

SÍNTESE E ESTUDO ESTRUTURAL DE PSEUDOHALOGENÍO COMPLEXOS DE CÁDMIO (II) E MERCÚRIO (II) COM TETRAMETILETILENODIAMINA

Antonio Eduardo MAURO*
Tereza Kazuko MURAOKA**

RESUMO: Os compostos $[Cd(SCN)_2men]$ e $[Hg(CN)_2men]$, $men = N, N, N, N'$, N' , N' -tetrametiletlenodiamina, foram sintetizados e estudados por espectroscopia no infravermelho e suas estruturas molecular e cristalina determinadas por difração de raios X.

UNTERMOS: Cianeto de mercúrio; tiocianato de cádmio; N, N, N, N' -tetrametiletlenodiamina; infravermelho; difração de raios X.

INTRODUÇÃO

Os metais do grupo 2B apresentam a camada de valência com configuração $nd^{10}(n+1)s^2$, e como os orbitais d estão completos, em geral não são considerados como metais de transição. No entanto, há alguma semelhança com estes no tocante à capacidade que os mesmos apresentam para formar complexos, particularmente com ligantes contendo C, N, P, S e As como átomos doadores.

A estereoquímica é bastante variada e depende de vários fatores: entre esses os mais importantes são: interações devidas ao empacotamento no cristal, interações por ponte de hidrogênio, bem como as dimensões do íon metálico e do ânion.

A literatura científica cita vários trabalhos de metais do grupo 2B com a etilenodiamina e seus derivados. Nota-se que esses ligantes podem se coordenar tanto como um ligante bidentado típico formando complexos monoméricos, $[MX_2L]$ $M = Zn^{+2}$, ou Hg^{+2} , $X = CN^-$ ou SCN^- ; $L =$ etilenodiamina ou N, N' -dimetiletlenodiamina^{1,2}, como também atuando como pontes entre dois átomos metálicos, originando uma estrutura polimérica, $[MCl_2L] M = Zn^{+2}$, Cd^{+2} ou Hg^{+2} , $L =$ etilenodiamina^{3,4}.

* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química da UNESP — 14000 — Araraquara — SP.

** Aluna de Pós-Graduação — Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química da UNESP — 14000 — Araraquara — SP.

Neste trabalho foram sintetizados os compostos $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{men}]$ e $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{men}]$, tendo-se verificado uma estreita concordância entre as estruturas sugeridas através da espectroscopia vibracional, com aquelas efetivamente determinadas através da difração de raios X de monocristais.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes empregados nas sínteses dos compostos são de procedência Merck. As reações ocorrem pela interação de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ e $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ com N, N', N'', N'''-tetrametilietilenediamina (tmen). Os compostos preparados são brancos.

a - Síntese dos Compostos

a₁ - $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{men}]$.

Este composto foi preparado pela reação de 0,1673 g de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ com 0,20 ml de tmen em 5,0 ml de tetrahidrofurano a quente, seguindo uma relação molar de 1:2. Foi necessário a adição de n-pentano para ocorrer a precipitação, obtendo-se então cristais bem definidos, os quais foram lavados com tetrahidrofurano e secos sob vácuo.

a₂ - $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{men}]$.

Inicialmente preparou-se uma solução metanólica de $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ pela reação de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com KSCN, numa proporção de 1:2.



O nitrato de potássio é insolúvel em metanol, assim sendo, foi isolado por filtração.

Conhecendo-se a concentração da solução de $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, o complexo foi preparado pela adição de tmen, seguindo-se uma proporção de 1:1. Como não houve formação imediata de precipitado, a solução foi mantida na geladeira por alguns dias, ocorrendo então a formação de monocristais, que foram filtrados, lavados com metanol e secos sob vácuo.

b - Caracterização Estrutural e Analítica dos Compostos

Os espectros de absorção no infravermelho (iv) foram medidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 425, usando-se a técnica de emulsão em nujol entre placas de iodeto de cério. As estruturas cristalina e molecular dos compostos foram determinadas pelos grupos de cristalografia do IFQ-USP, São Carlos.

O cádmio foi determinado, através de titulação com EDTA (0,010M), na presença de indicador negro de ERIO-T. O pH foi regulado em torno de 10 com solução tampão de hidróxido de amônio-cloreto de amônio. A titulação foi efetuada lentamente até mudança de coloração de rosa para azul⁵. Nesta análise volumétrica foi utilizada microbureta de pistão "Mehron" modelo E274, de capacidade igual a 5,000 ml.

O teor de nitrogênio do composto $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{men}]$ foi determinado pelo método de Kjeldahl, segundo o qual o nitrogênio da amostra é convertido em sulfato de amônio, por digestão com ácido sulfúrico concentrado, na presença de catalisador adequado. O sul-

fato de amônio quando tratado com NaOH libera o gás amoníaco, que por destilação é absorvido em ácido bórico, e finalmente titulado com ácido clorídrico padronizado⁶.

O composto $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{men}]$ foi enviado para microanálise, efetuada no laboratório de microanálise do IQ-USP.

$[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{men})]$ requer 15,20%N; 26,19%C; 4,37%H, encontrados 16,07%N; 26,84%C; 4,53%H; p.f. 161,9-163,0°C.

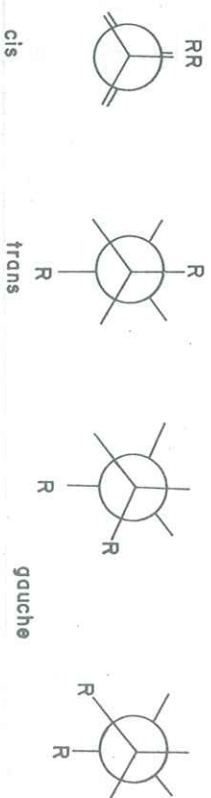
$[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{men})]$ requer 16,25%N; 32,60%Cd, encontrados 16,07%N, 31,98%Cd; p.f. 223,5-224,6 = C

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.

Os espectros de absorção na região do iv sugerem que a coordenação do ligante ao metal ocorre através dos átomos de nitrogênio, pelo *overlap* dos orbitais cheios do N com orbitais vazios do átomo metálico. Assim, os modos normais de estiramento metá-nitrogênio foram atribuídos às bandas próximas a 590 cm^{-1} (Tabela 2).

A espectroscopia de absorção no iv^{7,8} tem sido útil para distinguir entre as configurações rotacionais das formas cis, trans e gauche de compostos do tipo R- CH_2CH_2 -R onde R representa um grupo funcional como NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, etc. Essas configurações dependem do seu ângulo de rotação interna:



Synthesis and structural studies on cadmium(II) and mercury(II) pseudohalogeno complexes with tetramethylethylenediamine.

A configuração cis não é estável para o ligante livre, devido à repulsão estérica entre os dois grupos R. Na forma trans somente as vibrações anti-simétricas com relação ao seu centro de simetria são ativas no iv. Por outro lado, todas as vibrações da forma gauche são ativas.

Os espectros iv da tmen e de seus complexos mostram bandas fortes entre 630-1.032 cm^{-1} , atribuídas às vibrações do tipo rocking do grupo CH_2 , característico da forma gauche e a ausência de bandas em 735-750 cm^{-1} , que têm sido atribuídas como vibrações da forma trans⁹. Isto indica que a amina, tanto livre quanto na sua forma coordenada, provavelmente apresenta a conformação gauche.

A seguir serão discutidos a forma de coordenação dos pseudohalogênios e os polímeros de coordenação dos dois compostos sintetizados.

— [Hg(CN)₂tmen]

O íon CN⁻ pode coordenar-se ao átomo metálico de três modos diferentes:

— através do átomo de carbono, M-CN;

— através do átomo de nitrogênio, M-NC;

— através de ambos, como ponte entre dois átomos metálicos M-CN-M. Além disso, a frequência de estiramento ν_{CN} se mostra dependente de alguns fatores¹⁰ como: eletronegatividade, estado de oxidação e número de coordenação do metal, como pode ser observado na tabela a seguir.

TABELA 1 — Frequência de estiramento ν_{CN}

Compostos	$\nu_{CN}(\text{cm}^{-1})$	Eletronegatividade
Pd(CN) ₂	2220	2,0
Ni(CN) ₂	2176	1,7
		Nº de oxidação
K ₄ [Ni(CN) ₄]	1985	Ni ⁰
K ₂ [Ni(CN) ₄]	2128	Ni ⁺²
		Nº de coordenação
K[Cu(CN) ₂]	2110	2
K ₃ [Cu(CN) ₄]	2091	4

DOWS e colaboradores¹¹ também mostraram que os CN em ponte, M-CN-M, absorvem em regiões de frequência maiores que os terminais.

O espectro iv do complexo [Hg(CN)₂tmen] apresenta bandas em 2.168, 438 e 325 cm⁻¹, atribuídas aos modos vibracionais de estiramentos ν_{CN} , ν_{HgC} e δ_{HgCN} , respectivamente. Comparando esses valores com aqueles do Hg(CN)₂, que apresenta uma estrutura polimérica¹², com grupos CN em ponte, 2.195, 442 e 341 cm⁻¹, nota-se um pequeno deslocamento para regiões de maior frequência. Isto sugere para o [Hg(CN)₂tmen] uma estrutura monomérica, com dois grupos CN terminais e dois nitrogênios de tmen coordenados ao átomo de mercúrio, gerando então um polímero de coordenação tetraédrico para esse átomo.

— [Cd(SCN)₂tmen]

Há uma grande variedade de complexos conhecidos com o íon SCN⁻, e um dos aspectos mais interessantes desses compostos é o seu modo de coordenação: M-SCN; M-NCS e M-SCN-M. De acordo com o conceito de PEARSON¹³, o nitrogênio neste grupo é considerado base dura e o enxofre base mole. Conseqüentemente, a ligação do tiociana-

to através do átomo de nitrogênio é esperada para aquela classe de metais ditos ácidos duros, enquanto o enxofre aos metais da classe dos ácidos moles. Visto que alguns sistemas são intermediários, o modo de coordenação é influenciado por outros fatores, como a natureza de outros ligantes no complexo, o número de oxidação e efeito estérico. Estudos espectroscópicos¹⁴ mostram que a frequência de estiramento ν_{CN} é geralmente menor nos complexos M-NCS, do que nos M-SCN.

A frequência de estiramento ν_{CS} também é muito útil para distinguir entre os dois isômeros¹⁵: 780-860⁻¹ para M-NCS e 690-720 cm⁻¹ para M-SCN. Um outro estudo¹⁶ baseia-se no modo de deformação de ângulo δ_{SSCN} ; uma banda fina próxima a 480 cm⁻¹ sugere a coordenação pelo nitrogênio, enquanto a coordenação pelo enxofre mostra várias bandas de baixa intensidade próximas a 429 cm⁻¹, decorrente da baixa simetria apresentada pela não linearidade de M-SCN.

As frequências de estiramento ν_{CN} , dos SCN em ponte são, em geral, maiores que nos SCN terminais¹⁷, no composto [HgCo(NCS)₄] (Co-NCS-Hg) a ν_{CN} localiza-se em 2.137 cm⁻¹, e em 2.065 cm⁻¹ para (Et₄N)₂[Co(-NCS)₄].

O espectro de absorção no iv de [Cd(SCN)₂tmen] apresenta bandas em 2.112, 775, 475, 460 e 445 cm⁻¹, as quais foram atribuídas, respectivamente, aos seguintes modos vibracionais dos grupos tiocianato coordenado:

ν_{CN} , ν_{CS} e δ_{SSCN} (as três últimas).

As posições destas bandas nos levam a especular entre duas possibilidades estruturais:

- monomérica, com o átomo de cádmio tetracoordenado a dois grupos SCN através dos átomos de enxofre, e a dois átomos de nitrogênio da amina na sua forma gauche;
- polimérica, com o átomo de cádmio coordenado octaédricamente a quatro grupos SCN em ponte entre dois átomos de cádmio, e à amina através de seus dois nitrogênios. Esta possibilidade pode ser sugerida considerando-se a frequência de estiramento ν_{CN} (2.112 cm⁻¹), que se situa dentro da faixa característica do SCN em ponte; enquanto ν_{CS} e δ_{S} apresentam valores intermediários entre as coordenações típicas pelo S ou N, segundo critério adotado anteriormente.

As principais bandas observadas (cm⁻¹) nos espectros dos compostos estudados e as atribuições, tentativas de alguns modos vibracionais de [Hg(CN)₂tmen] e [Cd(SCN)₂tmen], encontram-se na Tabela 2.

Os dados de raios X mostram que o composto [Hg(CN)₂tmen] é monomérico, conforme sugestão anteriormente proposta através de espectro no infravermelho. O complexo cristaliza-se no sistema tetragonal, grupo espacial P4₁-2₁, estando o átomo de mercúrio coordenado tetraedricamente a dois nitrogênios da tmen e a dois átomos de carbono dos grupos ciano¹⁸.

Quanto à espécie [Cd(SCN)₂tmen], a difração de raios X¹⁹ indica tratar-se de um polímero, confirmando uma das sugestões feitas com base no espectro no infravermelho. O átomo de cádmio apresenta um polímero de coordenação octaédrico, pois liga-se a dois

nitrogênios da tmen em posições equatoriais e a dois nitrogênios e dois enxofres do grupo tiocianato. Os poliedros são unidos através de grupos tiocianato, que formam pontes entre os átomos de cádmio. O composto $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{tmen}]$ cristaliza-se no sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$.

TABELA 2 — Freqüências vibracionais e atribuição tentativa para $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{tmen}]$ e $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{tmen}]$

Freqüências vibracionais (cm^{-1})	[Cd(SCN) ₂ tmen]	Atribuição tentativa
$[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{tmen}]$		
2168(s)	2112(s)	$\mu\text{C}\equiv\text{N}$
1359(m)	1355	δCH_3
1292(s)	1293(s)	$\rho_w\text{CH}_2$
1267(m)	1263(m)	
1190(m)	1188(w)	$\rho_t\text{CH}_2$
1170(m)	1164(w)	
1134(m-s)	1137(s)	νCC
1079(m)	1064(m)	νCN
1036(s)	1048(s)	
1020(s)	1010(s)	
954(s)	960(s)	
933(w)	930(m)	$\rho_t\text{CH}_2$
840(w)		
791(s)	795(m-s)	
	775(m)	νCS
	598(w)	νCdN
588(w-m)		νHgN
	475(m)	
	460(w)	δSCN
	445(m)	
438(m)		$\nu\text{Hg-C}$
420(m-s)		δHgCN
325(w-m)	320(m)	δCdSCN

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPESP e PRONAC pelos auxílios recebidos.

MURAOKA, T.K. et al. Synthesis and structural studies on cadmium (II) and mercury (II) pseudohalogeno complexes with tetramethylethylenediamine. *Ecl. Quím.*, São Paulo, v. 16, p. 23-30, 1991.

ABSTRACT: The compounds $[\text{Cd}(\text{SCN})_2\text{tmen}]$ and $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{tmen}]$, tmen = N, N', N'', N'-tetramethylethylenediamine, were synthesized and studied by infrared spectroscopy and their molecular structures determined by X ray diffraction.

KEYWORDS: Mercury cyanide; cadmium thiocyanate; N, N', N'', N'-tetramethylethylenediamine; infrared; X ray diffraction.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHUIA, I.S., SING, R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, v. 9, p. 289, 1973.
- AHUIA, I.S., SING, R. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, v. 10, p. 421, 1974.
- KRISHNAN, K., PLANE, R.A. *Inorg. Chem.*, v. 5, p. 852, 1966.
- IWAMOTO, T., SHRIVER, D.F. *Inorg. Chem.*, v. 10, p. 2.428, 1971.
- FLASCHKA, H.A. EDTA titrations, an introduction to theory and practice, 2nd, New York: Pergamon Press, 1964.
- VOGEL, A.I. *Química analítica quantitativa teoria y práctica*, vol. 1, Editorial Kapeluz, 1960.
- IWAMOTO, T., MIZUSHIMA H. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 2.195, 1953.
- IWAMOTO, T. *Inorg. Chim. Acta*, v. 2, p. 269, 1968.
- MIZUSHIMA, S., ICHISHIMA, I., NAKAGAWA, J., QUAGLIANO, J.V. *J. Phys. Chem.*, v. 59, p. 293, 1955.
- EL. SAYED, M.F.A., SHELINE, R.K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 6, p. 167, 1956.
- DOWS, D.A., HAIM, A., WIMARTH, W.H. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, v. 21, p. 33 1961.
- JONES, L.H. *J. Chem. Phys.*, v. 27, p. 665, 1957.
- PEARSON, R.G. *J. Chem. Educ.*, v. 45, p. 581, 1968.
- MITCHELL, P.C.H., WILLIAMS, R.J.P. *J. Chem. Soc. (A)*, p. 1912, 1960.
- SABATINI, A., BERTINI, I. *Inorg. Chem.*, v. 4, p. 959, 1965.
- LEWIS, J., NYHOLM, R.S., SMITH, P.W. *J. Chem. Soc. (A)*, p. 4.590, 1961.

17. NAKAMOTO, K. *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* 2nd, New York: John Wiley & Sons, 1970.
18. MAURO, A.E., MURAOKA, T.K., SANTOS, R.H.A. (Trabalho em redação).
19. ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., CASTELLANO, E.F., MAURO, A.E., MURAOKA, T.K. *Acta. Cryst.*, C44, p. 1.207, 1988.

Recebido em 17.04.91

Aceito em 20.06.91