

Bol. inst. quím. univ. nal. autón. Méx., XVI, págs. 27-31 (1964).

FORMACION DE UN COMPUESTO DE COORDINACION ENTRE EL 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDO Y EL ION URANILO

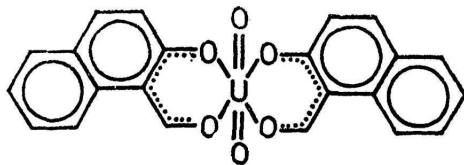
J. Gómez Lara

Contribución No. 177 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Recibido, octubre 25, 1964.

Han sido reportados algunos compuestos de iones metálicos divalentes con el 2-hidroxi-1-naftaldehído (1-4), así como algunos complejos de β -dicetonas con el ión uranilo (5). Sin embargo, no se ha publicado la preparación del complejo que forma el ión uranilo con el 2-hidroxi-1-naftaldehído. En este trabajo se describe la preparación de este nuevo compuesto, sus solubilidades en agua, alcohol y alcohol al 50% y su espectro de absorción en el infrarrojo.

Vertiendo una solución alcohólica de 2-hidroxi-1-naftaldehído sobre una solución acuosa de acetato de uranilo, se precipita un compuesto cristalino anaranjado, de composición constante, que por análisis da un valor de 38.89% de uranio, correspondiendo al contenido teórico (38.90%) de la fórmula $C_{22}H_{14}O_6U$. Este resultado indica que a cada ión uranilo se unen dos moléculas del compuesto orgánico.



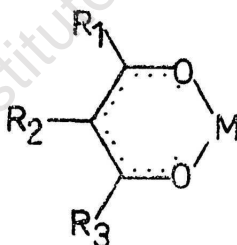
Las solubilidades de este producto (Tabla I), indican la posibilidad de su aplicación en el análisis gravimétrico de sales solubles del ión uranilo.

T A B L A I

Solubilidades del $UO_2 (C_{11}H_7O_2)_2$

Disolvente	Temperatura	
	20°	40°
Agua	0.0005%	0.001%
Alcohol	0.006 %	0.008%
Alcohol (50%)	0.002 %	0.004%

En los sistemas del tipo



en donde M es un metal, se ha encontrado que el anillo es plano y que existe una equivalencia tanto entre las dos uniones C \cdots C como entre las dos uniones C \cdots O; además, es posible que la unión M \cdots O intervenga en el sistema de resonancia (6).

Después de un análisis matemático apropiado, Nakamoto (6) obtiene valores teóricos para las vibraciones del acetil acetato de cobre que, a pesar de la complejidad del sistema, concuerdan satisfactoriamente con los valores experimentales. Basándose en estos resultados, es posible asignar algunas bandas de espectros de compues-

tos semejantes. En el caso que nos ocupa, aunque el espectro es bastante complejo (Fig. 1), se pueden asignar las bandas presentes en $1,606$ y en $1,542$ cm^{-1} a las vibraciones $\text{C} \cdots \text{C}$ y $\text{C} \cdots \text{O}$, respectivamente. Estos valores son menores que los valores para las vibraciones $\text{C} = \text{C}$ y $\text{C} = \text{O}$ ($1,650$ y $1,600$ cm^{-1} para el 2-hidroxi-1-naftaldehído). Este corrimiento representa una menor energía con respecto a la doble unión, indicando la formación del anillo heterocíclico metálico con dos uniones $\text{C} \cdots \text{C}$, dos uniones $\text{C} \cdots \text{O}$ y dos uniones $\text{M} \cdots \text{O}$.

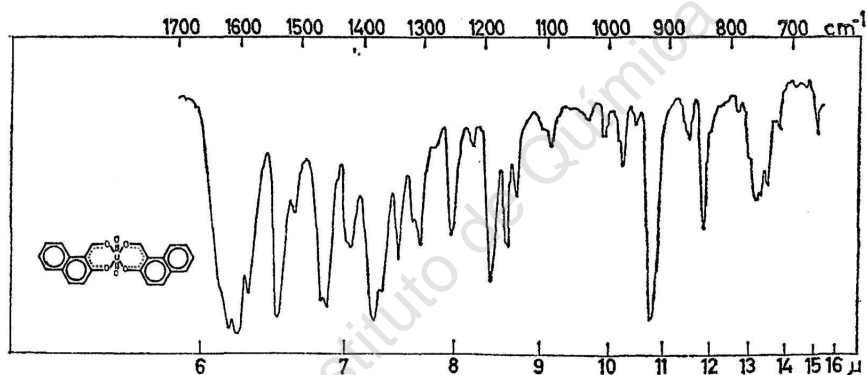


Fig. 1

La banda intensa a 935 cm^{-1} y la banda débil a 864 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones longitudinales del ión uranilo, asimétrica y simétrica, respectivamente, determinadas por Conn (7) y por Lecomte (8).

Aplicando el método de Jones (9) a estos valores, se obtuvieron la constante de fuerza ($F_{\text{uo}} = 7.148$ milidinas/Å) y la distancia ($R_{\text{uo}} = 1.73$ Å) de la unión $\text{U} = \text{O}$. En sistemas similares, los valores de F_{uo} y de R_{uo} son de la misma magnitud. (Tabla II).

El método de Jones es específico para sistemas UO_2L_n , en donde L es un donador electrónico y n un número entero entre 2 y 8. En este caso, L es oxígeno y $n = 4$.

T A B L A I I

Valores de la constante de fuerza y de la distancia interatómica para la unión $U = O$.

<i>Compuesto</i>	<i>F_{uo} en milidinas/Å</i>	<i>R_{uo} en Å</i>	<i>Referencia</i>
$K_3UO_2F_5$	6.16	1.75	9
$Na UO_2 (CH_3CH_2COO)_3$	7.152	1.73	9
$Cs_2UO_2Cl_4$	6.906	1.73	9
$UO_2 (C_{11}H_7O_2)_2$	7.148	1.73	

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El 2-hidroxi-1-naftaldehído se preparó a partir de β -naftol mediante una reacción de Reimer Tiemann (10). Las determinaciones de solubilidad se hicieron mediante el método de evaporación del disolvente (11) utilizando agua y alcohol bidestilados. El baño de temperatura constante tuvo una variación de $\pm 0.05^\circ$.

El espectro en el infrarrojo se obtuvo en fase de nujol en un aparato Unicam SP-100.

Agradezco a la señorita Química Artemisa Posada, del Laboratorio Nacional de la Secretaría de Salubridad y Asistencia, la determinación del espectro en el infrarrojo.

SUMMARY

The quantitative analysis of the uranyl ion can be carried out with 2-hydroxy-1-naphtaldehyde, with which it forms a crystalline precipitate with a constant formula of $C_{22}H_{14}O_6U$. Its solubility in water, alcohol and 50% alcohol was determined, as well as its IR spectrum.

BIBLIOGRAFIA

1. M. Calvin y K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2003 (1945); M. Calvin y N. C. Melchior, *ibid.*, **70**, 3273 (1948).
2. S. I. Gusev, V. I. Kumov y A. M. Stroganova, *C. A.*, **50**, 7654e (1956); S. I. Gusev y V. I. Kumov, *C. A.*, **50**, 15330h (1956); S. I. Gusev, V. I. Kumov y E. V. Sokolova, *Zhur. Anal. Khim.*, **12**, 55 (1957); S. I. Gusev, V. I. Kumov y Z. A. Bitovt, *ibid.*, **15**, 746 (1960).
3. V. I. Kumov, Z. A. Bitovt y A. S. Pesis, *C. A.*, **53**, 5002i (1959).
4. T. N. Waters, D. Hall y F. J. Hewellyn, *Chem. and Ind.*, 1203 (1958).
5. L. Sacconi y G. Giannoni, *J. Chem. Soc.*, 2368 (1954); *ibid.*, 2751.
L. Sacconi, G. Caroti y P. Paoletti, *J. Inor. Nucl. Chem.* **8**, 93 (1958).
6. N. Kakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, pp. 216-225, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
7. G. K. T. Conn y C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.*, **34**, 1483 (1938).
8. M. J. Lecomte y R. Freymann, *Bull. Soc. Chim. France*, **8**, 622 (1941).
9. L. H. Jones, *Spectrochim. Acta*, **10**, 395 (1957); *ibid.*, **15**, 409 (1959).
10. Horning, *Organic Syntheses*, Vol. III, pp. 463, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955; Fosse, *Bull. Soc. Chim. France*, **25**, (3), 373 (1901).
11. F. J. Welcher, *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6ª Edición, Vol. 2, parte A, pp. 504-520, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1963.