

COMPLEJOS DE HALOGENO ACETATOS DE URANIO (IV) Y TORIO (IV) CON SULFOXIDOS Y FOSFINOXIDOS

OMAR VELASQUEZ *, K.W. BAGNALL, H. H. ALVAREZ,
I. BERRIO, L. MONTALVO

RESUMEN

En este trabajo se ha investigado el efecto sterico sobre los modos de coordinación del grupo carboxilato (unidentado, bidentado y puente), en complejos de halogeno acetato con fosfinóxidos y sulfóxidos y la correlación de los resultados con el modelo "Cone Angle" el cual ha sido descrito en otra publicación previa¹. Los complejos preparados son: $M(\text{RCO}_2)_4 \cdot n\text{L}$ donde $n = 4$, $M = \text{Th}$ ó U , $L = \text{Me}_2\text{SO}$ (dmso), $R = \text{CF}_3$ y $L = \text{Me}_3\text{PO}$ (tppo); $n = 3$, $M = \text{Th}$, $L = \text{tppo}$, $R = \text{CF}_3$ y $L = \text{dmso}$, $R = \text{OCCl}_3$; $M = \text{U}$, $L = \text{tppo}$, $R = \text{CF}_3$ y $L = \text{dmso}$, dppo , $R = \text{CCl}_3$; $n = 2$, $M = \text{Th}$, $L = \text{tppo}$, $R = \text{CF}_3$, CHCl_2 ; $n = 1$, $M = \text{Th}$ ó U , $L = \text{dmso}$.

ABSTRACT

Several complexes of thorium (IV) and Uranium (IV) carboxylates with phosphine oxides and sulphoxides of the general formula $M(\text{RCO}_2)_4 \cdot n\text{L}$ [where $n=4$, $M = \text{Th}$ or U , $L = \text{Me}_2\text{SO}$, $R = \text{CF}_3$ and $L = \text{Me}_3\text{PO}$; $n = 3$, $M = \text{Th}$, $L = \text{Me}_3\text{PO}$, $R = \text{CF}_3$ and $L = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$ or Me_2SO , $R = \text{CCl}_3$; $M = \text{U}$, $L = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $R = \text{CF}_3$ and $L = \text{Me}_2\text{SO}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$, $R = \text{CCl}_3$; $n = 2$, $M = \text{Th}$, $L = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$, $R = \text{CF}_3$, CHCl_2 ; $n = 1$, $M = \text{Th}$ ó U , $L = \text{Me}_2\text{SO}$] have been made in order to investigate the effects of steric crowding on the bonding fashion of the carboxylate group (monodentate, bidentate or bridging) and the correlation of results with the cone-angle approach to steric crowding which was described in a recent paper¹.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Preparación de los complejos

Aunque los halogenoacetatos de uranio y torio de partida son insolubles en diclorometano, se disuelven en presencia de los ligandos

* Universidad del Valle Departamento de Química

tmpo, tppo, dmso o dpso y mediante la adición de n-pentano a la solución anterior se precipita el complejo que en el caso de torio son blancos y del uranio (IV), verdes. Las estequiometrías encontradas no parecen estar relacionadas de una forma simple con el tamaño del ligando o aquél del grupo halógeno alquílico del ácido (ver tabla No. 1).

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

a) **Los ligandos:** en todos los casos el corrimiento en $\nu X = 0$ donde $X = P$ o S del ligando coordinado fue grande y para algunos complejos los picos se presentaron con dos o tres componentes (ver tabla No. 2).

Con los complejos de tppo se encuentran algunos fuertemente coordinados $\Delta\nu P = 0$ sobre 120 cm^{-1} y otros con coordinación débil $\nu P = 0.45\text{--}65\text{ cm}^{-1}$. Con el tmpo se presentan picos simples con $\Delta\nu P = 0$ sobre 120 cm^{-1} que indican fuerte coordinación excepto en el complejo $\text{Th}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{tmpo}$ donde existen picos compuestos, uno indicando una fuerte coordinación y otro que indica una débil coordinación $\Delta\nu P = 0$ de 20 cm^{-1} . En los compuestos derivados de dmso siempre se presentó un solo pico y los desplazamientos en el caso del dpso son de menor valor que con dmso. Esto correlaciona muy bien con los tiempos de reacción los cuales son muy rápidos con el ligando dmso.

b) El grupo carboxilato

Para la asignación de la forma como el grupo carboxilato está unido al metal, se consideran de suma importancia las tendencias en la posición de, y la separación entre las vibraciones de estiramiento $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$. Este criterio puede llevar a falsas interpretaciones en los casos donde existe la posibilidad de enlace de hidrógeno intramolecular².

Las frecuencias asignadas a $\nu_{as}(\text{OCO})$ son substancialmente mayores que las reportadas para las sales sódicas de los ácidos carboxílicos³. $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$ muestran un grado considerable de apertura excepto en el caso de los complejos con tmpo. Se ha sugerido⁴ que las aperturas del orden de 30 cm^{-1} en los modos $\nu_{as}(\text{OCO})$ son origen de acoples vibracionales en el estado sólido lo cual puede verse claramente cuando se registran en los espectros en dispersiones con nujol y en solución (cloroformo como solvente).

Las diferencias en las posiciones $\nu_{as}(\text{OCO})$ y $\nu_s(\text{OCO})$ nos permiten presentar un diagnóstico tentativo del modo de coordinación del grupo carboxílico⁵.

TABLE 1.

RESULTADOS ANALITICOS (%)

COMPLEJO	Metal	C	H	Halogen	P or S	Yield
Th(O ₂ CCF ₃) ₄ ·3tppo	23.0 (24.2)	21.0 (21.3)	2.7 (2.8)		8.4 (9.7)	47
U(O ₂ CCF ₃) ₄ ·4tppo	23.0 (22.5)	22.5 (22.7)	3.3 (3.4)		11.5 (11.7)	51
Th(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·4tppo	17.9 (18.6)	18.6 (19.2)	2.9 (2.9)		9.8 (9.9)	45
U(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·4tppo	19.3 (19.0)	19.7 (19.1)	3.5 (2.9)		10.3 (9.9)	49
Th(O ₂ CCHCl ₂) ₄ ·4tppo	20.0 (20.8)	21.2 (21.6)	3.4 (3.6)		9.8 (11.2)	41
U(O ₂ CCHCl ₂) ₄ ·4tppo	22.7 (21.3)	20.6 (21.5)	3.3 (3.6)	25.6 (25.4)	11.0 (11.1)	54
Th(O ₂ CCF ₃) ₄ ·2tppo	17.6 (18.7)	42.7 (42.6)	2.7 (2.4)		4.3 (5.0)	59
U(O ₂ CCF ₃) ₄ ·3tppo	16.1 (15.6)	48.2 (48.8)	2.5 (3.0)		6.0 (6.1)	55
Th(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·3tppo	13.6 (13.5)	43.3 (43.4)	2.7 (2.6)		5.5 (5.4)	52
U(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·2tppo	16.8 (16.5)	38.1 (36.6)	2.3 (2.1)	30.4 (29.5)	4.7 (4.3)	56
Th(O ₂ CCHCl ₂) ₄ ·2tppo	16.5 (17.9)	39.3 (40.6)	2.7 (2.6)		4.5 (4.8)	45
U(O ₂ CCHCl ₂) ₄ ·2tppo	17.9 (18.2)	39.4 (40.4)	2.4 (2.6)	22.3 (21.7)	4.7 (4.75)	47
Th(O ₂ CCF ₃) ₄ ·4dmso	23.0 (23.3)	18.8 (19.3)	2.2 (2.4)		12.3 (12.8)	65
U(O ₂ CCF ₃) ₄ ·4dmso	24.3 (23.8)	18.9 (19.2)	2.4 (2.4)		12.2 (12.8)	72
Th(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·3dmso	21.2 (20.8)	14.7 (15.1)	1.5 (1.6)		8.6 (8.6)	42
U(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·3dmso	22.3 (21.2)	14.9 (15.0)	1.5 (1.6)	36.5 (37.9)	7.2 (8.6)	58
Th(O ₂ CCHCl ₂) ₄ ·dmso	28.5 (28.2)	14.7 (14.6)	1.2 (1.2)		3.9 (3.9)	48
U(O ₂ CCHCl ₂) ₄ ·dmso	28.3 (28.8)	14.5 (14.5)	1.1 (1.2)	33.9 (34.3)	3.8 (3.9)	56
Th(O ₂ CCF ₃) ₄ ·2dpsp	22.0 (21.3)	35.8 (35.3)	1.6 (1.8)		5.8 (5.9)	53
U(O ₂ CCF ₃) ₄ ·2dpsp	22.8 (21.8)	35.6 (35.1)	2.0 (1.8)	21.2 (20.8)	6.0 (5.8)	66
Th(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·2dpsp	18.2 (18.0)	29.2 (29.9)	1.5 (1.6)		4.8 (5.0)	41
U(O ₂ CCCl ₃) ₄ ·3dpsp	16.6 (15.9)	34.6 (35.4)	1.9 (2.0)	28.7 (28.5)	6.3 (6.4)	61

* Calculated values in parentheses.

En nuestro caso las diferencias caen dentro de dos categorías, una en el rango $137-193\text{ cm}^{-1}$ para compuestos con grupos puente y la otra de aquellos compuestos de rango $245-315\text{ cm}^{-1}$ donde se sospecha de una coordinación unidentada⁶. En el caso de los trifluoroacetatos se ha demostrado⁵ que los valores de $\nu(\text{OCO})$ para el grupo carboxilato unidentado se encuentran en el rango $1692-1720\text{ cm}^{-1}$ mientras que para modos bidentado o puente esta frecuencia aparece en la región $1592-1060\text{ cm}^{-1}$. Sobre estos criterios, todos los complejos de trifluoroacetatos de torio (IV) y uranio (IV) contienen grupos unidentados y en la mayoría del resto de complejos se encuentran grupos bidentados o puentes (Ver tabla No. 2).

Con el objeto de profundizar éste análisis un tanto más, se aplicó el modelo "Cone Angle Factor" (c.a.f.), con el fin de predecir mediante la consideración de efectos estéricos el modo de coordinación de los carboxilatos. Los valores calculados c.a.f. para 17 compuestos de uranio (IV) de conocida estructura, indican¹ que el valor promedio es 0.80 ($\sigma = 0.03$) y que para valores $\Sigma\text{c.a.f.}$ menores de 0.77 los efectos estéricos secundarios, como los causados por los grupos R en fosfinóxidos R_3PO ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ó Me_2N), son requisitos para la formación de un complejo estable. Como una aproximación de primer orden se calcularon para los complejos carboxilatos los valores de c.a.f. en compuestos unidentados y bidentados (o puente) usando el método propuesto por Bagnall y Li-Xing-Fu¹, los valores obtenidos fueron 0.09 para unidentados y 0.18 para bidentados.

Los valores calculados para ligandos neutros (sulfóxidos o fosfinóxidos) fueron 0.10 (torio) y 0.11 (uranio). En la tabla No. 3, se presentan los resultados obtenidos de $\Sigma\text{c.a.f.}$ para todas las posibilidades de enlace del grupo carboxilato las cuales aparecen correlacionadas gráficamente en las figuras Nos. 1 y 2.

De la tabla No. 3 puede verse que los compuestos *tetrakis* $\text{U}(\text{RCO}_2)_4 \cdot 4\text{L}$, donde L = tmpo con $\text{R} = \text{CF}_3$, CCl_3 ó CHCl_2 y L = dmsó y $\text{R} = \text{CF}_3$, los grupos carboxilatos son todos unidentados ($\Sigma\text{c.a.f.} = 0.80$), mientras que para torio, $\text{Th}(\text{RCO}_2)_4 \cdot 4\text{L}$, L = tmpo y $\text{R} = \text{CCl}_3$, CHCl_2 y L = dmsó con $\text{R} = \text{CF}_3$, los grupos son probablemente unidentados o tres grupos son unidentados y uno es bidentado o puente.

Similarmente para los complejos *tris* $\text{U}(\text{RCO}_2)_4 \cdot 3\text{L}$ donde L = tppo y $\text{R} = \text{CF}_3$, L = dpsó o dmsó y $\text{R} = \text{CCl}_3$, hay probablemente tres grupos carboxilato unidentados y uno puente o bidentado, para los complejos de torio, $\text{Th}(\text{RCO}_2)_4 \cdot 3\text{L}$ donde L = tmpo con $\text{R} = \text{CF}_3$, y L = tppo o dmsó con $\text{R} = \text{CCl}_3$, puede existir números iguales de grupos carboxilato unidentados y bidentados o tres grupos unidentados y

TABLA 2. ESPECTROS DE i.r. DE LOS COMPLEJOS DE HALOGENOACETATOS DE TORIO Y URANIO (IV).

COMPLEJO	$\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\pi(\text{OCO})$	$\rho(\text{OCO})$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\Delta\nu_{\text{C-O}}^a$	
X = O ₂ CCF ₃	ThX ₄ -2tppo	1 730vs 1 635s	1 475s 1 410vs	255 225	790s 725vs	615m 600m	521m 1 070	50, 120	
	UX ₄ -3tppo	1 705vs 1 630m	1 485vs 1 400vs	220 230	795m 788m 780m 730vs	615vw 600w	520m 1 050	50, 140	
	UX ₄ -3tppo ^a	1 705vs	1 420m (sh) 1 360s	285 (345)			1 140, 1 050	50, 140	
ThX ₄ -3tmpo	1 750vs 1 700vs 1 680vs	1 470s 1 405m	280 295 (275)	793s 720s	610w 595w (sh)	522w	1 140, 1 100	20, 60	
	UX ₄ -4tmpo	1 680vs	1 420vs	260	795vs 719vs	675m 600m	520m 1 100	60	
	UX ₄ -4tmpo ^a	1 680vs	1 410vs	270					
ThX ₄ -4dmso	1 690vs, br 1 580m (sh)	1 410vs 1 320m	280 260	720vs 790vs	600s	525s	990	66	
	UX ₄ -4dmso	1 720s (sh) 1 700vs 1 580m (sh)	1 410vs 1 400vs 1 315m	310 300 265	790vs 719vs	600s	520m	990	66
	ThX ₄ -2dpso	1 770s (sh) 1 730s (sh) 1 700s (sh) 1 665vs	1 470m 1 400m	300 230 (300) (265)	790s 721s	605m	520m	980	58
ThX ₄ -2dpso ^a	1 680vs	1 480m 1 420m	200 (260)						
	UX ₄ -2dpso	1 730vs (sh) 1 700vs 1 620s (sh)	1 475s 1 395s	255 305 (255)	800s 790s 720s	610m 600m	520m 510m	975	63
	UX ₄ -2dpso ^a	1 680vs	1 475m 1 400m	205 (280)					
X = O ₂ CCCl ₃	ThX ₄ -3tppo	1 710vs 1 695vs 1 640vs	1 390s 1 310vs 1 285vs	320 385 425	725s 690s		465m	1 130, 1 065	60, 125
	UX ₄ -2tppo	1 710vs 1 622s 1 610s	1 390vs 1 295vs	320 415	725vs 685vs		480w	1 125, 1 062	65, 128
	UX ₄ -2tppo ^a	1 710s 1 618a	1 390vs 1 290m	320 428					
ThX ₄ -4tmpo	1 685vs	1 350m	335	725vs 675vs 675m		450m	1 105	55	
	UX ₄ -4tmpo	1 675vs	1 335vs	340					
	UX ₄ -4tmpo ^a	1 660vs	1 340s	320		620w	480m	1 100	60
ThX ₄ -3dmso	1 710vs 1 675m 1 628vs	1 370vs 1 295vs	340 380 (333)	760vs 725s		480m	980	76	
	ThX ₄ -3dmso ^a	1 690vs 1 625m (sh)	1 385s 1 320s	305 305					
	UX ₄ -3dmso	1 710vs 1 625vs	1 380s (sh) 1 350vs	330 275 (355)	760vs 721vs	540w, br	480vs	1 005	51
UX ₄ -3dmso ^a	1 710s (sh) 1 665vs	1 380vs	330 (285)						
	ThX ₄ -2dpso	1 720vs 1 690vs 1 615vs	1 380vs 1 300vs	340 390 (315)	765vs 725vs	655m (sh)	510m	980	58
	ThX ₄ -2dpso ^a	1 660vs 1 615m (sh)	1 390vs 1 300m	270 315					
UX ₄ -3dpso	1 705vs 1 680s 1 630vs	1 380s 1 290vs	325 390 (340)	770s 721s	665m (sh)	505vw	970	68	
	UX ₄ -3dpso ^a	1 630vs 1 665vs	1 380vs	285					
	X = O ₂ CCHCl ₃	ThX ₄ -2tppo	1 690vs 1 655vs	1 425s 1 395s	265 260	725vs 670m	470w	1 145 1 130	45 60
UX ₄ -2tppo		1 592s 1 700vs 1 605vs 1 585vs	1 330s 1 415vs 1 315vs	262 285 290 (270)	725vs		440m	1 070 1 135 1 060	120 55 130
UX ₄ -2tppo ^a		1 700vs 1 635s 1 595m	1 415vs 1 350vs	285 285 (245)					

(Continúa)

(Continuación)

$\text{C(=O)PLE}_3\text{O}^{\ominus}$ $\text{X} = \text{O}_2\text{CCCl}_2$	$v_{\text{vib}}(\text{OCO})$	$v_{\text{vib}}(\text{OCO})$	$\frac{v_{\text{vib}}(\text{OCO})}{v_{\text{vib}}(\text{OCO})} \rightarrow$	$\xi(\text{OCO})$	$\pi(\text{OCO})$	$\rho(\text{OCO})$	$v_{\text{X-O}}$	$\Delta v_{\text{X-O}}^a$
$\text{ThX}_4 \cdot 4\text{trino}$	1.670vs 1.600m	1.340s	330 (260)	718vs 675m		460w	1.100	60
$\text{UX}_4 \cdot 4\text{trino}$	1.650vs 1.605s (sh)	1.340vs	310 (265)	710m 675m, br		460w	1.100	60
$\text{UX}_4 \cdot 4\text{trino}^b$	1.665vs 1.605s (sh)	1.330vs	335 (273)					
$\text{ThX}_4 \cdot \text{dmso}$	1.690m 1.610s (sh) 1.580vs	1.405s	285 (205) (175)	730m		468w	1.005	51
$\text{ThX}_4 \cdot \text{dmso} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.610vs	1.420m	190					
$\text{UX}_4 \cdot \text{dmso}$	1.690m 1.605s (sh) 1.550vs	1.398s 1.320w	292 288 (260)	735s 725s		465s	995	59

$a_j = P \text{ ó } S$

^b solución en cloroformo

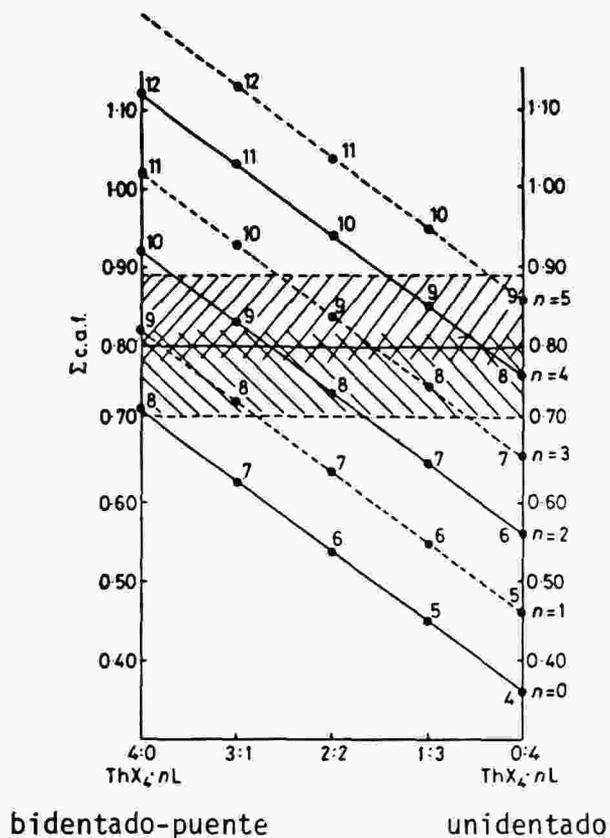
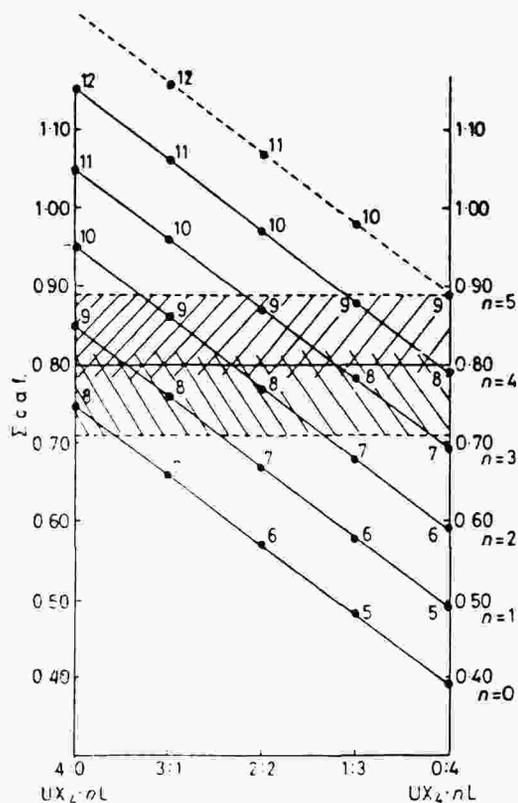


FIGURA 1. Σ c.a.f. y número de coordinación de halogenoacetatos de torio.



bidentado-puente

unidentado

FIGURA 2. Σ c.a.b. y número de coordinación de halogenoacetatos de uranio (IV).

uno bidentado. Este último modo puede ser el favorito en el caso de $\text{Th}(\text{RCO}_2)_4 \cdot 3\text{tppo}$.

Para todos los complejos *bis* $\text{M}(\text{RCO}_2)_4 \cdot 2\text{L}$, existe igual probabilidad de tener ya sea tres grupos bidentados y uno unidentado, o dos bidentados y dos monodentados, mientras que en el complejo $\text{M}(\text{CHCl}_2\text{CO}_2)_4 \cdot \text{dmsO}$ ($\text{M}=\text{Th}, \text{U}$) es que los cuatro carboxilatos son bidentados o puentes, aunque es posible que la razón bidentados a unidentados sea de 3:1. Todas estas apreciaciones son consistentes con las predicciones realizadas a partir de los espectros de i.r. (ver tabla No. 4).

TABLA 3. VALORES CALCULADOS DE Σ c.a.f.*

COMPLEJO	bidentado o puente : unidentado					Coord.No.	Σ c.a.f.
	4 0	3-1	2 2	1:3	0 4		
Th(O ₂ CCF ₃) ₂ .2tppo	(0.92, CN10)	S R.	S R.	(0.65, CN7)	(0.56, CN6)	8	0.74
Th(O ₂ CCF ₃) ₂ .3tppo	(1.02, CN11)	(0.93, CN10)	S R.	S R.	(0.66, CN7)	8	0.75
Th(O ₂ CCCl ₃) ₂ .3tppo	(1.02, CN11)	(0.93, CN10)	S R.	S R.	(0.66, CN7)	8	0.75
Th(O ₂ CCCl ₃) ₂ .4tppo	(1.12, CN12)	(1.03, CN11)	(0.94, CN10)	S R.	(0.67, CN7)	8	0.76
Th(O ₂ CCHCl ₂) ₂ .2tppo	(0.92, CN10)	S R.	S R.	(0.65, CN7)	(0.56, CN6)	8	0.74
Th(O ₂ CCHCl ₂) ₂ .4tppo	(1.12, CN12)	(1.03, CN11)	(0.94, CN10)	S R.	S R.	8	0.76
Th(O ₂ CCF ₃) ₂ .4dmso	(1.12, CN12)	(1.03, CN11)	(0.94, CN10)	S R.	S R.	8	0.76
Th(O ₂ CCF ₃) ₂ .2dpso	(0.92, CN10)	S R.	S R.	(0.65, CN7)	(0.56, CN6)	8	0.74
Th(O ₂ CCCl ₃) ₂ .3dmso	(1.02, CN11)	(0.93, CN10)	S R.	S R.	(0.66, CN7)	8	0.75
Th(O ₂ CCCl ₃) ₂ .2dpso	(0.92, CN10)	S R.	S R.	(0.65, CN7)	(0.56, CN6)	8	0.74
Th(O ₂ CCHCl ₂) ₂ .dmso	S R.	(0.73, CN9)	(0.64, CN8)	(0.55, CN7)	(0.46, CN6)	9	0.82
U(O ₂ CCF ₃) ₂ .3tppo	(1.05, CN11)	(0.96, CN10)	(0.87, CN9)	S R.	(0.69, CN7)	8	0.78
U(O ₂ CCF ₃) ₂ .4tppo	(1.16, CN12)	(1.07, CN11)	(0.98, CN10)	(0.89, CN9)	S R.	8	0.80
U(O ₂ CCl ₃) ₂ .2tppo	(0.94, CN10)	S R.	S R.	(0.67, CN7)	(0.58, CN6)	8	0.76
U(O ₂ CCl ₃) ₂ .4tppo	(1.16, CN12)	(1.07, CN11)	(0.98, CN10)	(0.89, CN9)	S R.	8	0.80
U(O ₂ CCHCl ₂) ₂ .2tppo	(0.94, CN10)	S R.	S R.	(0.67, CN7)	(0.58, CN6)	8	0.76
U(O ₂ CCHCl ₂) ₂ .4tppo	(1.16, CN12)	(1.07, CN11)	(0.98, CN10)	(0.89, CN9)	S R.	8	0.80
U(O ₂ CCF ₃) ₂ .2dpso	(0.92, CN10)	S R.	S R.	(0.67, CN7)	(0.58, CN6)	8	0.76
U(O ₂ CCF ₃) ₂ .4dmso	(1.16, CN12)	(1.07, CN11)	(0.98, CN10)	(0.89, CN9)	S R.	8	0.80
U(O ₂ CCCl ₃) ₂ .3dpso	(1.05, CN11)	(0.96, CN10)	(0.87, CN9)	S R.	(0.69, CN7)	8	0.78
U(O ₂ CCCl ₃) ₂ .3dmso	(1.05, CN11)	(0.96, CN10)	(0.87, CN9)	S R.	(0.69, CN7)	8	0.78
U(O ₂ CCHCl ₂) ₂ .dmso	S R.	(0.73, CN9)	(0.64, CN8)	(0.56, CN7)	(0.47, CN6)	8	0.74

* CN = Número de coordinación

SR = Región silenciosa

ESPECTROS ELECTRONICOS. Los espectros visible e infrarrojo cercano (500–2200 nm) de los complejos carboxilato de uranio–fosfinóxido se registraron usando reflectancia sólida y en soluciones clorofórmicas. Estos espectros presentaron el patrón tipo de un átomo de uranio (IV) en un ambiente de coordinación de índice > 8.

El espectro ¹⁹F n.m.r. del compuesto U(CF₃CO₂)₄.4tppo a 243°K en CDCl₃ mostró una sola resonancia a 8.4 ppm a campo alto lo cual sugiere que los cuatro CF₃CO–₂ son equivalentes. En condiciones idénticas al espectro del compuesto U(CF₃CO₂)₄.3tppo presentó nueve señales a +26, –5, –35, –46, –62, –68, –72, y –84 ppm consistente con la presencia de una mezcla de grupos trifluoroacetatos (unidentados y bidentados).

TABLA No.4

Tipo de coordinación del grupo carboxilato presente en los complejos sintetizados

COMPLEJO	PREDICCIÓN POR i.r.	PREDICCIÓN POR c.a.f.
$\text{Th}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{TPPO}$	monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{TMPO}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{TPPO}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{TMPO}$	monodentado	monodentado
$\text{Th}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{TPPO}$	Monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{TMPO}$	monodentado	monodentado
$\text{U}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{TPPO}$	monod-puente	monodentado
$\text{U}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{TMPO}$	monodentado	monodentado
$\text{Th}(\text{CCl}_2\text{HCO}_2)_4 \cdot 2\text{TPPO}$	monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CCl}_2\text{HCO}_2)_4 \cdot 4\text{TMPO}$	monodentado	monodentado
$\text{U}(\text{CCl}_2\text{HCO}_2)_4 \cdot 2\text{TPPO}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CCl}_2\text{HCO}_2)_4 \cdot 4\text{TMPO}$	monodentado	monodentado
$\text{Th}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{dmso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{dpso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 4\text{dmso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4 \cdot \text{dpso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{dmso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 2\text{dpso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{dmso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CCl}_3\text{CO}_2)_4 \cdot 3\text{dpso}$	monod-puente	monod-puente
$\text{Th}(\text{CCl}_2\text{HCO}_2)_4 \cdot \text{dmso}$	puente	monod-puente
$\text{U}(\text{CCl}_2\text{HCO}_2)_4 \cdot \text{dmso}$	puente	puente

PARTE EXPERIMENTAL

Los complejos fueron preparados tal como se describe en la publicación de Bagnall K.W, y Velásquez O⁶.

COMPUESTOS DE PARTIDA

Los halogenoacetatos se sintetizaron por el método publicado⁶ excepto que antes del secado los dicloroacetatos y trifluoroacetatos fueron lavados con CH_2Cl_2 ($4 \times 10 \text{ cm}^3$) seguido de n-pentano ($8 \times 10 \text{ cm}^3$), los tricloroacetatos se lavaron con tolueno caliente ($10 \times 10 \text{ cm}^3$), dicloro metano ($5 \times 10 \text{ cm}^3$) y éter dietílico ($8 \times 10 \text{ cm}^3$). Los ligandos tppo y dmso se usaron grado reactivo; tmpo fue preparado mediante el método publicado⁷. Dmso fue destilado al vacío y secado sobre tamices moleculares (tipo 4A). Todos los solventes, cloroformo, diclorometano, acetona, n-pentano fueron purificados y secados antes de usarlos.

PREPARACION DE LOS COMPLEJOS

a) Fosfinóxidos

A la suspensión del halogenoacetato 10.5 g en CH_2Cl_2 (10 cm^3) se añadió una solución de un exceso de ligando en el mismo solvente (3 cm^3). El carboxilato disuelve en cuestión de 10 minutos excepto en el caso de los di-tricloroacetatos con tppo donde se agitó por 12 horas. Después de filtrar el complejo fue precipitado con n-pentano. En algunos casos el complejo precipitó como un sólido cristalino en otros casos el producto aceitoso que se obtiene al principio fue solidificado con n-pentano. Todos los productos fueron lavados con n-pentano ($2 \times 10 \text{ cm}^3$) y secados por 6-12 h a 10^{-2} torr.

b) Sulfoxidos

Los complejos de dpso fueron preparados de igual manera como se describió en (a).

Los trifluoruro-acetatos disolvieron rápidamente pero los di-y-tricloroacetatos necesitaron agitación por 12 hrs. Los productos aceitosos que resultaron de la adición de n-pentano a los filtrados se solidificaron en reposo por 1 día.

Los complejos derivados de dmso se obtuvieron mediante la adición gota a gota del ligando a una suspensión del halógeno-acetato en

diclorometano (10 cm^3) hasta que se obtuvo una solución clara. La adición de n-pentano produjo un aceite que se extrajo varias veces con n-pentano y finalmente se obtuvieron los productos sólidos. La tabla No. 1 reúne todos los compuestos sintetizados con sus respectivos análisis de C, H, halógeno, metal, fósforo o azufre.

MEDIDAS FISICAS. Los espectros de i.r. fueron obtenidos con las muestras dispersas en nujol, HCB o en cloroformo usando espectrofotómetro Pye Unicam SP 2300 ($4000\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$) y uno Perkin Elmer PE 577 ($4000\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$). Espectros de reflectancia sólida se tomaron en un instrumento Beekmann DK 2A ($2200\text{--}500 \text{ nm}$) usando MgO como referencia.

Espectros electrónicos en solución en el mismo rango anterior se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 14. Los espectros de ^{19}F -nmr se obtuvieron usando un espectrómetro BRUKER WP80 (75 MHz).

AGRADECIMIENTOS

El autor desea tomar esta oportunidad para expresar los agradecimientos sinceros.

A los estudiantes de posgrado en Química Inorgánica Hernán Alvarez, Liliana Montalvo, e Ignacio Berrio por su participación directa en el desarrollo de parte de este trabajo de investigación.

A COLCIENCIAS y la Universidad del Valle por el apoyo financiero al proyecto.

Al Consejo Británico, y en especial al profesor K.W. Bagnall por su ayuda desinteresada y el uso de la infraestructura de investigación del Departamento de Química de la Universidad de Manchester.

Al señor Maurice Hart y su equipo de microanalistas de la Universidad de Manchester.

BIBLIOGRAFIA

1. K.W. BAGNALL and LI XING-FUI, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 1365.
2. K. NAKAMOTO, J. FUJITA, S. TANAKA y M. KOBAYASHI, J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**, 4904.
3. E. SPINNER, J. Am. Chem. Soc., 1964, 42 17.
4. A.M. HEYNS, J. Mol. Struct., 1972, **11**, 93.
5. C.D. GARNER y B. HUGHES, Adv. Inorg. Chem. Radiochem, 1975, **17**, 1.
6. K.W. BAGNALL y O. VELASQUEZ L, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1976, 1109.
7. A.H. BURGE y W.E. McKEE, J. Am. Chem. Soc., 1951, **73**, 4590.