

COMPLEXOS DE SAIS DE METAIS DO GRUPO IIB COM 1,3-DIAMINO-2-PROPANOL

José Eduardo de SÁ**
Antonio Eduardo MAURO*

RESUMO: Os compostos $[M(NCS)_2(dapoH)]$, $M = Zn, Cd$; $dapoH = 1,3$ -diamino-2-propanol; $[M(CH_3COO)_2(dapoH)] \cdot xH_2O$ ($x = 1$ e $M = Zn$, $x = 2$ e $M = Cd$); $[HgX_2(dapoH)]$, $X = Cl, CN$, e $[CdBr_2(dapoH)] \cdot 2H_2O$, ainda não reportados na literatura, foram sintetizados e estudados por espectroscopia no infravermelho. São sugeridas as maneiras de coordenação dos ligantes aos metais bem como as estruturas mais prováveis dos complexos.

UNITERMOS: Metais do grupo IIB; 1,3-diamino-2-propanol; infravermelho, estrutura.

INTRODUÇÃO

Os complexos de sais de metais (II), com configuração eletrônica d^{10} , são de grande interesse. A variação que os mesmos apresentam em número de coordenação e geometria, depende de vários fatores, e entre esses os mais importantes são: interações devido ao empacotamento no cristal, interações por pontes de hidrogênio, bem como as dimensões do íon metálico e do ânion. Por estas razões deve-se ser muito cauteloso na determinação da estereoquímica do complexo na ausência de dados estruturais. Contudo, a maioria das conclusões sobre as estruturas propostas são fundamentadas em medidas de espectros vibracionais¹.

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

** Aluno de Iniciação à Pesquisa Científica — Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química de Araraquara-UNESP — 14800 — Araraquara-SP.

As medidas de espectro no infravermelho de complexos metálicos dão informações sobre a natureza da ligação metal-ligante. Quando se compara o espectro de um ligante livre com o de um complexo metálico onde ele esteja presente geralmente observa-se:

- o aparecimento de novas bandas decorrentes da coordenação do ligante,
- o desdobramento de modos degenerados devido às diferentes simetrias do ligante livre e coordenado,
- o deslocamento de algumas bandas características do ligante, e
- variações na intensidade de algumas bandas².

Na literatura científica são encontrados alguns trabalhos de metais de transição com o 1,3-diamino-2-propanol. Um aspecto importante, que pode ser percebido, é de que o mesmo se coordena de algumas maneiras diferentes ao metal de transição. Assim, é conhecida a coordenação apenas através dos átomos de nitrogênio como em $[\text{Cu}(\text{dapoH})_2](\text{SCN})_2$ e $[\text{Cu}(\text{dapoH})_2]\text{Cl}_2$, onde há formação de um anel quelato de seis membros, ou através dos nitrogênios e oxigênios, formando dois anéis quelatos de cinco membros³. 4. Num outro tipo de coordenação, este ligante coordena-se através de seus átomos de nitrogênio a dois átomos de cobre diferentes, com o oxigênio estando em ponte entre os mesmos⁵. O mesmo tipo de coordenação foi observado em um complexo trinuclear de cobre(II)⁶: $[\text{Cu}(\text{dapoH})_2(\text{dapo})_2]\text{I}_4$ ($\text{dapoH} = 1,3\text{-diamino-2-propanol}$).

A coordenação do oxigênio, ao metal de transição, pode ser explicada pelo fato do grupo hidroxila encontrar-se muito próximo dos átomos de nitrogênio que são fortemente doadores.

PARTE EXPERIMENTAL

Para se obter os compostos, vários solventes foram utilizados. As reações ocorreram pela interação de sais de metais do grupo IIB com o 1,3-diamino-2-propanol, a quente, e nas razões molares 1:1 e 1:2.

Algumas vezes os complexos obtidos precipitavam mesmo a quente, outras vezes a solução obtida era mantida na geladeira por alguns dias para haver precipitação, ou ainda eram concentradas para facilitar a precipitação. Todos os compostos preparados são brancos.

a. — Síntese dos Compostos

a.1 — $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{dapoH})]$

Inicialmente preparou-se uma solução metanólica de $\text{Zn}(\text{NCS})_2$, a qual foi obtida pela reação de KNCS com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na proporção molar de 2:1.

Ecl. Quím., São Paulo, 11/12:1-12, 1986/87.



O nitrato de potássio é insolúvel em metanol, e foi isolado da solução de $\text{Zn}(\text{NCS})_2$ por filtração.

Sabendo-se a concentração da solução de $\text{Zn}(\text{NCS})_2$, o complexo foi preparado pela adição de 4,2ml desta solução à uma solução de 0,111g do 1,3-diamino-2-propanol em 5ml de metanol. Como não houve formação imediata de precipitado, a solução foi mantida na geladeira por alguns dias, ocorrendo então a formação de um sólido, o qual foi filtrado, lavado com metanol e seco sob vácuo.

a.2 — $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{dapoH})]$

Também necessitou-se da preparação de uma solução metanólica de $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ pela reação de KNCS com $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, na proporção molar de 2:1.



O nitrato de potássio é insolúvel em metanol, e foi isolado da solução de $\text{Cd}(\text{NCS})_2$ por filtração.

Conhecendo-se a concentração da solução de $\text{Cd}(\text{NCS})_2$, o complexo foi preparado pela adição de 3,3ml desta solução a uma solução de 0,091g do 1,3-diamino-2-propanol em 5ml de metanol. Houve precipitação mesmo a quente, o composto foi filtrado, lavado com metanol, e depois seco sob vácuo.

a.3 — $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dapoH})]$

O composto foi preparado pela adição de 0,2000g de $\text{Hg}(\text{CN})_2$, solubilizados em 4ml de etanol a quente, à 0,0788g do 1,3-diamino-2-propanol solubilizados em 1,5ml de etanol a quente. Não houve precipitação imediata e a solução foi levada à geladeira. Houve, após alguns dias, a formação de precipitado que foi filtrado, lavado com etanol gelado e seco sob vácuo.

a.4 — $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fez-se a preparação, pela adição de uma solução contendo 0,2000g de $\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 1,5ml de etanol a quente, a uma solução de 0,0904g do 1,3-diamino-2-propanol em 3ml de etanol. Como não houve a formação do complexo, a solução foi concentrada e levada à geladeira, ocorrendo então a formação de sólido, que foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo.

Ecl. Quím., São Paulo, 11/12:1-12, 1986/87.

a.5 — $[Cd(H_3CCOO)_2(dapoH)].2H_2O$

O composto foi preparado pela adição de 0,2000g de $Cd(H_3CCOO)_2.2H_2O$ solubilizados em 7ml de etanol, a uma solução de 0,0751g do 1,3-diamino-2-propanol em 3ml de etanol. Como não houve a formação do complexo, a solução foi concentrada e levada à geladeira, ocorrendo então a formação de sólido que foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo.

a.6 — $[HgCl_2(dapoH)]$

Dois compostos com essa fórmula foram sintetizados:

a.6.1) pela adição de 0,2000g de $HgCl_2$ solubilizados em 4ml de etanol, a uma solução contendo 0,0771g do 1,3-diamino-2-propanol em 2ml de etanol ligeiramente aquecido. A formação do composto foi imediata, sendo este filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo.

a.6.2) fez-se a preparação pela adição de uma solução contendo uma massa de 0,2000g de $HgCl_2$ em 5ml de etanol, a uma solução contendo 0,1468g do 1,3-diamino-2-propanol em 5ml de etanol. A precipitação foi imediata e o sólido foi então filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo.

a.7 — $[CdBr_2(dapoH)].2H_2O$

A preparação se fez pela mistura de uma solução contendo 0,2000g de $CdBr_2.4H_2O$ em 5ml de etanol quente, a uma solução contendo 0,067g de 1,3-diamino-2-propanol em 3ml de etanol quente. O composto precipitou imediatamente, e foi então filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo.

b. — Análises

b.1 — Análises de Metal (Zn e Cd)

Para que se pudesse analisar os compostos obtidos, os mesmos foram submetidos à secagem prévia durante aproximadamente 40 minutos.

As análises volumétricas do metal foram feitas tomando-se uma massa conhecida do composto (0,010-0,020g), e dissolvendo-se a mesma em solventes adequados.

Os metais foram titulados com EDTA (0,010M) em presença de indicador negro de Ério-T. O pH foi regulado em torno de 10 com solução tampão de amônio-cloreto de amônio. A titulação foi efetuada lentamente até mudança de coloração de rosa para azul⁷.

Para estas análises volumétricas foi utilizada microbureta de pistão "Methron" modelo E274, de capacidade igual a 5,000ml.

b.2 — Análise de Nitrogênio

O teor de nitrogênio de alguns compostos foi determinado pelo método de Kjeldahl, segundo o qual o nitrogênio é convertido em sulfato de amônio por digestão com H_2SO_4 concentrado, na presença de catalisador adequado. O sulfato de amônio quando tratado com NaOH libera o gás amoníaco, que por digestão é absorvido em ácido bórico, e finalmente titulado com HCl padronizado⁸.

As análises de nitrogênio foram feitas tomando-se uma massa conhecida do composto (0,010-0,015g), na qual adicionou-se 2ml de H_2SO_4 concentrado e a solução resultante foi fervida por aproximadamente 30 minutos. Colocou-se então 2 gotas de $HClO_4$ concentrado e deixou-se ferver por 5 minutos. A seguir a solução foi transferida para um aparelho de destilação por arraste de vapor. Introduziu-se então 10ml de solução de NaOH 50%. O NH_3 liberado durante a destilação foi absorvido em 2ml de H_3BO_3 5% no qual se adicionou 2 gotas do indicador vermelho de metila. A seguir titulou-se com HCl 0,025 N.

* Alguns compostos foram enviados para microanálise, efetuada no laboratório de Microanálises do I.Q.-USP. Os dados analíticos obtidos estão na Tabela 1.

TABELA 1 — Resultados de análises para os compostos preparados, % calculada e obtida.

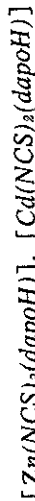
Compostos	% calculada			% obtida				
	N	C	H	N	C	H		
$[Zn(NCS)_2(dapoH)]$	20,63	22,11	3,71	24,07	20,59	22,97	3,61	23,74
$[Cd(NCS)_2(dapoH)]$	17,58	18,83	3,17	35,26	18,71	18,28	3,31	36,71
$[Hg(CN)_2(dapoH)]$	16,35	17,52	2,94		15,93	17,10	2,85	
$[Zn(H_3CCOO)_2(dapoH)].H_2O$	9,61	28,83	6,23	21,12	9,13	30,39	6,18	22,52
$[Cd(H_3CCOO)_2(dapoH)].2H_2O$	7,85	23,53	5,65	31,51	7,11	24,37	5,56	32,29
$[HgCl_2(dapoH)]^*$	7,75	9,96	2,79		7,46	9,68	2,69	
$[CdBr_2(dapoH)].2H_2O$	7,03	9,04	3,55	28,21	7,31	9,23	3,41	28,55
$[HgCl_2(dapoH)]^{**}$	7,75	9,96	2,79		7,57	10,42	2,88	

* = síntese a.6.1; ** = síntese a.6.2.

c. — Medidas de Ponto de Fusão

Para as medidas do ponto de fusão dos compostos utilizou-se um aparelho "Mettler" modelo FP 2, e os resultados obtidos estão indicados na Tabela 2.

deformação $\delta(\text{CH}_2)$ do nujol. Também foi possível observar nesses espectros bandas de estiramento $\nu\text{C-H}$ do ligante próximas a 2900cm^{-1} , as quais não puderam ser observadas quando se empregou a técnica de emulsão em nujol, pois este apresenta uma banda forte e larga nesta região.



O íon NCS^- pode coordenar-se ao metal através do átomo de nitrogênio (isotiocianato), ou pelo átomo de enxofre (tiocianato), ou ainda através de ambos:



Em geral, nos metais da primeira série de transição (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) a coordenação se faz através do átomo de nitrogênio (M-NCS), e em elementos da segunda e terceira séries de transição (Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au e Hg) a ligação ocorre via átomo de enxofre (M-SCN). Contudo, outros fatores como o estado de oxidação do metal e a natureza de outros ligantes no complexo, também influenciam a maneira desse pseudohalógeno se coordenar. MITCHELL & WILLIAMS⁹ verificaram que a frequência do estiramento νCN é, em geral, menor nos complexos que apresentam a ligação M-N em relação aos compostos com ligação M-S. A Tabela 3 apresenta alguns resultados obtidos por SABATINI & BERTINI¹⁰.

TABELA 3 — Frequências vibracionais de complexos de tiocianatos e isotiocianatos (cm^{-1}).

Compostos	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\delta(\text{NCS})$
$(\text{Et}_4\text{N})_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	2078	—	483
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	2065	844	481
$(\text{Et}_4\text{N})[\text{Au}(\text{SCN})_4]$	2127	831	454, 415
$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	2120	695	461, 457
		692	418, 415

A frequência de estiramento $\nu\text{C-S}$ também é muito usada para a distinção desses dois isômeros: $780\text{-}860\text{cm}^{-1}$ para os compostos com a ligação M-NCS e $690\text{-}720\text{cm}^{-1}$ para os complexos que apresentam a ligação M-SCN^{10,11}. A deformação que ocorre no grupo NCS também aparece em frequências diferentes nos

TABELA 2 — Ponto de Fusão dos Compostos.

Complexos	Ponto de Fusão (°C)
$[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{dapoH})]$	240,1 — 240,7
$[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{dapoH})]$	decompõe-se
$[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dapoH})]$	121,1 — 121,6
$[\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	155,0 — 155,8
$[\text{Cd}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	103,8 — 104,9
$[\text{HgCl}_2(\text{dapoH})]^*$	134,7 — 135,5
$[\text{HgCl}_2(\text{dapoH})]^{**}$	129,7 — 130,9
$[\text{CdBr}_2(\text{dapoH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	61,8 — 62,4

* = síntese a.6.1;

** = síntese a.6.2.

d. — Obtenção dos Espectros de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho (iv) foram medidos nos espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo 425 e Specord 751 R da Carl Zeiss, usando-se as técnicas de emulsão em nujol entre placas de iodoeto de cézio, e pastilhas de brometo de potássio.

DISCUSSÃO

Os resultados analíticos obtidos na determinação percentual de metal, nitrogênio, carbono e hidrogênio estão em concordância com os valores esperados, considerando-se as fórmulas propostas para os compostos sintetizados.

Quando o sal de partida utilizado na preparação dos complexos se apresentava hidratado, o que ocorreu com os acetatos de cádmio e zinco e com o brometo de cádmio, os complexos resultantes da preparação também apresentaram moléculas de água em suas esferas de coordenação.

Os espectros de absorção na região do iv sugerem que a coordenação do ligante ao metal ocorreu através dos átomos de nitrogênio, pela doação de um par eletrônico do mesmo a um orbital vazio do átomo metálico. Assim, os modos normais de estiramento metal-nitrogênio foram atribuídos às bandas presentes entre 600 a 450cm^{-1} .

Os complexos com acetato tiveram seus espectros medidos em pastilha de KBr para evidenciar a banda característica do modo de estiramento simétrico $\nu\text{s}(\text{COO})$, que ocorre em região próxima às bandas associadas aos modos de

dois isômeros: $450-490\text{cm}^{-1}$ para M-NCS e $400-440\text{cm}^{-1}$ (acompanhado de bandas fracas na região de alta frequência) em M-SCN^{10, 12}.

No espectro iv do $[\text{Zn}(\text{NCS})_2(\text{dapoH})]$ são observadas duas bandas na região do νCN , em 2080 e 2067cm^{-1} , o que leva a sugerir a existência de tioscianato coordenado tanto pelo nitrogênio como pelo enxofre. Uma estrutura possível para este composto é a de um dímero com 2 grupos NCS em ponte entre átomos de zinco, cuja coordenação tetraédrica é completada por uma molécula do amino-álcool. No espectro infravermelho do $[\text{Cd}(\text{NCS})_2(\text{dapoH})]$ há apenas uma banda, em 2072cm^{-1} , atribuída ao νCN . Trata-se provavelmente de uma espécie monômera, com o cádmio coordenado tetraedricamente. O grupo NCS deve estar ligado através do átomo de nitrogênio, já que a coordenação via átomo de enxofre dá origem a bandas de νCN acima de 2100cm^{-1} .

$[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dapoH})]$

O íon CN^- também denominado de "pseudohalogeno" pode coordenar-se ao íon metálico através do átomo de carbono (cianeto), ou através do átomo de nitrogênio (isocianeto): M-CN, M-NC.

A frequência de estiramento νCN , quando este se encontra coordenado, é geralmente mais alta que a frequência apresentada pelo íon CN^- livre (2080cm^{-1} para o KCN), e depende de alguns fatores como¹³:

- eletronegatividade,
- estado de oxidação, e
- número de coordenação do metal.

O efeito da eletronegatividade é observado nesta ordem de frequência: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} < [\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-} < [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$; a variação da frequência devido ao estado de oxidação pode ser verificado em $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-} < [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e o efeito do número de coordenação¹⁴ é observado na ordem de frequência $[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-} < [\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-} < [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$.

No espectro infravermelho do $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{dapoH})]$, foram observadas bandas em 2175 , 395 e 290cm^{-1} , as quais foram atribuídas respectivamente, aos seguintes modos vibracionais do grupo ciano coordenado: νCN , νHgC e δHgCN . É interessante mencionar que estes modos vibracionais¹⁵ no $\text{Hg}(\text{CN})_2$, que apresenta uma estrutura polimérica, com os grupos CN em ponte, ocorrem em 2193 , 442 e 341cm^{-1} . Conclui-se portanto, que os grupos CN terminais absorvem em frequência menores que os grupos CN em ponte.

O composto sintetizado é provavelmente monômero, com simetria tetraédrica ao redor do átomo de mercúrio, decorrente da coordenação de dois grupos CN terminais e de dois átomos de nitrogênio do 1,3-diamino-2-propanol.

$[\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})].\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})].2\text{H}_2\text{O}$

Para auxiliar a interpretação de espectros vibracionais de compostos que apresentam íon acetato, no que se refere ao modo de coordenação deste, é interessante comparar os resultados obtidos com aqueles pertinentes ao íon livre.

O íon acetato livre mostra duas bandas características, atribuídas aos estiramientos simétricos $\nu\text{s}(\text{COO})$ e assimétrico $\nu\text{as}(\text{COO})$, que ocorrem em aproximadamente 1415 e 1575cm^{-1} , respectivamente. A frequência do estiramento assimétrico é mais sensível à mudança de metal, e a relação entre a mesma e algumas propriedades físicas do metal foram discutidas por muitos investigadores. Por exemplo, ELLIS & PYSZORA¹⁶ sugeriram que a referida frequência, $\nu\text{as}(\text{COO})$, é função da massa, do raio e da eletronegatividade do metal.

As seguintes possibilidades de coordenação existem para o íon acetato:



iónico

monodentado



bidentado

bidentado

Em trabalhos onde se acredita que o íon carboxilato¹⁷ funcione como ligante bidentado, a separação entre os estiramentos simétrico e assimétrico ($\Delta\nu = \nu\text{as} - \nu\text{s}$) é aproximadamente igual àquela encontrada para o íon livre. A diferença observada no espectro dos compostos obtidos: $[\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})].\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{CCOO})_2(\text{dapoH})].2\text{H}_2\text{O}$ é próxima aos valores citados na literatura para o íon livre, o que nos leva a sugerir que o íon está funcionando como ligante bidentado. Os complexos são, então, provavelmente octaédricos.

Nota-se também nos espectros iv desses complexos bandas características dos modos de estiramento νOH das moléculas de água.

$[HgCl_2(dapoH)]$ e $[CdBr_2(dapoH)].2H_2O$

Os halogênios são ligantes muito comuns em química de coordenação. A ligação terminal metal-halogênio apresenta bandas de estiramento na região de 750-500 cm^{-1} para M-F, 400-200 cm^{-1} para M-Cl, 300-200 cm^{-1} para M-Br e 200-100 cm^{-1} para M-I. De acordo com CLARK¹⁸, a frequência de estiramento M-X (X = F, Cl, Br e I) é governada por diversos fatores, como o estado de oxidação do metal, onde a frequência de estiramento M-X é mais alta quanto maior for o estado de oxidação do metal, por exemplo: a frequência de estiramento Fe-Cl para os íons $[FeCl_4]^{1-}$ e $[FeCl_4]^{2-}$ ocorre respectivamente em 385 e em 286 cm^{-1} . O número de coordenação também é um fator que influi na frequência de estiramento M-X, e este será tanto mais alto quanto menor o número de coordenação do metal, por exemplo: as frequências de estiramento Ge-Cl para $[GeCl_4]$ são 451 e 397 cm^{-1} enquanto que para o $[GeCl_6]^{2-}$ são 318, 293 e 213 cm^{-1} .

As frequências das vibrações M-X são muito úteis para a distinção de isômeros estereoquímicos. O número de bandas do estiramento M-X ativas no infravermelho pode ser calculado pela teoria dos grupos, isto então possibilita a determinação da estrutura do complexo por comparação do número de bandas do estiramento M-X observado experimentalmente com o calculado teoricamente para cada isômero.

Os halogênios podem também formar pontes entre dois átomos metálicos, e em geral, as frequências de estiramento M-X em ponte são mais baixas do que aquelas correspondentes aos estiramentos M-X terminais.

Os dois compostos de fórmula $[HgCl_2(dapoH)]$ sintetizados apresentam espectros de absorção no iv muito parecidos. Entretanto os seus pontos de fusão (Tabela 2) são diferentes o que nos leva a supor que eles apresentam estruturas diferentes. Uma discussão mais detalhada poderia ser feita através dos espectros iv, mas infelizmente a região que nos pode fornecer detalhes sobre estas estruturas é aquela abaixo de 400 cm^{-1} , onde situam-se as bandas associadas aos modos normais de vibração metal-cloro, que o aparelho utilizado para se medir os espectros não registra. Provavelmente o primeiro composto é um monômero com estrutura tetraédrica ao redor do átomo metálico, enquanto que o segundo pode ser um dímero com átomos de cloro em ponte entre dois átomos de mercúrio.

O composto $[CdBr_2(dapoH)].2H_2O$ também é prejudicado na tentativa de caracterização de sua estrutura pelo espectro iv, pois as bandas de estiramento M-Br aparecem sempre em frequências abaixo de 300 cm^{-1} . Entretanto uma possibilidade é de que o mesmo seja um monômero com estrutura tetraédrica ao redor do átomo metálico.

Nota-se também no espectro iv desse complexo bandas características dos modos de estiramento νOH das moléculas de água.

São dadas, a seguir, as principais bandas observadas (cm^{-1}) nos espectros iv dos compostos estudados. A atribuição dos modos normais de vibração, do 1,3-diamino-2-propanol é feita apenas no primeiro complexo; nos demais atribui-se apenas as bandas correspondentes aos íons NCS^- , CN^- e CH_3COO^- .

$[Zn(NCS)_2(dapoH)]$: 3280-3335(m); $\nu O-H$; 3125-3185(w); $\nu N-H$; 2725(w), 2685(w); $\nu C-H$; 2080(s), 2067(s); $\nu C\equiv N$; 1595(m), 1585(m); $\delta N-H$; 1340(w); δCH_2 ; 1320(w); $\delta O-H$; 1290(w), 1220(w); $\nu C(CH_2)$; 1145(w); $\nu C(CH_2)$; 1065(w), 1040(w); $\nu C-O$; 1005(w); $\nu C-N$; 910(w), 890(w), 870(w), 835(w); $\nu C(CH_2)$; 765(w); $\nu C-S$; 695(w), 620(w); 585(w); 520(w), 505(w); $\nu Zn-N$; 465(w); δNCS .

$[Cd(NCS)_2(dapoH)]$: 3270-3320(m); 3140-3185(w); 2720(w), 2680(w); 2072(s); $\nu C\equiv N$; 1592(m); 1345(w); 1290(w); 1115(w); 1000(s); 905(w), 820(w); 765(w); $\nu C-S$; 708(w), 685(w), 590(w); 500(w); $\nu Cd-N$.

$[Hg(CN)_2(dapoH)]$: 3330(w); 3280(w); 2720(w), 2660(w); 2175(w); $\nu C\equiv N$; 1578(s); 1335(m); 1270(w); 1195(m), 1100(w); 1082(m), 1048(w), 1030(w); 980(s); 880(w), 850(s), 725(w); 550(w), 540(w); $\nu Hg-N$; 448(w), 442(w); 395(w); $\delta Hg-C$; 290(w); $\delta Hg-CN$.

$[Zn(CH_3COO)(dapoH)].H_2O$: 3399(w), 3233(w); 3135(w), 3008(w); 2980(w), 2950(w), 2930(w), 2890(w); 1620(s); 1585(s); $\nu as(COO)$; 1420(m); $\nu s(COO)$; 1325(w); 1215(w); 1185(w), 1165(w); 1095(w), 1080(w); 1025(w), 1010(w); 985(w), 930(w), 890(w), 850(w); 705(w), 665(m), 605(w); $\delta(OCCO)$; 580(w); $\nu Zn-N$; 500(w), 480(w); $\nu Zn-O$.

$[Cd(CH_3COO)(dapoH)].2H_2O$: 3530(w), 3345(w), 3300(w); 3265(w), 3188(w); 2970(w), 2940(w), 2895(w); 1583(s); $\nu as(COO)$; 1535(s); 1420(s); $\nu a(COO)$; 1340(m); 1220(w); 1135(m); 1085(w), 1060(w); 1005(m); 930(w), 900(w), 885(w), 845(w); 675(m), 610(w); $\delta(OCCO)$; 590(w); $\nu Cd-N$.

$[HgCl_2(dapoH)]$ (a.6.1): 3593(w), 3420(m); 3180(w), 3099(w); 2720(w); 1566(s); 1325(w); 1300(w); 1185(w), 1092(w); 1045(w), 1020(sh); 980(w), 960(sh); 850(w); 695(w), 635(w), 610(w); 480(w); $\nu Hg-N$.

$[HgCl_2(dapoH)]$ (a.6.2): 3580(w), 3420(m); 3180(w), 3095(w); 2718(w); 1566(m), 1587(s); 1338(w); 1295(w); 1182(sh), 1170(m); 1080(w); 1035(w); 968(sh), 950(w), 848(s); 685(w); 610(w), 560(w); 490(w), 475(w), 445(w); $\nu Hg-N$.

$[CdBr_2(dapoH)].2H_2O$: 3393(w), 3310-3066(m), 3135(w); 2720(w); 1575(s); 1330(sh); 1300(w); 1198(w); 1100(w); 1000(w); 990(w), 890(w), 835(w); 680(w), 580(w), 565(w); 515(w), 490(w), 465(w); $\nu Cd-N$.

s-forte; m-média; w-fraca; sh-ombro; ν -rocking; νw -wag; ν -twist; ν -estiramento e δ -deformação.

AGRADECIMENTOS: Agradecemos ao CNPq e à FAPESP pelas bolsas concedidas.

SÁ, J.E. & MAURO, A.E. — Complexes of metals IIB salts with 1,3-diamine-2-propanol. *Ecl. Quím.*, São Paulo, **11/12**:1-12, 1986/87.

ABSTRACT: The compounds $[M(NCS)_2(dapoH)]$, $M = Zn, Cd$; $dapoH = 1,3$ -diamine-2-propanol; $[M(CH_3COO)_2(dapoH)] \cdot xH_2O$ ($x = 1, e M = Zn, x = 2 e M = Cd$); $[HgX_2(dapoH)]$, $X = Cl, CN$, and $[CdBr_2(dapoH)] \cdot 2H_2O$ not yet reported, were synthesized and studied by infrared spectroscopy. We have suggested the ways of coordination of the ligands to the metals and the most probable structures of the complexes.

KEY-WORDS: Metals of group IIB; 1,3-diamine-2-propanol; infrared; structure.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CARIATI, F.; CIANI, G.; MANABUI, L.; PELLACANI, G.C. & SIRONI, A. — *Inorg. Chem.*, **22**, 1897 (1985).
2. NAKAMOTO, K.; FUJITA, J.; TANAKA, S. & KOBAYASHI, M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 4904 (1957).
3. SOMOLANDER, K. — *Finn. Chem. Lett.*, 199 (1974).
4. PAJUNEN, A. & KIVEKAS, R. — *Finn. Chem. Lett.*, 39 (1979).
5. NASAKKALÁ, M. — *Ann. Acad. Sci. Fenn.*, Ser. AII, n° 181, 6 (1977).
6. BERTAND, J.A.; MARABELLA, C.P. & VANDERVEER, D.G. — *Inorg. Chim. Acta*, **25**, L69-70 (1977).
7. FLASCHKA, H.A. — *EDTA Titrations, An Introduction to Theory and Practice*, Pergamon Press, New York, 1964.
8. VOGEL, A.I. — *Química Analítica Quantitativa — Teoria y Prática*, Vol. I, Editorial Kapelusz, 1951.
9. MITCHELL, P.C.H. & WILLIAMS, R.J.P. — *J. Chem. Soc.*, 1912 (1960).
10. SABATINI, A. & BERTINI, I. — *Inorg. Chem.*, **4**, 959 (1965).
11. TURCO, A. & PECILE, C. — *Nature*, **191**, 66 (1961).
12. LEWIS, J.; NYHOLM, R.S. & SMITH, P.W. — *J. Chem. Soc.*, 4590 (1961).
13. EL-SAYED, M.F.A. & SHELINE, R.K. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **6**, 187 (1958).
14. JONES, L.H. & PENNEMAN, R.A. — *J. Chem. Phys.*, **22**, 965 (1954).
15. JONES, L.H. — *J. Chem. Phys.*, **27**, 665 (1957).
16. ELLIS, B. & PYSZORA, H. — *Nature*, **181**, 181 (1958).
17. HAMMAND, B.; JARDINE, F.H. & VOHRA, A.G. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1017 (1971).
18. CLARK, R.J.H. — *Spectrochim. Acta*, **21**, 955 (1965).

Recebido para publicação em 27.02.86.