et_2CNO_2)_2(HBPz_3)_2$

CO_2 seco se hizo burbujear por 1 hora a través de una solución de Et_2NH (0.42 ml, 4 mmol) en 20 ml de benceno seco. A esta solución del carbamato se añadió $UCl_2(HBPz_3)_2$ (0.734g, 1mmol) se formó una solución y cuando la solución se dejó en reposo por 12 horas se completó la formación de $Et_2NH_2^+Cl^-$. Después de filtrar el sólido verde y la varla con n-pentano (1x3 ml) se secó al vacío.

Solubilidad: muy soluble en benceno, diclorometano, tolueno y acetona (microanálisis en tabla No. 6).

Preparación de $U(Et_2NCS_2)_3(HBPz_3)_3 \cdot 3C_6H_6$

A una solución de Et_2NH (10.42ml, 4mmol) en 30 ml de benceno se añadió $UCl_2(HBPz_3)_2$ (0.734g, 1mmol). Esta mezcla fue luego tratada con CS_2 (0.12 ml, 2mmol) y dejada bajo agitación por 12 horas se formó un sólido amarillo verdoso y una solución pardo-rojiza. El sólido se separó y lavó con n-pentano (2 x 5 ml) y secó al vacío. El producto fue analizado (Ver Tabla No. 6), y su solubilidad se encontró alta en acetona, diclorometano y thf, pero insoluble en n-pentano.

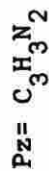
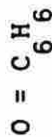
Después de evaporar la solución rojiza se obtuvo un sólido que correspondió a una composición $(Et_2NH_2)U(Et_2NCS_2)_3(HBPz_3)_3Cl$.

Medidas Físicas: Los espectros de infrarojo se registraron con un espectrómetro Perkin Elmer PE577 (4000-200 cm^{-1}) y un Peje Unicam SP2300 (4000-600 cm^{-1}). Las muestras fueron montadas en nujol,

Tabla No. 6

RESULTADOS DE MICROANALISIS

Compuesto	Nitrógeno		Carbono		Hidrogeno		Halogeno		Metal	
	T	R	T	R	T	R	T	R	T	R
K(HBPz ₃)	33.3	32.8	42.8	42.2	4.0	4.2				
UCl ₂ (HBPz ₃) ₂	22.7	21.8	29.5	29.4	2.7	3.5	9.7	9.9	32.3	31.9
U(OAc) ₂ Cl ₂ .THF			19.2	18.1	2.8	2.5	14.2	14.7	47.7	48.1
U(OAc) ₂ (HBPz ₃) ₂	21.9	22.8	33.8	33.7	3.3	2.8	-	-	30.5	29.9
U(Et ₂ NCO) ₂ (HBPz ₃) ₂	21.9	21.0	37.5	36.9	4.5	4.8	-	-	26.6	27.2
U(Et ₂ NCS) ₂ (HBPz ₃) ₃ .30	11.1	11.9	44.6	44.0	5.1	5.1	-	-	21.1	20.9



HCB o en cloroformo. Reflectancia de los sólidos se tomaron en un instrumento Beckman DK2A (2200–500 nm) con Mg O como referencia. ^1H -nmr se registró en un espectrómetro Bruker WP80.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis sinceros agradecimientos al señor M.A. Hart por los microanálisis de C,H, N,S, Cl y U, a la Universidad del Valle, el Consejo Británico y a Colciencias por el soporte económico para poder realizar este proyecto.

BIBLIOGRAFIA

1. BAGNALL, K.W., Edwards, J., DUPREEZ, J.G.H. y WARREN, R.F., J. Chem. Soc. (Dalton),1975, 140.
2. CALDERAZZO, F., DELL'AMICO, G., NETTI, R. y PASQUALLI, M. Inorg. Chem. 1978, **17**, 471.
3. HEYNS, A.M., J. Mol. Struct., 1972, **11**, 93.
4. GRDENIC, D. y KORPAR-COLIG, B., J. Inorg. Nucl. Chem, 1968, **30**, 1751.
5. CHATT, J. DUNCANSON, L.A. y VENANZI, L.M. Nature, 1956, **177**, 1042.
6. BONATI, F. y UGO, R., J. Org. Chem., 1967 **10**, 257.
7. TROFIMENKO, S., J. Amer. Chem. Soc., 1967, **89**, 6288.