

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE POLÍMEROS
BIDIMENSIONAIS DE FOSFINATOS DE METAIS
ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Rubia Mara Siqueira da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE POLÍMEROS BIDIMENSIONAIS
DE FOSFINATOS DE METAIS ALCALINOS E ALCALINOS
TERROSOS**

por

Rubia Mara Siqueira da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM,RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química.**

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil
2006

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de
Mestrado

**ANÁLISE ESTRUTURAL DE POLÍMEROS BIDIMENSIONAIS
DE FOSFINATOS DE METAIS ALCALINOS E ALCALINOS
TERROSOS**

elaborada por

Rubia Mara Siqueira da Silva

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Robert Alan Burrow–Orientador–UFSM

Prof. Dr. Clovis Peppe–UFSM

Prof. Dr. Herton Fenner–UFSM

Santa Maria, 03 de março de 2006

Aos meus pais
Maria e Raul.

Agradecimentos

- Ao professor Dr. Robert Alan Burrow pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos.
- Aos Profs. Membros da Banca Examinadora: Dr. Clovis Peppe e Dr. Herton Fenner, pelas valiosas sugestões e contribuições a este trabalho.
- Às minhas amigas de laboratório Aline, Márcia e Tatiane e ao amigo Tiago pelo companheirismo, descontração e agradável convivência.
- Às minhas queridas amigas Fernanda e Graciela e ao amigo Pablo, pelas horas de gargalhadas, conselhos, apoio e amizade.
- Aos funcionários, Ademir e Valéria, da Secretaria da Pós-Graduação da Química.
- Aos meus amigos de Pelotas: Gisele, Janaína, José Marcos, Juceli, Maicon, Márcia, Tanize e Verônica, pelo carinho e amizade, ou simplesmente pela presença na minha vida.
- A minha família pelo carinho e confiança.
- Ao CNPQ, pela bolsa concedida.

Resumo

Título: Análise Estrutural de Polímeros Bidimensionais de Fosfinatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Autora: Rubia Mara Siqueira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Neste trabalho, foram caracterizados compostos com metais alcalinos e alcalinos terrosos com ligantes do tipo fenilfosfinato e etilfosfinato.

Em uma síntese típica sob atmosfera de argônio, os compostos foram facilmente sintetizados a partir da reação de acetatos de bário ou sódio com ácido fenilfosfínico e acetato de cálcio com ácido etilfosfínico. A mistura foi refluxada por 2-3 horas resultando em uma solução límpida e incolor. Removeu-se o solvente, resultando em um pó branco microcristalino, **(1)** $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2]$, **(2)** $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]$ e **(3)** $[\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh})_2]$. Destes compostos sintetizados foram elucidadas três estruturas: **(4)** *catena-poli*- $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OH}_2)]$, **(5)** *catena-poli*- $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]$ e **(6)** *catena-poli*- $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{OH}_2)]$.

O composto $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2]$ **(1)** foi cristalizado através da evaporação lenta de uma solução água/metanol resultando no complexo *catena-poli*- $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OH}_2)]$ **(4)**, que possui cela ortorrômbica e grupo espacial *Pnma*, os parâmetros determinados foram $a = 8,0397(3) \text{ \AA}$, $b = 32,2778(17) \text{ \AA}$, $c = 5,6487(3) \text{ \AA}$, $R1 = 0,028$ e $wR2 = 0,0637$. O centro metálico de Ba^{2+} possui número de coordenação sete e geometria de coordenação do tipo prisma trigonal monoencapuzado. Coordenam ao centro metálico de Ba^{2+} seis ligantes fenilfosfinatos e uma molécula de água. Os ligantes fenilfosfinatos formam pontes com os íons Ba^{2+} , gerando um polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico *ac*. Neste composto as distâncias de ligação Ba–O estão entre $2,743(3) \text{ \AA}$ e $2,883(3) \text{ \AA}$.

O composto $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]$ **(2)** foi cristalizado através da evaporação lenta de uma solução água/metanol resultando no complexo *catena-poli*- $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]$ **(5)**, que possui cela monoclinica e grupo espacial *P2₁/c*, os parâmetros determinados foram $a = 5,7065(3) \text{ \AA}$, $b = 30,6702(15) \text{ \AA}$, $c = 11,7123(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91,929(3)^\circ$, $R1 = 0,0487$ e $wR2 = 0,1112$. O centro metálico possui dois tipos de geometria de coordenação, piramidal quadrada e prismática trigonal. O centro metálico com geometria piramidal quadrada é formado por cinco átomos de oxigênio provenientes de cinco ligantes

fenilfosfinatos e o centro metálico prismático trigonal, é formado por seis átomos de oxigênio, provenientes de quatro ligantes fenilfosfinatos. Os ligantes fenilfosfinatos formam pontes com os íons Na^+ , gerando um polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico *ac*. As distâncias de ligação Na–O estão entre 2,290(2) Å e 2,479(2) Å no centro de coordenação piramidal quadrático e entre 2,209(2) Å e 2,632(2) Å para o centro de coordenação prismático trigonal.

O composto $[\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh})_2]$ (**3**) foi cristalizado através da evaporação lenta de uma solução água/metanol resultando no complexo *catena-poli*- $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{OH}_2)]$ (**6**), que possui cela monoclinica e grupo espacial $P2_1/c$, os parâmetros determinados foram $a = 12,2082(4)$ Å, $b = 9,5333(3)$ Å, $c = 18,3098(6)$ Å, $\beta = 99,868(2)^\circ$, $R1 = 0,0436$ e $wR2 = 0,0993$. Este complexo apresenta dois íons Ca^{2+} cristalograficamente independentes numa geometria de coordenação octaédrica. Coordenam ao centro metálico de Ca1 seis ligantes etilfosfinatos e no centro de metálico de Ca2 cinco ligantes etilfosfinatos e uma molécula de água. Os ligantes etilfosfinatos formam pontes com os íons Ca^{2+} , gerando um polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico *bc*. Neste composto as distâncias de ligação Ca–O estão entre 2,265(2) Å e 2,410(2) Å.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Título: Análise Estrutural de Polímeros Bidimensionais de Fosfinatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Autora: Rubia Mara Siqueira da Silva

Dissertação de Mestrado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, março de 2006.

Abstract

Title: Structural Analyses of Two-dimensional Coordination Polymer of Phosphinatos of Alkaline and Alkaline Earth Metals.

Author: Rubia Mara Siqueira da Silva

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

In this work, the structures of three alkali and alkali-earth metal complexes of phenylphosphinate ligands and ethylphosphinate ligands, **(4)** *catena-poli*-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)], **(5)** *catena-poli*-[Na(O₂PHPh)] e **(6)** *catena-poli*-[Ca₂(O₂PHEt)₄(OH₂)], were determined and analysed.

In a typical synthesis, the compounds were prepared by the reaction of barium and sodium acetates with phenylphosphinic acid or calcium acetate with ethylphosphinic acid, under an argon atmosphere. The mixture refluxed for 2-3 hours to give a clear, colourless solution. After removal of the solvent, a microcrystalline white powder, **(1)** [Ba(O₂PHPh)₂], **(2)** [Na(O₂PHPh)] and **(3)** [Ca(O₂PHPh)₂].

The compound *catena-poli*-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)] **(4)** was obtained by crystallization in water/methanol. Its structure belongs to the orthorhombic system and space group *Pnma*. The cell parameters are $a = 8.0397(3) \text{ \AA}$, $b = 32.2778(17) \text{ \AA}$, $c = 5.6487(3)$; the refinement gives $R1 = 0.028$ and $wR2 = 0.0637$. The Ba ion has a capped trigonal prism geometry coordination formed by seven oxygen atoms, six from phenylphosphinate ligand and one from the molecules of water. The phenylphosphinate ligand forms bridges with Ba²⁺ ions, creating a two-dimensional coordination polymer parallel to the *ac* plane. The Ba–O distances range between 2.743(3) Å and 2.883(3) Å.

The compound *catena-poli*-[Na(O₂PHPh)] **(5)** was obtained by crystallization in water/methanol. Its structure belongs to the monoclinic system and space group *P21/c* with cell parameters $a = 5.7065(3) \text{ \AA}$, $b = 30.6702(15) \text{ \AA}$, $c = 11.7123(5) \text{ \AA}$, $\beta = 91.929(3)^\circ$; the refinement gives $R1 = 0.0487$ and $wR2 = 0.1112$. The three crystallographically independent Na⁺ ions show pyramidal quadratic and trigonal prismatic coordination geometries. Five phenylphosphinate ligands coordinate to the Na₂ and Na₃ center. The Na₁ ion bonds to six oxygen atoms from four phenylphosphinate ligands, with two chelating. The phenylphosphinate ligand forms

bridges with Na⁺ ions, creating a two-dimensional coordination polymer parallel to the *ac* plane. The Na–O distances range from 2.290(2) Å to 2.479(2) Å for the pyramidal quadratic Na⁺ ion and between 2.209(2) Å and 2.632(2) Å for trigonal prismatic Na⁺ ion.

The compound *catena-poli*-[Ca₂(O₂PHEt)₄(OH₂)] (**6**) was obtained by crystallization in water/methanol. Its structure belongs to the monoclinic system and space group *P2₁/c* with cell parameters *a* = 12,2082(4) Å, *b* = 9,5333(3) Å, *c* = 18,3098(6) Å, *β* = 99,868(2)°; the refinement gives *R1* = 0,0436 and *wR2* = 0,0993. The two crystallographically independent Ca²⁺ ions show octahedral coordination geometries. The first bonds to six oxygen atoms each from a bridging ethylphosphinate ligand. The second bonds to six oxygen atoms, five each from a bridging ethylphosphinate ligand and one molecule of water. The ethylphosphinate ligand forms bridges with Ca²⁺ ions, creating a two-dimensional coordination polymer parallel to the *bc* plane. The Ca–O distances range between 2.265(2) Å and 2.410(2) Å.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Title: Structural Analyses of Two-dimensional Coordination Polymer of Phosphinatos of Alkaline and Alkaline Earth Metals.

Author: Rubia Mara Siqueira da Silva

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, March, 2006.

Índice

Resumo.....	vi
Abstract.....	viii
Índice.....	x
Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabela.....	xv
Lista de Histogramas.....	xvii
Lista de Siglas e Abreviaturas.....	xviii
1. Introdução	1
1.2. Objetivos	3
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Generalidades	4
2.2. Complexos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos com Ligantes do Tipo Fosfinatos.....	7
3. Discussões dos Resultados	16
3.1 Estudo das distâncias de ligação M–O.....	17
3.2 Discussão Estrutural do composto (4) <i>catena-poli</i> -[Ba(O ₂ PHPh) ₂ (OH ₂)].....	21
3.2 Discussão Estrutural do composto (5) <i>catena-poli</i> -[Na(O ₂ PHPh)].....	28
3.4. Discussão Estrutural do composto (6) <i>catena-poli</i> -[Ca ₂ (O ₂ PHEt) ₄ (H ₂ O)]......	35
3.6. Difração de raios-X de pó para os compostos 1, 2 e 3.....	43
3.6 Espectroscopia no i.v para os compostos 1, 2 e 3.	45
3.7 Aspectos Gerais das estruturas.	46
4. Parte Experimental.....	49
4.1. Materiais e Métodos	49
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho	49
4.1.2. Difração de raios-X.....	49
4.1.3. Análise elementar.....	49
4.1.4. Difração de raios-X de pó.....	49
4.1.5. Ponto de Fusão	49
4.1.5. Solventes e Reagentes	50
4.2. Procedimentos Experimentais.....	50
4.2.1. Obtenção do composto ácido etilfosfínico	50
4.2.2. Obtenção dos compostos fosfinatos de bário, sódio e cálcio.	51

4.3. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 4 a 6.....	53
5. Conclusões e Perspectivas futuras	55
6. Referências Bibliográficas.....	57
A. Espectros de raios-X de pó dos composto	59
B. Espectros de infravermelho dos compostos	61
C. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos	63

Lista de Figuras

Figura 1.1. Formula estrutural dos principais ácidos organoxifosforados: (a) ácido fosfônico e (b) ácido fosfínico.....	1
Figura 2.1. Arranjos estruturais formando camadas do ligante fosfonato	5
Figura 2.2. Arranjos estruturais formando cadeiras do ligante fosfinato.....	5
Figura 2.3. Exemplos de modos de coordenação de ligantes fosfinatos a centros metálicos	6
Figura 2.4. Projeção da estrutura $[\text{Be}(\text{O}_2\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2)_n]$ mostrando apenas o primeiro átomo de carbono do grupo orgânico, os outros carbonos foram omitidos por apresentarem desordem	8
Figura 2.5. Projeção da estrutura $[(\text{thf})\text{Na}(\text{OOPPh}_2)]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 2.6. Estrutura no estado sólido do composto de Mg com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas	10
Figura 2.7. Estrutura no estado sólido do composto de Sr com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas	Erro! Indicador não definido.
Figura 2.8. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Li}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{dmsO})]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 2.9. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}_2\{\text{Mg}(\text{dmf})_2\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_6]\cdot\text{dmf}$ com a omissão dos átomos de hidrogênio	13
Figura 2.10. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{py})_2]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 2.11. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos	14
Figura 3.1. Desprotonação do ácido fosfínico (a) gerando o ânion fosfinato com carga deslocalizada (b) ou com carga localizada (c).....	16
Figura 3.2. Geometria dos centros metálicos pesquisados na literatura.	17
Figura 3.3. Projeção da cela unitária do composto (4) na direção [001].	22
Figura 3.4. Projeção da estrutura molecular do composto (4) com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas que não pertencem a unidade assimétrica	22
Figura 3.5. Geometria de coordenação do centro metálico Ba^{2+} no composto (4).....	24

Figura 3.6. Projeção do modo de coordenação do ligante fenilfosfinato aos centros metálicos para o composto (4).....	25
Figura 3.7. Ligações de hidrogênio (O–H...O) verificadas para o composto (4).....	25
Figura 3.8. Projeção da estrutura do composto (4) na sua forma polimérica bidimensional.	26
Figura 3.9. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto (4).	27
Figura 3.10. Projeção de seqüências de poliedros no arranjo polimérico do composto (4).....	27
Figura 3.11. Projeção da cela unitária do composto (5) na direção [100].	28
Figura 3.12. Projeção da estrutura molecular do composto (5) com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas que não constituem a unidade assimétrica.....	29
Figura 3.13. Geometria de coordenação do centro metálico Na1 no composto (5)	32
Figura 3.14. Geometria de coordenação do centro metálico (a) Na2 e (b) Na3 no composto (5)	32
Figura 3.15. Projeção dos modos de coordenação das três unidades do ânion fenilfosfinato cristalograficamente independentes.....	34
Figura 3.16. Projeção da estrutura do composto (5) na sua forma polimérica bidimensional.	34
Figura 3.17. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto (5).	35
Figura 3.18. Projeção da cela unitária do composto (6) na direção [001].	36
Figura 3.19. Projeção da estrutura molecular do composto (6).....	36
Figura 3.20. Geometria de coordenação dos dois centros metálicos Ca cristalograficamente independentes no composto (6), a) Ca1 e b) Ca2.	38
Figura 3.21. Projeção do modo de coordenação das quatro unidades do ânion etilfosfinato cristalograficamente independentes.....	40
Figura 3.22. Ligações de hidrogênio (O–H...O) verificadas para o composto (6).....	41
Figura 3.23. Projeção da estrutura do composto (6) na sua forma polimérica bidimensional.	42
Figura 3.24. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto (6).	42
Figura 3.25. Projeção de seqüências de poliedros no arranjo polimérico do composto (6).....	43

Figura A.1. Difratoograma do composto 1	59
Figura A.2. Difratoograma do composto 2	59
Figura A.3. Difratoograma do composto 3	60
Figura B.1. Espectro i.v do composto 1	61
Figura B.2. Espectro i.v do composto 2	61
Figura B.3. Espectro i.v do composto 3	62

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Publicações encontradas na literatura envolvendo ligantes fosfinatos coordenados a centros metálicos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.....	07
Tabela 3.1. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para M–O e dados estatísticos dos histogramas	18
Tabela 3.2. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação para o composto (4)	23
Tabela 3.3. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio para (4)	25
Tabela 3.4. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação para o composto (5)	30
Tabela 3.5. Distâncias: átomos X–plano médio (Å)	32
Tabela 3.6. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação para o composto (6)	37
Tabela 3.7. Distâncias: átomos X–plano médio (Å)	39
Tabela 3.8. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio para (6)	41
Tabela 3.9. Resumo dos dados coletados nos espectros de difração de raios-x de pó para os 1, 2 e 3	43
Tabela 3.10. Atribuições do espectro de infravermelho dos composto 1 a 3.....	46
Tabela 3.11. Distâncias de ligações para O–P–O nos compostos 4 a 6	47
Tabela 4.1. Rendimentos dos compostos sintetizados 1 a 3.	52
Tabela 4.2. Dados de análise elementar dos compostos sintetizados.	52
Tabela 4.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos 4 a 6	54
Tabela C.1. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides de composto 4.	63
Tabela C.2. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos (Å ² x 10 ³) dos átomos não hidrogenóides para o composto 4.	63
Tabela C.3. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides de composto 5.	64
Tabela C.4. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos (Å ² x 10 ³) dos átomos não hidrogenóides para o composto 5.	65

Tabela C.5. Coordenadas atômicas e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides de composto 6.	66
Tabela C.6. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 6.	67

Lista de Histogramas

Histograma 3.1. Média das distâncias de ligação Ba–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a sete.....	19
Histograma 3.2. Média das distâncias de ligação Na–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a seis	19
Histograma 3.3. Média das distâncias de ligação Na–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a cinco	20
Histograma 3.4. Média das distâncias de ligação Ca–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a seis	20

Lista de Siglas e Abreviaturas

mes	$2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$
pág	Página
p.f.	Ponto de fusão
MeOH	Metanol
Ph	Fenila
Et	Etil
i.v.	Infravermelho
ν_s	estiramento simétrico
ν_{as}	estiramento assimétrico
δ	deformação angular
1	$\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2$
2	$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh}) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{PHEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	<i>catena-poli</i> -[$\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})$]
5	<i>catena-poli</i> -[$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})$]
6	<i>catena-poli</i> -[$\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{OH}_2)$]

1. Introdução

A crescente aplicação de materiais inorgânicos no estudo de novos materiais vem sendo intensamente discutida visando melhorar as propriedades dos materiais. Entretanto, é importante ressaltar que em função da complexibilidade apresentada pelas estruturas destes materiais inorgânicos, ainda se encontram algumas dificuldades no estudo mais detalhado. A difração de raios-X é o método mais usado e menos ambíguo para a determinação precisa das posições dos átomos em moléculas e sólidos.¹ Assim, as conclusões estruturais tornam-se prósperas para uma caracterização detalhada de novos compostos inorgânicos.

Uma grande variedade de compostos estão sendo desenvolvidos e amplamente utilizados na aplicação de novos materiais, dentre estes, destacam-se os compostos do tipo organoxifosforados $O=PR_n(OH)_{3-n}$ e $PR_n(OH)_{3-n}$ ($n = 1,2$ e $R =$ grupamento alquil ou aril), tais como os ácidos fosfônico e fosfínico (Figura 1.1), bem como seus derivados (sais, ésteres), os quais vêm despertando grande interesse no meio científico devido as suas interessantes características estruturais.^{2,3} Estas características se devem a formação de fortes interações intermoleculares devido a grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de P e O, e também se devem às ligações P–O–M e P–C serem muito estáveis.⁴

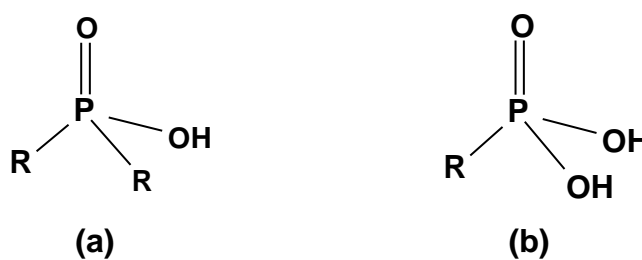


Figura 1.1. Formula estrutural dos principais ácidos organoxifosforados: (a) ácido fosfínico e (b) ácido fosfônico.

Observa-se que os ânions fosfonato e fosfinato, derivados dos ácidos fosfônico e fosfínico, respectivamente, apresentam uma grande versatilidade nos modos de coordenação, podendo formar estruturas poliméricas em camadas ou em cadeias, dependendo do grupamento orgânico R. Este grupamento também é responsável

pelas distâncias entre as camadas que variam de acordo com o volume do grupo orgânico R.³

Esperando melhorar continuamente as propriedades dos materiais empregados nas mais diferentes áreas, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com complexos metálicos envolvendo ligantes do tipo organoxifosforados, devido as suas interessantes estruturas e potenciais de aplicações em tecnologias avançadas, como filmes magnéticos, sólidos porosos e a obtenção de materiais híbridos organo-inorgânicos. Nos materiais poliméricos o interesse principal está voltado na utilização em sensores químicos, óptica não linear, catálise, membranas, troca iônica, revestimentos resistentes, lentes de contato e obturações dentárias.^{3,5}

Neste contexto, o presente trabalho explora a síntese e a análise estrutural de novos representantes para as classes dos fosfinatos metálicos, com ênfase na determinação de estruturas cristalinas pelo método de difração de raios-X em monocristal.

1.2. Objetivos

Este trabalho envolve a síntese e caracterização estrutural de compostos formados por metais alcalinos e alcalinos terrosos, frente a ligantes fosfinatos. Os ligantes escolhidos foram o ânion fenilfosfinato resultante da desprotonação do ácido fenilfosfínico e o ânion etilfosfinato resultante da desprotonação do ácido etilfosfínico. A escolha destes ligantes baseou-se na continuidade de um trabalho estudado anteriormente por nosso grupo, envolvendo o ligante fenilfosfinato, e na característica destes em formar estruturas do tipo polímeros de coordenação. Espera-se que o estudo dos complexos metálicos resultantes nos permita avaliar os seguintes aspectos:

- I. a elucidação estrutural de complexos do composto ácido fenilfosfínico Ph(H)P(=O)(OH) com Ba^{2+} e Na^+ , e ácido etilfosfínico Et(H)P(=O)(OH) com Ca^{2+} , através da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal;
- II. verificar a influência do centro metálico no caráter covalente e iônico das ligações M–O;
- III. a formação de estruturas poliméricas bidimensionais através de ligações em forma de pontes no estado sólido;
- IV. verificar as modificações estruturais destes compostos quando comparados os dois diferentes tipos de ligantes estudados no presente trabalho;
- V. verificar novos modos de coordenação para ligantes fosfinatos;
- VI. contribuir para uma biblioteca destes compostos, e assim, servir de base para estudos sobre a classe dos fosfinatos metálicos.

2. Revisão Bibliográfica

Embora alguns complexos de fosfinatos sejam conhecidos desde o final da década de sessenta, somente nas últimas duas décadas a química destes compostos se estabeleceu e experimentou um extraordinário crescimento.

Os primeiros fosfinatos sintetizados foram compostos de coordenação dos ácidos *n*-butilfosfinato e ácido difenilfosfinato coordenados com os elementos metálicos Zn^{2+} e Be^{2+} .⁶ Mais recentemente, compostos do tipo $M(O_2PR_2)_n$ com ácido fenilfosfínico, ácido difenilfosfínico e ácido dietilfosfínico e uma extensa faixa de elementos metálicos, Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Li^+ e Na^+ foram estudados e serviram como base para este trabalho. É importante destacar que estruturas cristalinas com ligantes do tipo fosfinatos coordenados a centros metálicos de metais alcalinos e alcalinos terrosos são relativamente pouco numerosas na literatura.⁷

Nesta revisão, inicialmente serão mostradas propriedades estruturais dos fosfinatos $M[O_2PR_2]_n$ e fosfonatos $M[O_3PR]_n$ metálicos, em virtude de suas semelhanças estruturais. Em um segundo momento, serão apresentadas as principais metodologias que descrevem a química preparativa e a análise estrutural dos polímeros de coordenação formados por ligantes do tipo fosfinatos.

2.1. Generalidades

Uma das classes representativas dos fosfonatos metálicos apresenta a fórmula geral $M^{II}(O_3PR) \cdot H_2O$. Estes compostos possuem em suas estruturas íons metálicos coordenados octaedricamente por átomos de oxigênio.⁴ Observa-se que estes octaedros compartilham quatro de seus vértices com octaedros vizinhos, o quinto vértice é ocupado pelo grupo fosfonato e o último vértice ocupado por uma molécula de água. A Figura 2.1. ilustra os principais arranjos estruturais presentes nos fosfonatos metálicos.⁸

Uma característica importante deste ligante é o grupo orgânico R que pode ser modificado para controlar a distância entre as camadas, que pode variar de acordo com o volume do grupo orgânico. Além disso, a adição de grupos funcionais, tais como, hidroxila, amina e amida no final da cadeia orgânica, induzem variações estruturais podendo dar a estrutura característica tridimensional.⁹

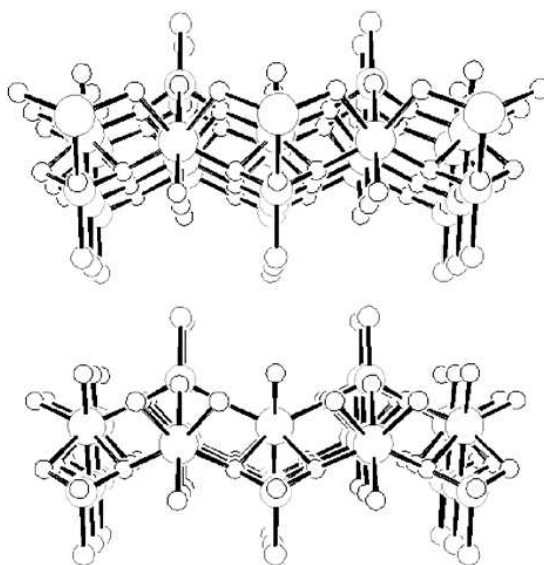


Figura 2.1. Arranjos estruturais formando camadas do ligante fosfonato para o composto $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$.⁸

Observa-se que fosfinatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos do tipo $\text{M}(\text{O}_2\text{HPR})_n$, utilizados neste trabalho, apresentam estruturas poliméricas bidimensionais, similares aos arranjos apresentados pelos fosfonatos metálicos do tipo $\text{M}[\text{O}_3\text{PR}]_n$ ($n = 1,2$).

Uma das classes representativas dos fosfinatos metálicos são os compostos do tipo polímeros inorgânicos com a fórmula geral $\text{M}(\text{O}_2\text{PRR}')_n$.¹⁰ Nestes compostos, o ligante fosfinato atua como bidentado formando cadeias poliméricas do tipo $\cdots\text{M}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{M}\cdots$ em forma de cadeia. A Figura 2.2. ilustra as duas formas mais comuns de coordenação deste ligante, sendo uma delas, a formação de pontes duplas entre os centros metálicos, e a outra, a formação de pontes triplas e simples que se alternam entre os centros metálicos.¹¹

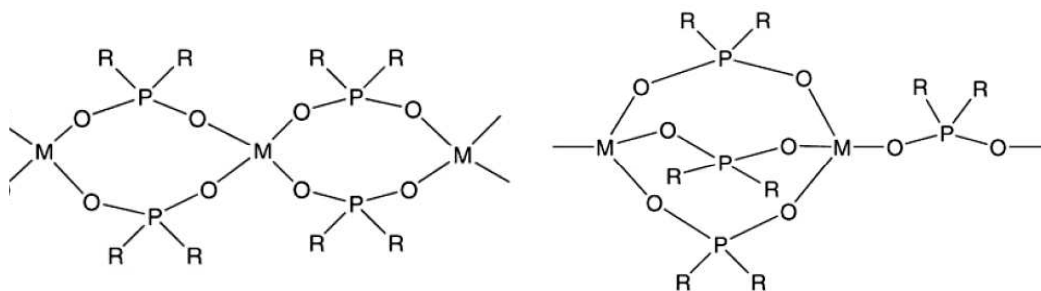


Figura 2.2. Arranjos estruturais formando cadeias do ligante fosfinato.¹¹

A versatilidade no modo de coordenação dos grupos fosfinatos a vários centros metálicos resulta em diferentes formas de geometria nestes compostos.⁴ Na Figura 2.3. estão ilustrados alguns dos modos mais conhecidos de coordenação destes grupos.¹² O modo de coordenação do grupo fosfinato em cada complexo metal-fosfinato é em parte determinado pelo número e geometria de coordenação dos centros metálicos, sendo assim, o conhecimento destes parâmetros auxiliará na determinação dos mesmos.

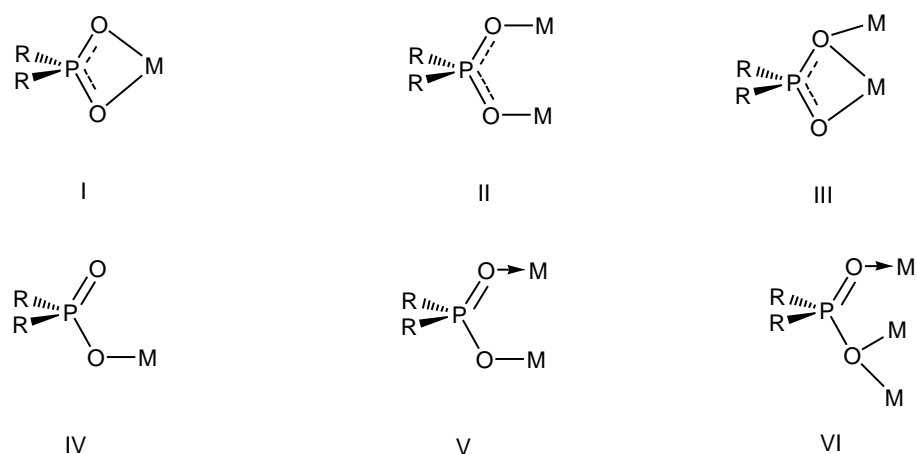


Figura 2.3. Exemplos de modos de coordenação de ligantes fosfinatos a centros metálicos.¹¹

Os fosfinatos formam ligações fortes com metais através de um ou dois átomos de oxigênio, e isto influencia nas distâncias de ligações entre os átomos de fósforo e oxigênio. Sendo assim, as distâncias de ligações P–O variam de acordo com o tipo de centro metálico a que está coordenado. Os comprimentos destas ligações P–O podem aumentar ou diminuir independentemente uma da outra, tornando difícil afirmar qual a ligação simples e qual a ligação dupla. No ácido fenilfosfínico,¹³ utilizado neste trabalho, as distâncias de ligação são bem distintas, sendo o comprimento da ligação simples P–O de 1,556(2) Å e o comprimento da ligação dupla P=O de 1,493(2) Å. Semelhantemente, espera-se diferentes comprimentos de ligações do fragmento O–P–O do ânion fenilfosfinato, quando este complexa a centros metálicos. Para o ácido etilfosfínico, também utilizado neste trabalho, não foram encontradas os valores das distâncias de ligações, porém, espera-se valores bem distintos para as ligações P–O e P=O, da mesma forma que ocorre para o ácido fenilfosfínico.

Estas ligações se assemelham às ligações encontradas no ânion carboxilato, onde as distâncias entre os átomos de carbono e oxigênio, segundo Hambley,¹⁴ também sofrem mudanças no seu comprimento quando coordenados a diferentes elementos centrais. A variação no comprimento destas ligações é muito grande, dificultando a confirmação do caráter covalente ou iônico da ligação O–M.

2.2. Complexos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos com Ligantes do Tipo Fosfinatos.

A literatura apresenta sete publicações de análise estrutural de fosfinatos metálicos dos grupos 1 e 2, que envolvem um total de onze estruturas elucidadas, conforme mostra a Tabela 2.1. Cabe ressaltar que destas onze estruturas seis foram elucidadas pelo nosso grupo de pesquisa.

Tabela 2.1. Publicações encontradas na literatura envolvendo ligantes fosfinatos coordenados a centros metálicos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Ano	Ligante	Metal	Ref.
1968	<i>n</i> -dibutilfosfinato	Be ²⁺	15
2000	[(mes) ₂ PO ₂] ⁻	Li ⁺	16
2000	Difenilfosfinato	Na ⁺	17
2002	Difenilfosfinato	Li ⁺	18
2003	Difenilfosfinato	K ⁺	19
2003	Fenilfosfinato	Sr ²⁺ e Mg ²⁺	20
2005	Difenilfosfinato	Li ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ e Ba ²⁺	21

Giancotti e colaboradores¹⁵ em 1968 descreveram o primeiro e único exemplo de alquilfosfinato com íon metálico do grupo 2. Trata-se de um composto polimérico com fórmula [Be(O₂P(*n*-C₄H₉)₂)_n], ilustrado na Figura 2.4. Este foi obtido a partir da reação entre um equivalente de nitrato de berílio e dois equivalentes do ácido *n*-dibutilfosfínico em água, agitada por uma hora a temperatura ambiente.

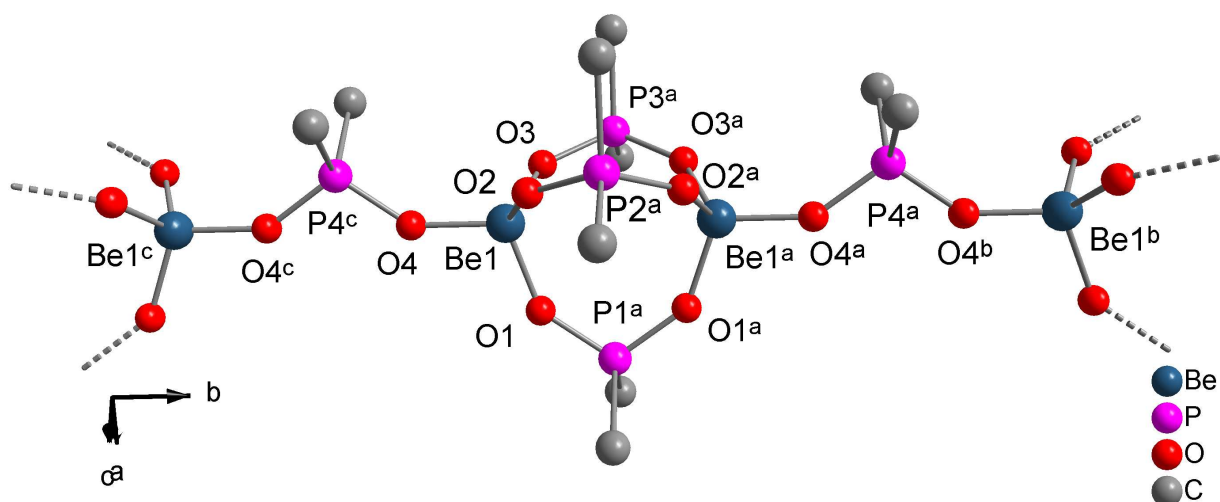


Figura 2.4. Projeção da estrutura $[\text{Be}(\text{O}_2\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2)]_n$ mostrando apenas o primeiro átomo de carbono do grupo orgânico, os outros carbonos foram omitidos por apresentarem desordem.¹⁵ [simetria $^a x-1, y+1/2, 1-z$; $^b x-1, y-1/2, 1-z$; $^c x-1, 2-y, 1-z$]

De acordo com a análise estrutural por difração de raios-X, o composto $[\text{Be}(\text{O}_2\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2)]_n$, possui o íon metálico central Be^{2+} com uma geometria de coordenação tetraédrica, com ângulos (O–Be1–O) na faixa de $108,53^\circ$ a $110,54^\circ$. Observa-se que o composto, no estado sólido, é um polímero de coordenação

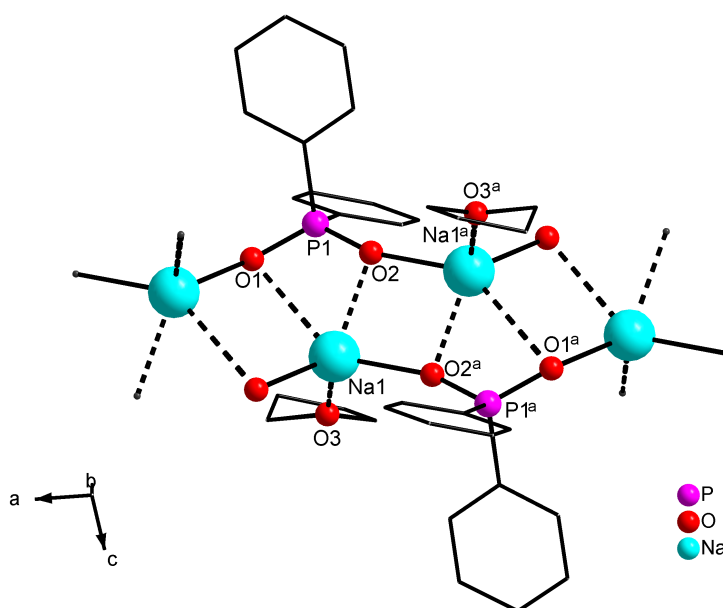


Figura 2.5. Projeção da estrutura $[(\text{thf})\text{Na}(\text{OOPPh}_2)]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio.¹⁷ [simetria $^a -2-x, 1-y, 2-z$]

unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica *b*. Os ligantes fosfinatos formam pontes que alternam em simples e triplas entre os centros metálicos.

Stalke e colaboradores¹⁷ em 2000 descreveram a síntese e análise estrutural do composto [(thf)Na(O₂PPh₂)]_n. Este composto foi obtido a partir de um equivalente de hidreto de sódio adicionado a um equivalente de ácido difenilfosfínico, em uma temperatura de -72°C, ambos dissolvidos em THF. Posteriormente, a mistura foi agitada por 12 horas à temperatura ambiente.

Através da análise por difração de raios-X, observou-se que o composto, no estado sólido, é um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico *a*. Cada ligante difenilfosfinato coordena-se com dois íons Na⁺, através dos átomos O1 e O2, como podemos observar na Figura 2.5. A esfera de coordenação do íon Na⁺ é completada por uma molécula de tetraidrofurano.

Siqueira²⁰ em 2002 relatou a síntese e a análise estrutural de dois compostos envolvendo o ligante fenilfosfinatos: bis(fenilfosfinato) tetra-aquo magnésio(II) e o *catena*-bis-fenilfosfinato de estrôncio(II). Estes foram obtidos a partir das reações de acetato de magnésio e carbonato de estrôncio, dissolvidos em metanol com ácido fenilfosfínico, sob refluxo e atmosfera de argônio, em agitação por 3 horas.

A análise estrutural por difração de raios-X do composto bis(fenilfosfinato) tetra-aquo magnésio(II), demonstra uma geometria de coordenação octaédrica para o centro metálico Mg²⁺, formada por dois ligantes fenilfosfinatos nas posições axiais e quatro moléculas de água em posições equatoriais, como mostra a Figura 2.6(a). Nesta estrutura, os ligantes fenilfosfinatos estão coordenados de forma monodentada ao centro metálico, através do átomo de oxigênio O1^a e O1.

A estrutura é considerada supramolecular, pois as moléculas do complexo não existem isoladas. As moléculas de água formam várias ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio O2 e O2^a dos ligantes fosfinatos formando uma rede bidimensional com os íons de Mg²⁺, como mostra a Figura 2.6(b). As moléculas de água e o íons metálicos formam um plano, tendo os ligantes fenilfosfinatos situados acima e abaixo deste plano. [simetria ^ax, 1+y, z]

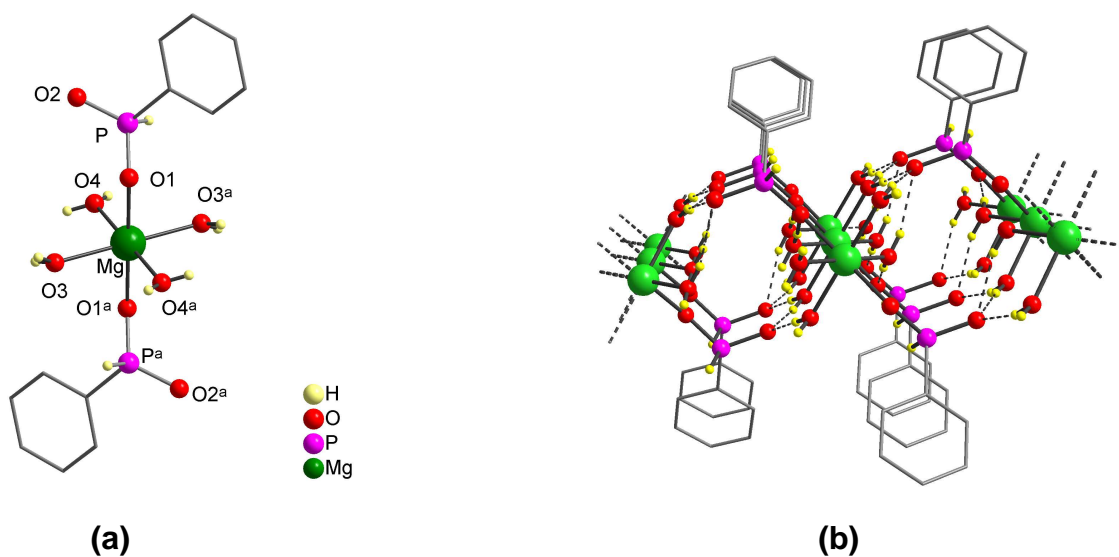


Figura 2.6. Estrutura no estado sólido do composto de Mg com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.²⁰ [simetria $^a x, 1+y, z$]

A análise estrutural do composto *catena*-bis-fenilfosfinato de estrôncio evidencia uma estrutura polimérica, com o centro metálico Sr^{2+} em uma geometria de coordenação octaédrica, formada por seis átomos de oxigênio, provenientes dos seis ânions fenilfosfinatos, como pode ser visualizado na Figura 2.7.

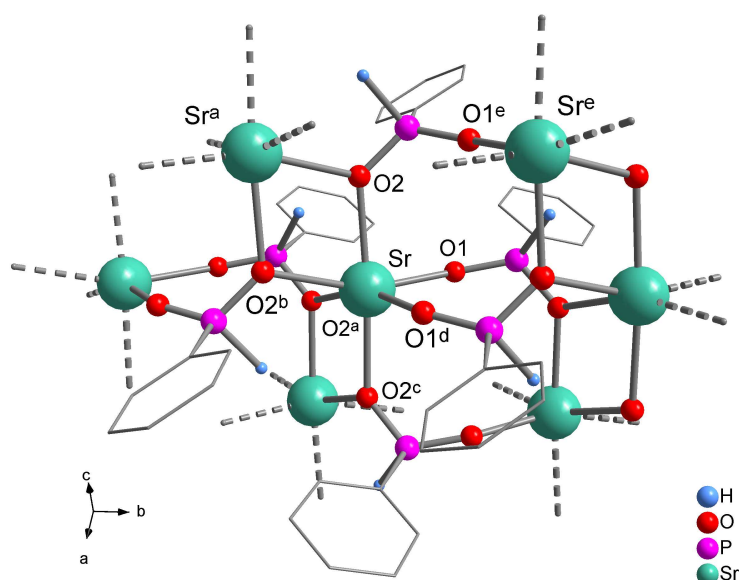


Figura 2.7. Estrutura no estado sólido do composto de Sr com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.²⁰ [simetria: $^a x, y+1, z$; $^b x, -y, z-\frac{1}{2}$; $^c -x+1, y+1, -z-\frac{1}{2}$; $^d -x+1, -y, -z$; $^e -x+1, y, -z-\frac{1}{2}$]

A estrutura mostra um exemplo, em que, um ligante fosfinato forma três ligações com três íons Sr^{2+} : uma com o átomo O1 e duas com o átomo O2. O átomo O2 da ligação P–O2 coordena com dois íons Sr^{2+} formando uma ponte Sr–O2–Sr^a. O átomo O1 da ligação P=O1 coordena com um terceiro íon Sr^{2+} formando uma ponte (Sr,Sr^a)–O2–P–O1–Sr^e. Conclui-se também, que o composto apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que geram uma rede polimérica bidimensional no plano cristalográfico *bc*. [simetria: ^a $x, y+1, z, ^e -x+1, y, -z-1/2$]

Facco²¹ em 2004 relatou a síntese e a análise estrutural de quatro polímeros de coordenação com o ligante difenilfosfinato. São eles: *catena-poli*-[Li(O₂PPh₂)(dmsu)], *catena-poli*-[Mg₂{Mg(dmf)₂}(μ-O₂PPh₂)₆]-dmf, *catena-poli*-[Ca(O₂PPh₂)₂(py)₂] e *catena-poli*-[Ba(O₂PPh₂)₂(OH₂)₂]. Estes foram obtidos a partir das reações de carbonato de lítio e acetato de magnésio, cálcio e bário, dissolvidos em metanol com ácido difenilfosfínico, sob refluxo e atmosfera de argônio, em agitação por 3-5 horas.

A estrutura do composto *catena-poli*-[Li(O₂PPh₂)(dmsu)] é centro simétrica, como ilustra a Figura 2.8. Existem dois centros de inversão -1; um localizado no

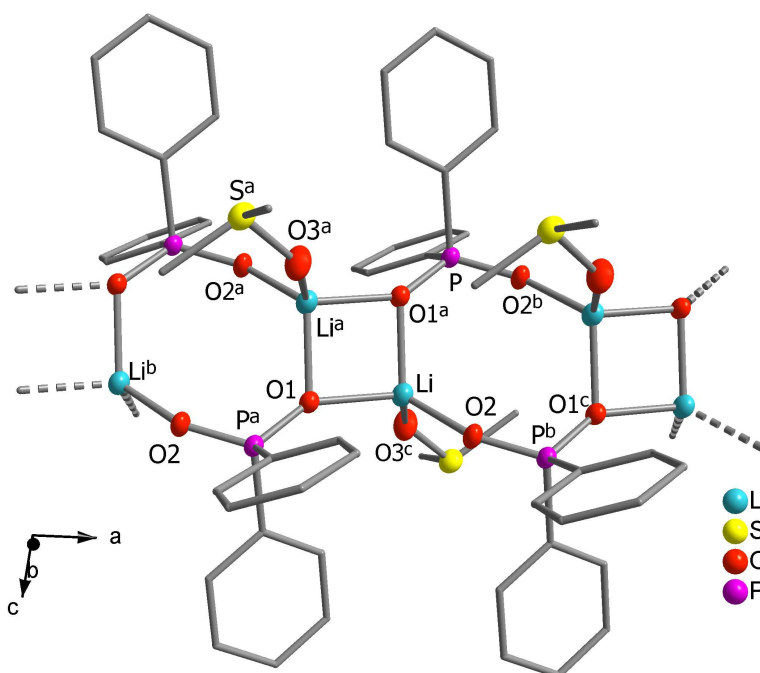


Figura 2.8. Projeção da estrutura molecular do composto [Li(O₂PPh₂)(dmsu)] com a omissão dos átomos de hidrogênio.²¹ [simetria: ^a $-x+1, -y+2, -z+1$; ^b $-x+2, -y+2, -z+1$; ^c $x+1, y, z$].

centro do anel de quatro membros e o outro no centro do anel de oito membros. O estado sólido gera um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica *a*. O centro metálico de Li⁺ tem geometria tetraédrica de coordenação formada por quatro átomos de oxigênio O1, O1^a e O2 do ânion difenilfosfinato e um oxigênio O3 do dmsu. [simetria: ^a -x+1, -y+2, -z+1]

Observa-se nesta estrutura que o ligante difenilfosfinato forma ligações com três íons de Li⁺, uma com o oxigênio O2 e duas com o átomo de oxigênio O1. O átomo O1 da ligação P^a-O1 coordena com dois íons de Li⁺ formando uma ponte Li^a-O1-Li que forma uma unidade dímica representada pelo do anel de quatro membros, formado pelos átomos Li^a-O1-Li-O1^a. O átomo O2 da ligação P^a-O2 coordena com um terceiro íon de Li⁺ formando uma ponte Li^b-O2-P^a-O1-(Li^a,Li) que geram anéis de oito membros, resultando na formação polimérica, que alterna os anéis de quatro e oito membros. [simetria: ^a -x+1, -y+2, -z+1; ^b -x+2, -y+2, -z+1; ^c x+1, y, z].

O composto *catena-poli*-[Mg₂{Mg(dmf)₂}(μ-O₂PPh₂)₆]-dmf apresenta no estado sólido uma estrutura em cadeias que geram uma rede polimérica unidimensional na direção cristalográfica *c*. Observa-se que cada molécula do ligante difenilfosfinato coordena com dois íons Mg²⁺, sendo essa uma das formas mais comuns de coordenação deste ligante. As pontes duplas que se formam entre os centros metálicos Mg1...Mg1^a e Mg1...Mg2 envolvem os átomos Mg1-O31-P3-O32-Mg1^a e Mg1-O11-P1-O13-Mg2, resultando na formação do polímero, como podemos observar na Figura 2.9. Devido a estas pontes, são gerados dois anéis através dos átomos Mg1^a-O32-P3-O31-Mg1-O32^a-P3^a-O31^a e Mg1-O11-P1-O13-Mg2-O21-P2-O22. [simetria: ^a -x, -y, -z]

Verifica-se na estrutura deste composto dois tipos de geometria ao redor dos íons Mg²⁺, tetraédrica e octaédrica. A razão entre elas é de 1 átomo Mg1 para 0,5 átomo Mg2, onde está o centro de inversão, em cada unidade assimétrica. O átomo Mg1 possui geometria tetraédrica formada por quatro oxigênios O11, O22, O31 e O32^a provenientes dos ligantes difenilfosfinatos. O átomo Mg2 possui geometria de coordenação octaédrica formada por quatro oxigênios O13, O21, O13^b e O21^b dos ligantes difenilfosfinato e dois oxigênios O2 e O2^b das moléculas de dimetilformamida. [simetria: ^a -x, -y, -z, ^b -x, -y, -z-1]

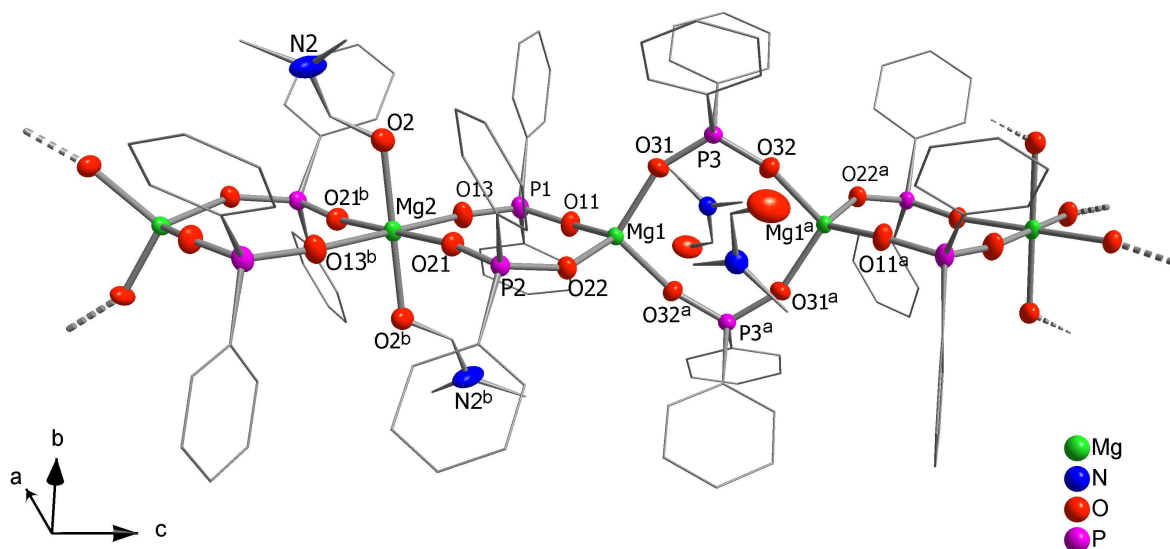


Figura 2.9. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}_2\{\text{Mg}(\text{dmf})_2\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_6]\cdot\text{dmf}$ com a omissão dos átomos de hidrogênio.²¹ [simetria: $^a -x, -y, -z$, $^b -x, -y, -z-1$]

A análise estrutural por difração de raios-X de *catena-poli*- $[\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{py})_2]$ demonstra que este composto, no estado sólido, é um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica *a*, como ilustra a Figura 2.10. Cada ânion do ligante difenilfosfinato coordena com dois íons Ca^{2+} , sendo formada uma ligação com cada átomo de oxigênio. Estas ligações formam pontes

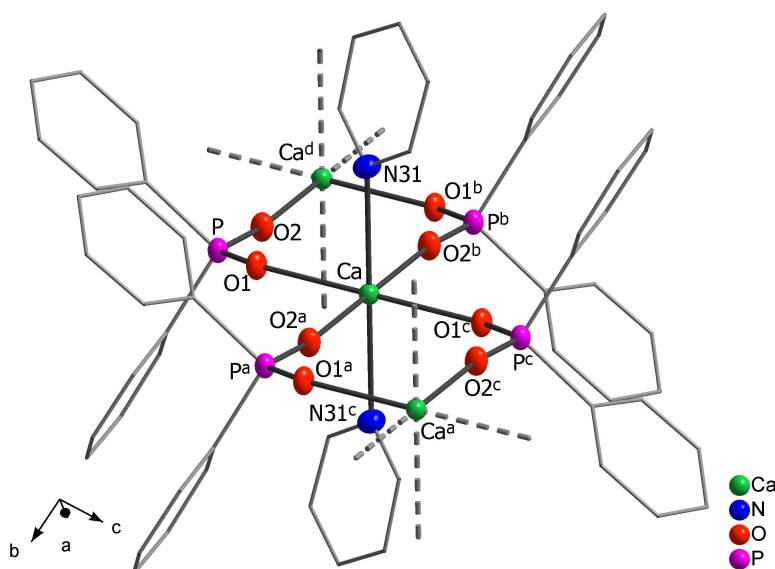


Figura 2.10. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{py})_2]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio.²¹ [simetria: $^a x+1, y, z$, $^b -x+1, -y, -z+1$; $^c -x+2, -y, -z+1$; $^d -1+x, y, z$]

duplas do tipo $\text{Ca}-\text{O}2^a-\text{P}^a-\text{O}1^a-\text{Ca}^a$ entre os centros metálicos, gerando a cadeia polimérica. As pontes formam anéis de oito membros. O centro metálico de Ca possui geometria octaédrica de coordenação, formada por quatro átomos de oxigênio, $\text{O}1$, $\text{O}1^c$, $\text{O}2^a$, $\text{O}2^b$ sendo um oxigênio de cada ligante difenilfosfinato e dois átomos de nitrogênio, $\text{N}31$ e $\text{N}31^c$ provenientes de duas moléculas de piridina. [simetria: $^a x+1, y, z$; $^b -x+1, -y, -z+1$; $^c -x+2, -y, -z+1$; $^d -1+x, y, z$]

O composto *catena-poli*- $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$, no estado sólido, é um polímero de coordenação unidimensional, que forma cadeias na direção cristalográfica b . A estrutura mostra um exemplo, dentro do qual, os ligantes difenilfosfinato coordenam com os íons Ba^{2+} , de duas maneiras diferentes, uma formando um quelato entre os átomos $\text{Ba}^b-\text{O}21^b-\text{P}2^b-\text{O}22^b-\text{Ba}^b$ e outra na forma de ponte entre os átomos $\text{Ba}^b-\text{O}22^b-\text{Ba}^c$, conforme mostrado na Figura 2.11. Sendo assim, um átomo de oxigênio coordena com apenas um centro metálico, enquanto o outro coordena-se a dois centros metálicos. As pontes duplas geradas pelos ligantes difenilfosfinato formam anéis de quatro membros, através dos átomos $\text{Ba}^b-\text{O}22^b-\text{Ba}^c-\text{O}11^c$ que resultam na formação polimérica.

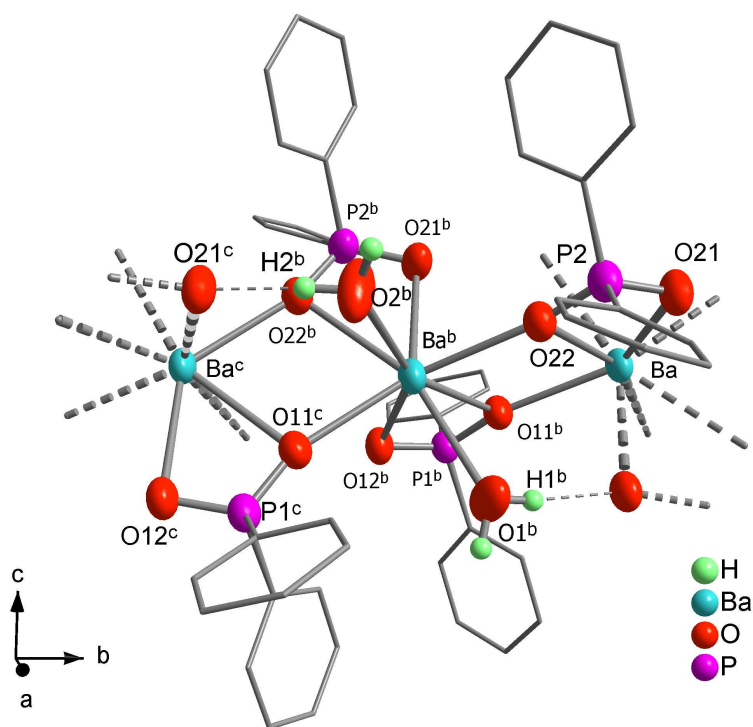


Figura 2.11. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos.²¹ [simetria: $^a -x-1/2, y+1/2, z$; $^b -x-1/2, y-1/2, z$; $^c x, y-1, z$]

A esfera de coordenação do íon Ba^{2+} é formada por seis átomos de oxigênio, provenientes de quatro moléculas do ligante difenilfosfinato e dois átomos de oxigênio, O1^b e O2^b , de duas moléculas de água, gerando um número de coordenação igual a oito, devido a este número de coordenação a geometria aproximada do composto está entre a forma de um dodecaedro e um antiprisma quadrado.²¹ [simetria: $^b-x-1/2, y-1/2, z, ^c x, y-1, z$]

3. Discussões dos Resultados

A seqüência de reações desenvolvidas na parte experimental envolve uma série de sais de metais alcalinos e alcalinos terrosos com ligantes do tipo fenilfosfinato e etilfosfinato, obtidos da desprotonação dos ácidos fenilfosfínico e etilfosfínico, respectivamente, modelo genérico ilustrado na Figura 3.1.

Os compostos na forma de pó $M[O_2P(C_6H_5)H]_n$ ($n=1$: Li, Na, K; $n=2$: Ca, Ba) e $M[O_2P(C_2H_5)H]_n$, ($n=1$: Na; $n=2$: Mg, Ca, Sr), foram facilmente sintetizados a partir da reação de acetatos metálicos de Li, Na, K, Ca ou Ba com ácido fenilfosfínico e acetatos metálicos de Na, Mg, Ca ou Sr com ácido etilfosfínico, sob refluxo em metanol por 3h. Cristais incolores em forma de placas adequados para a difração de raios-X, foram obtidos somente para os compostos: $Ba(O_2PPh)_2$ (**1**), $Na(O_2PPh) \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (**2**), $Ca(O_2PHEt)_2 \cdot H_2O$ (**3**), a partir da evaporação lenta da mistura de solvente 2:1 (v/v) de água/metanol, permitindo elucidar as estruturas do *catena-poli*- $[Ba(O_2PPh)_2(OH_2)]$ (**4**), *catena-poli*- $[Na(O_2PPh)_2]$ (**5**) e *catena-poli*- $[Ca_2(O_2PHEt)_4(OH_2)]$ (**6**), que serão os objetos de estudo desta dissertação.

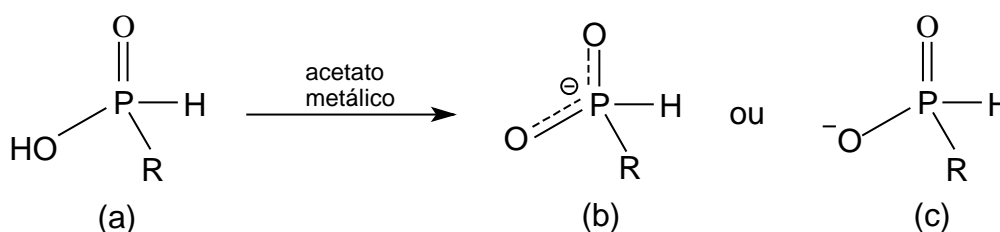


Figura 3.1. Desprotonação do ácido fosfínico (a) gerando o ânion fosfinato com carga deslocalizada (b) ou com carga localizada (c).

A seguir, será abordada uma revisão da literatura em relação aos comprimentos de ligação para compostos **4** a **6** que contenham o mesmo centro metálico e a mesma geometria de coordenação que os obtidos neste trabalho, seguido pela discussão estrutural individual para cada composto, e por fim aspectos gerais dos compostos.

3.1 Estudo das distâncias de ligação M–O

O objetivo desta seção é fornecer uma visão geral das médias dos comprimentos de ligações M–O obtidas na literatura, a partir do banco de dados C.S.D,²² e assim relacionar com as três estruturas elucidadas neste trabalho. A Figura 3.2 ilustra os modos de coordenação dos centros metálicos, dos quais foram gerados histogramas com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação experimentais obtidas nos compostos **4** a **6**.

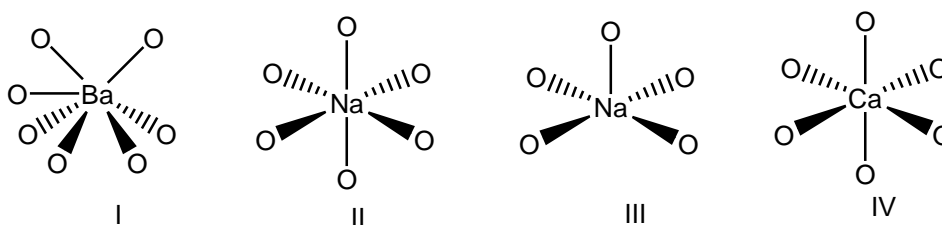


Figura 3.2. Geometria dos centros metálicos pesquisados na literatura.

Para ser considerada ligação, a distância encontrada entre os átomos envolvidos deve ser menor ou igual ao valor da soma dos raios covalentes ou iônicos dos mesmos.¹⁴ Porém, existem exceções que, embora as distâncias de ligação sejam maiores que a soma de seus respectivos raios, podem ser consideradas como ligações levando-se em conta sua direção e seu ângulo.

Algumas destas exceções são abordadas no presente estudo, como pode ser observado na Tabela 3.1, onde a soma dos raios M–O é comparada às distâncias de ligação existentes nos compostos **4** a **6**. Também é apresentada, na Tabela 3.1, a relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos.

Tabela 3.1. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para M–O e dados estatísticos dos histogramas.

	Ba–O	Na–O (piramidal quadrada)	Na–O (octaédrica)	Ca–O
Raio covalente ²³	2,71	2,27	2,27	2,47
Raio iônico ²⁴	2,66	2,07	2,07	2,31
Raio van der Waals ²⁵	4,36	4,08	4,08	4,12
Diferença de eletronegatividade ²⁶	2,6	2,6	2,6	2,5
Número de dados ²²	189	1140	2520	672
Média	2,75	2,34	2,42	2,34
Desvio padrão	0,1164	0,1075	0,1113	0,0598
Mínimo	2,465	2,032	2,092	2,141
Máximo	3,139	3,231	3,12	2,676

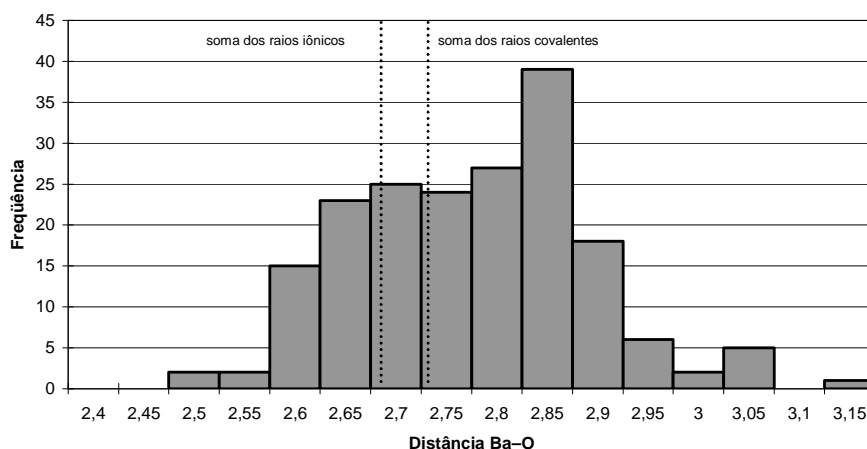
Reconhece-se, que na maioria dos cristais contendo ligações iônicas existem alguns elétrons compartilhados, ao passo que os átomos nas substâncias com ligações covalentes apresentam muitas vezes algumas cargas eletrostáticas.²⁶ A determinação das proporções relativas do caráter covalente para com o iônico é baseada em parte na força polarizante e na capacidade de polarização dos íons envolvidos. Em geral, a presença de íons de pequeno tamanho e carga elevada tende a favorecer o mecanismo de ligação em que os elétrons são compartilhados.¹

Uma outra forma de esclarecer melhor o caráter iônico das ligações é levando em consideração a eletronegatividade dos elementos, sendo assim, quanto maior for a diferença em eletronegatividade entre dois elementos quaisquer, tanto mais iônica a ligação entre eles.²⁶

A seguir, serão apresentados os histogramas das médias dos comprimentos de ligação M–O, para centros metálicos com modo de coordenação ilustrado na Figura 3.2, obtidos na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.²²

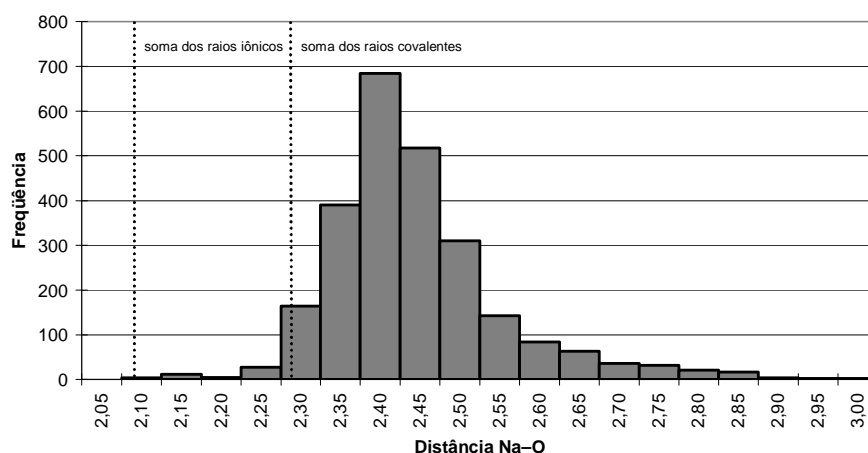
Como podemos observar no Histograma 3.1 onde estão dispostas as distribuições das distâncias encontradas para as ligações Ba–O, o valor da soma de seus raios iônicos é 2,66 Å, e dos raios covalentes é 2,71 Å. A maior parte das

distâncias encontradas está acima destes valores e serão consideradas ligações neste trabalho.

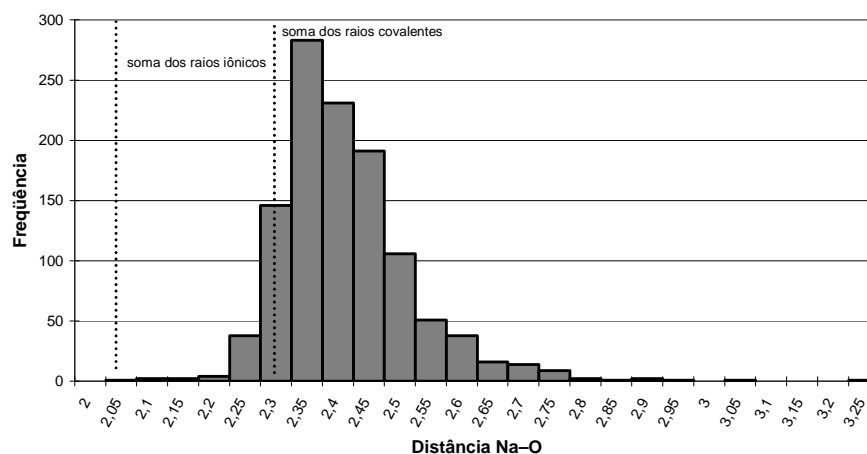


Histograma 3.1. Média das distâncias de ligação Ba–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a sete.

No caso das distâncias Na–O existem dois Histogramas 3.2 e 3.3, que mostram a distribuição das distâncias encontradas para o centro metálico com geometria de coordenação octaédrica e piramidal quadrada, respectivamente. O valor da soma de seus raios iônicos é de 2,07 Å e dos raios covalentes é de 2,27 Å. Quando comparamos esses valores com as médias dos dados obtidos, observa-se que tanto no centro hexacoordenado como no centro pentacoordenado os valores das medias das distâncias estão acima da soma dos raios covalentes, com valores de 2,41(11) Å e 2,38(10) Å, respectivamente.

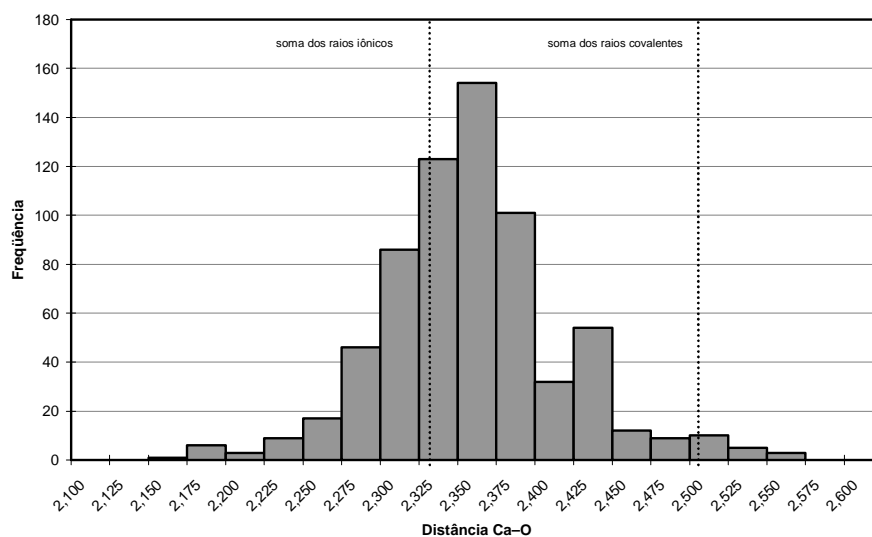


Histograma 3.2. Média das distâncias de ligação Na–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a seis.



Histograma 3.3. Média das distâncias de ligação Na–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a cinco.

No Histograma 3.4 estão dispostas as distribuições das distâncias encontradas para as ligações Ca–O. A soma de seus raios iônicos é 2,31 Å, e dos raios covalentes é 2,47 Å. O valor da média obtido para estas distâncias é de 2,33(10) Å. Observa-se que a maior parte das distâncias encontradas está abaixo da soma dos raios covalentes.



Histograma 3.4. Média das distâncias de ligação Ca–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica.

Ficou evidenciado no Histograma 3.4 que as ligações Ca–O possuem significativo caráter covalente, devido a o íon Ca^{2+} ser altamente polarizante, enquanto que os compostos envolvendo íons mais pesados, como Ba–O (Histograma 3.1) são mais iônicos. Como foi visto anteriormente, quanto maior for a diferença em eletronegatividade entre dois elementos quaisquer, tanto mais iônica a ligação entre eles (Tabela 3.1), sendo assim, as ligações Na–O e Ba–O possuem um maior caráter iônico do que as ligações Ca–O.

3.2 Discussão Estrutural do composto (4) *catena-poli*-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)].

O composto [Ba(O₂PHPh)₂(H₂O)] (4) foi obtido através da cristalização de [Ba(O₂PHPh)₂] em uma solução de água/metanol. Os cristais do composto (4) possuem cela ortorrômbica e pertencem ao grupo espacial *Pnma* (nº 62 – International Tables of Crystallography).²⁷ Os dados referentes à coleta da amostra estão dispostos na Tabela 4.3 no capítulo 4, página 54. O conteúdo da cela do composto envolve quatro fórmulas mínimas, como mostra a Figura 3.3, sendo que, a unidade assimétrica da célula unitária é formada por meia fórmula mínima do composto (4). O grupamento completo relativo a molécula [Ba(O₂PHPh)₂(H₂O)] é gerado a partir da operação de reflexão, paralelo ao plano cristalográfico *ac*, localizada na metade do íon Ba^{2+} e na metade da molécula de água.

A fórmula mínima do composto (4) é formada por dois ânions do ligante fenilfosfinato e uma molécula de água coordenados a partir dos átomos de oxigênios ao íon Ba^{2+} , a Figura 3.4 mostra a projeção do referido composto com a numeração dos principais átomos.

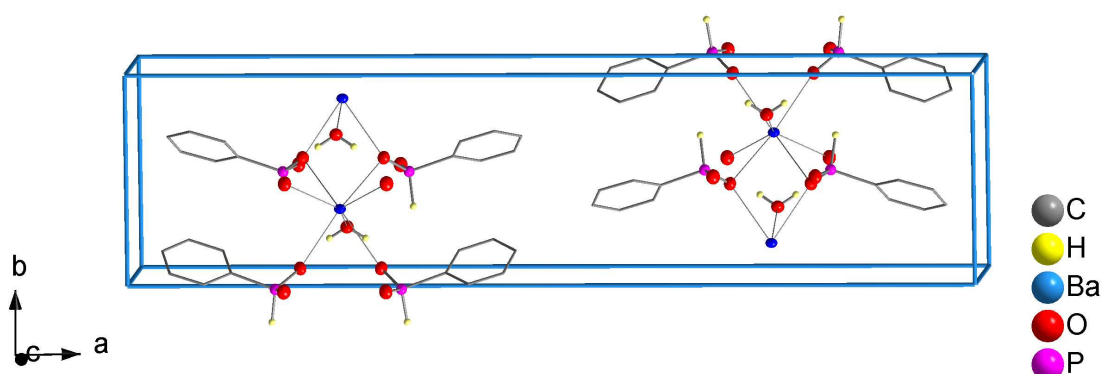


Figura 3.3. Projeção da cela unitária do composto **(4)** na direção [001].

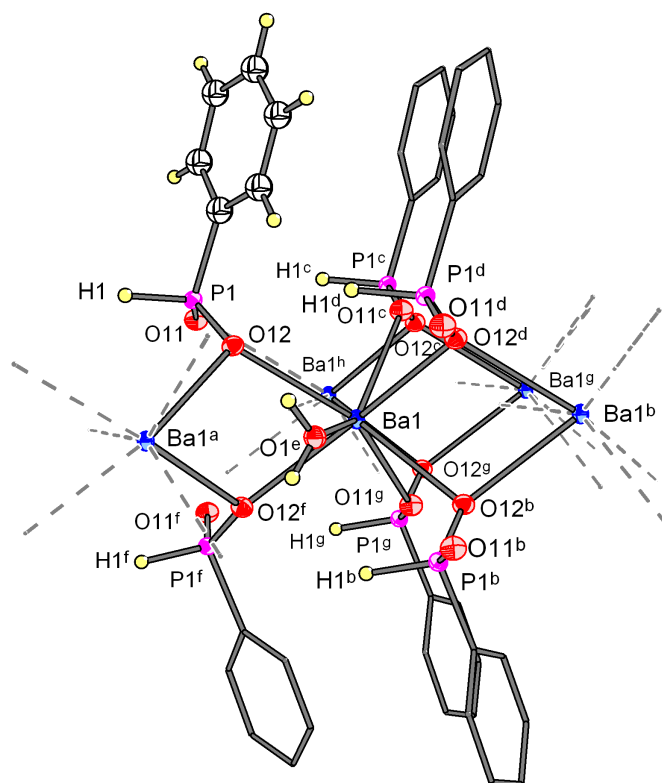


Figura 3.4. Projeção da estrutura molecular do composto **(4)** com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas que não pertencem a unidade assimétrica. [simetria: ^a $1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; ^b $-1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; ^c $-1/2+x, y, 1/2-z$; ^d $-1/2+x, y, 3/2-z$; ^e $x, y, 1+z$; ^f $x, 1/2-y, z$; ^g $-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$; ^h $x, y, 1-z$]

Em $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})]$ **(4)** os comprimentos das ligações Ba1–O situam-se entre 2,743(3) a 2,883(3) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das

distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D,²² em compostos com centro metálico Ba^{2+} com um número de coordenação igual a sete que é de 2,75(11) Å. Os dados completos foram mostrados no Histograma 3.1, na pág 19. As diferentes distâncias de ligações Ba1–O podem ser explicadas pelo fato dos átomos de O estarem diferentemente coordenados com um e com dois centros metálicos, ou seja, quando atua de forma bidentada ($Ba1^b-O12^b-Ba1$) as distâncias são de 2,743(3) Å para $Ba1^b-O12^b$, e de 2,818(2) Å para $O12^b-Ba1$; quando atua de forma monodentada os valores das distâncias Ba1–O são mais curtos, ficando na faixa de 2,743(3) a 2,777(2) Å. O maior comprimento de ligação Ba1–O é verificado para o $O1^e$ da molécula de água em que a distância é de 2,883(3) Å. [simetria: $^b-1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; ^e x, y, 1+z$]

Na análise das distâncias de ligação entre os átomos P–O, verifica-se que são $P1-O12 = 1,505(2)$ Å e $P1-O11 = 1,499(2)$ Å. Considera-se estas equivalentes pois sua diferença possui um valor que está dentro do erro experimental, sendo assim, pode se dizer que a carga encontra-se deslocalizada e em ressonância com a ligação dupla. A Tabela 3.2 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto (4).

Tabela 3.2. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto (4).

Ba1–O12	2,743(3)	$O12-Ba1-O12^b$	145,57(7)
$Ba1-O12^b$	2,818(2)	$O1^e-Ba1-O11^g$	133,61(5)
$Ba1-O11^c$	2,777(2)	$O12^f-Ba1-O11^g$	87,22(7)
$Ba1-O1^e$	2,883(3)	$O12-Ba1-O12^d$	102,14(7)
P1–O12	1,505(2)	$O1^e-Ba1-O11^c$	133,61(5)
P1–O11	1,499(2)	$O12^f-Ba1-O1^e$	73,10(4)
$Ba1-Ba1^a$	4,3588(16)	$O12-Ba1-O11^g$	137,54(7)

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes $^a 1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; $^b -1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; $^c -1/2+x, y, 1/2-z$; $^d -1/2+x, y, 3/2-z$; $^e x, y, 1+z$; $^f x, 1/2-y, z$; $^g x-1/2, 1/2-y, 1/2-z$.

Este complexo apresenta o íon Ba^{2+} numa geometria de coordenação do tipo prisma trigonal monoencapuzado, como mostra a Figura 3.5, formado pelo átomo de oxigênio $O1^e$, proveniente de uma molécula de água, que se encontra sobre o eixo de

simetria formando o vértice do capuz, os átomos O12^b, O12, O12^f e O12^d formam a base quadrada do prisma à qual está ligado o capuz e os átomos O11^g e O11^c completam o prisma. Ressalta-se que cada um destes oxigênios, com exceção do O1^e, é proveniente de seis diferentes ligantes fenilfosfinato. [simetria: ^b-1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; ^c-1/2+x, y, 1/2-z; ^d-1/2+x, y, 3/2-z; ^ex, y, 1+z; ^fx, 1/2-y, z; ^g-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z]

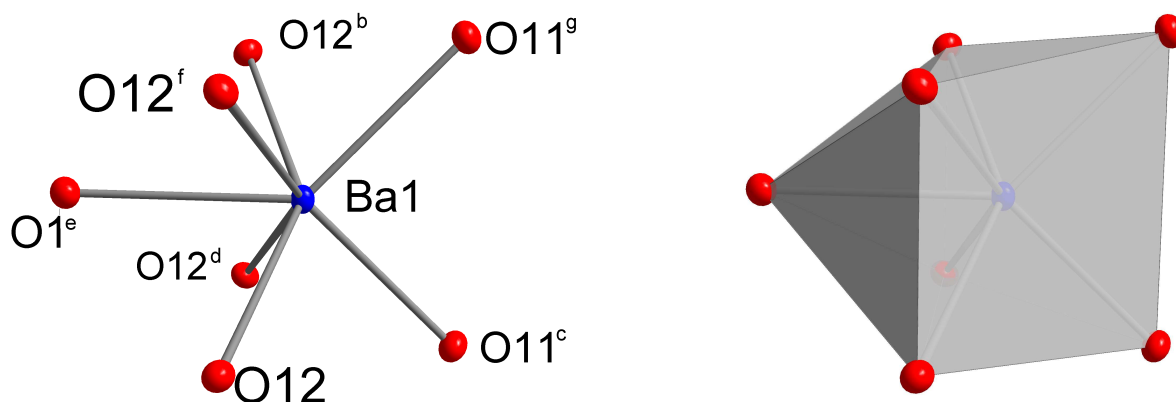


Figura 3.5. Geometria de coordenação do centro metálico de Ba²⁺ no composto **(4)**. [simetria: ^b-1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; ^c-1/2+x, y, 1/2-z; ^d-1/2+x, y, 3/2-z; ^ex, y, 1+z; ^fx, 1/2-y, z; ^g-1/2+x, 1/2-y, 1/2-z]

A análise dos ângulos de ligação para O1^e-Ba1-O11^g e O1^e-Ba1-O12^f são de 133,61(5)° e 73,10(4)°, respectivamente. Sendo que, os ângulos ideais esperados na geometria de um prisma trigonal monoencapuzado regular²⁸ seria de 143,7° e 79,9°, respectivamente, demonstrando que existe uma distorção da geometria de coordenação.

Analisando o modo de coordenação do ligante fenilfosfinato ao centro metálico, observa-se que o ligante forma três ligações com três íons Ba²⁺ (Figura 3.6.): uma com o oxigênio O11 e duas com o oxigênio O12. O átomo O12 da ligação P-O12 coordena com dois íons Ba²⁺ formando uma ponte Ba1-O12-Ba1^a que resulta na formação polimérica ao longo do eixo a. O átomo O11 da ligação P-O11 coordena com um terceiro íon Ba²⁺ formando uma ponte Ba1^h-O11-P-O12-(Ba1, Ba1^a) que resulta na formação polimérica ao longo do eixo c. Ao mesmo tempo, este oxigênio O11 participa de interações intramoleculares com a água, como ilustra a Figura 3.7. A

ocorrência da ligação de hidrogênio é atribuída a interação dos átomos H da molécula de água que está coordenada a um centro metálico Ba^{2+} , com dois átomos O11 provenientes de dois ligantes fenilfosfinato que estão coordenados a um segundo centro metálico Ba^{2+} . Esta ligação $H\cdots O$, apresenta uma distância de 1,891(33) Å como mostra a Tabela 3.3. [simetria: $^a1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; $^h1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$]

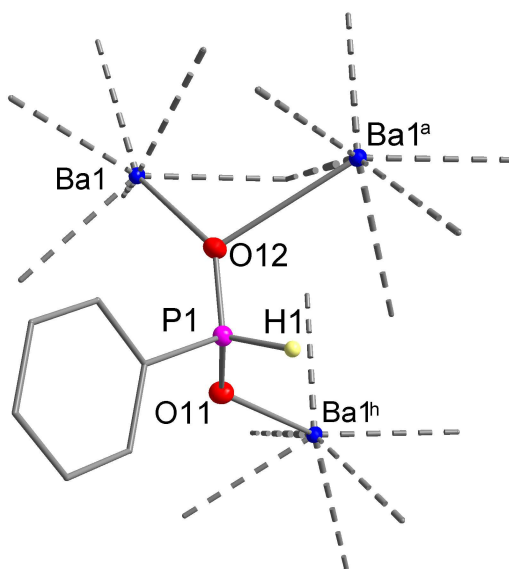


Figura 3.6. Projeção do modo de coordenação do ligante fenilfosfinato aos centros metálicos para o composto (4). [simetria: $^a1/2+x, 1/2-y, 3/2-z$; $^h1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$].

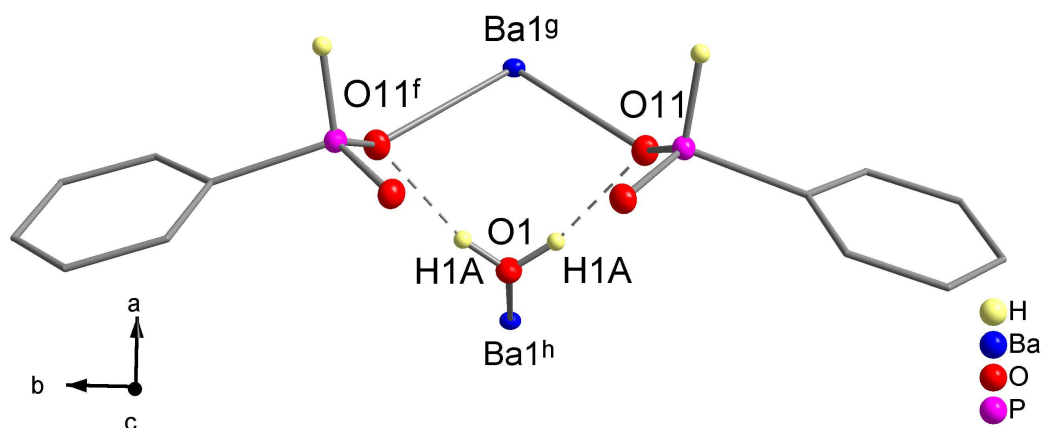


Figura 3.7. Ligações de hidrogênio (O-H...O) verificadas para o composto (4). [simetria: $^f x, 1/2-y, z$; $^g -1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$; $^h 1/2+x, 1/2-y, 1/2-z$].

Tabela 3.3. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto (4).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1-H1...O12	0,828(28)	1,891(33)	2,702(4)	167,7

O composto **(4)** apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que geram uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico ac (Figura 3.8.). Os íons Ba^{2+} e as moléculas de água estão em um mesmo plano; a ligação P–C e os anéis fenílicos estão dispostos quase perpendiculares a este plano. Os ligantes fenilfosfinatos situados acima e abaixo do plano formam uma dupla camada entre a lâmina inorgânica, entre camadas de grupos fenílicos adjacentes existem interações de van der Waals. Outra característica estrutural analisada refere-se aos valores interplanares apresentados, observa-se que a distância interplanar equivale a metade do eixo b , que é de 32,2778(17) Å, logo a distância entre dois planos adjacentes é igual a 16,1389 Å, como mostra a Figura 3.9; pode-se observar ainda, nesta figura, que os planos estão distribuídos na cela unitária a 1/4 e 3/4 do eixo b , sendo que, no centro desta cela encontra-se um centro de inversão.

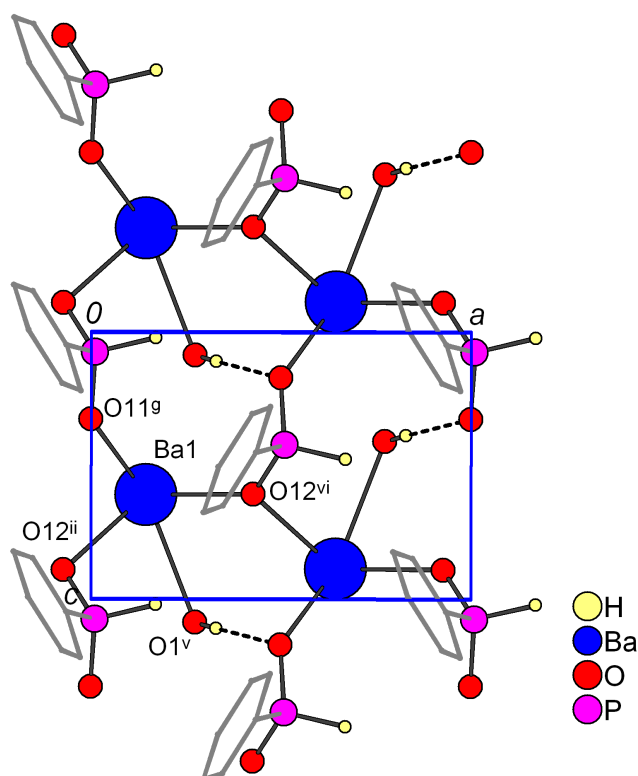


Figura 3.8. Projeção da estrutura do composto **(4)** na sua forma polimérica bidimensional.

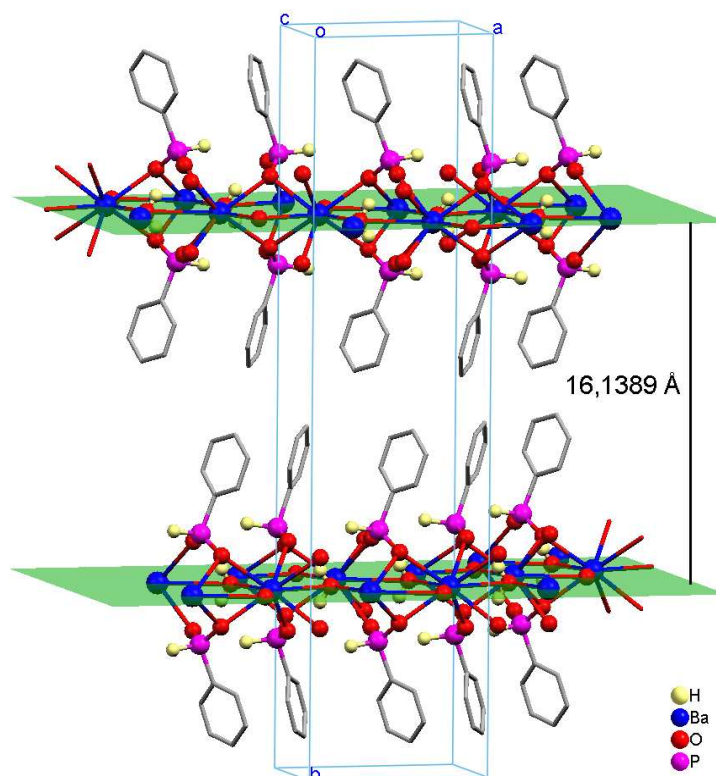


Figura 3.9. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto (4).

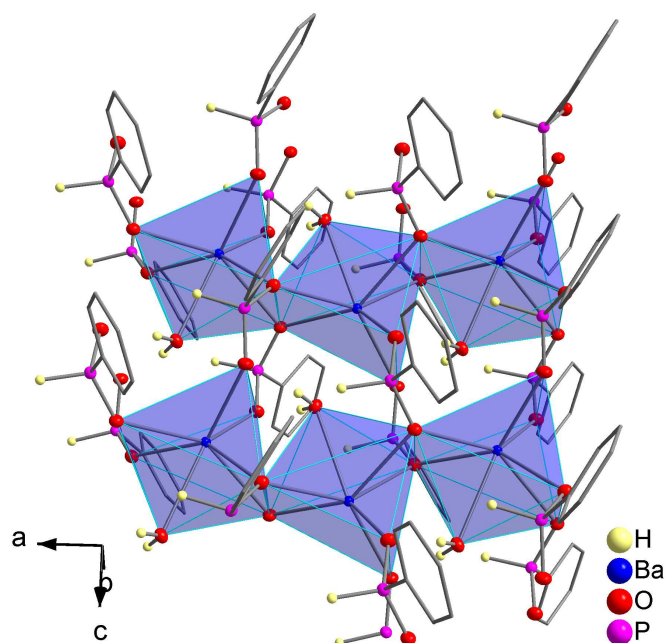


Figura 3.10. Projeção de seqüências de poliedros no arranjo polimérico do composto (4).

A análise do arranjo polimérico de **(4)**, ao longo do eixo cristalográfico *a*, mostra uma seqüência de poliedros de Ba²⁺ empacotados, conforme ilustra a Figura 3.10. Nota-se, que os poliedros estão unidos por arestas formadas pelo compartilhamento simultâneo de dois átomos O12, provenientes de dois ligantes fenilfosfinato com um ângulo de ligação entre os átomos O12–Ba1–O12 igual a 66,31(6)° e entre os átomos Ba1–O12–Ba1^a igual a 101,71(7)°, a menor distância entre os íons de Ba²⁺ no eixo cristalográfico *a* é de 4,313(1) Å. [simetria: ^a1/2+x, 1/2–y, 3/2–z]

3.2 Discussão Estrutural do composto **(5)** *catena-poli*-[Na(O₂PHPh)].

O composto [Na(O₂PHPh)] **(5)** foi obtido através de uma cristalização de [Na(O₂PHPh)·½H₂O] em uma solução água/metanol. Os cristais do composto **(5)** possuem cela monoclinica e pertencem ao grupo espacial *P*2₁/*c* (nº 14 – International Tables of Crystallography)²⁷. Os dados referentes à coleta da amostra estão dispostos na Tabela 4.3 no capítulo 4, página 54. A cela unitária do composto **(5)** é constituída por doze fórmulas mínimas, como podemos observar na Figura 3.11. A unidade assimétrica da célula unitária corresponde a três fórmulas mínimas do composto **(5)**.

A fórmula mínima do composto **(5)** é formada por um ânion do ligante fenilfosfinato coordenado a partir do átomo de oxigênio ao íon Na⁺, a Figura 3.12 mostra a projeção do referido composto com a numeração dos principais átomos.

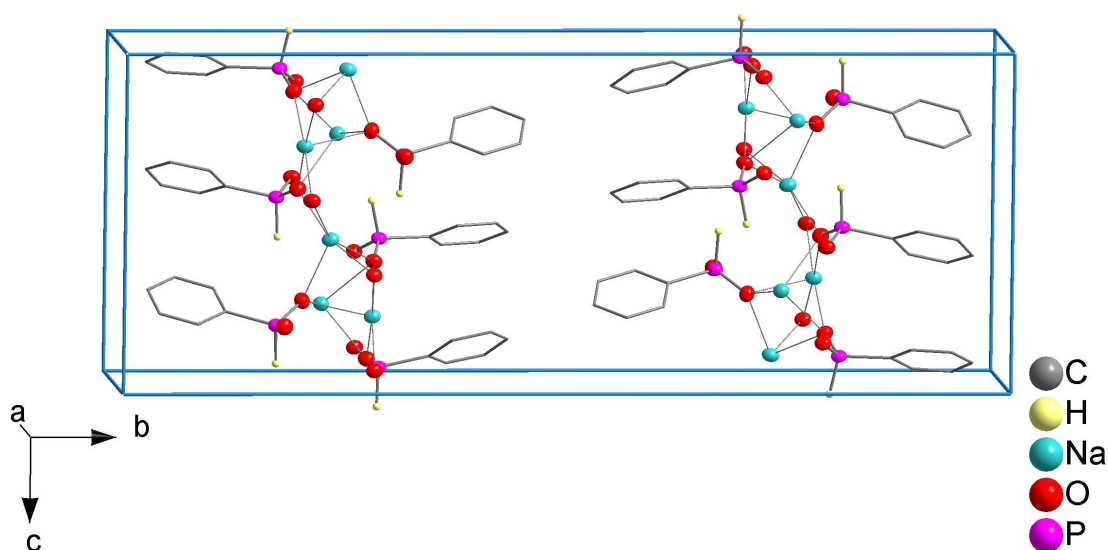


Figura 3.11. Projeção da cela unitária do composto **(5)** na direção [100].

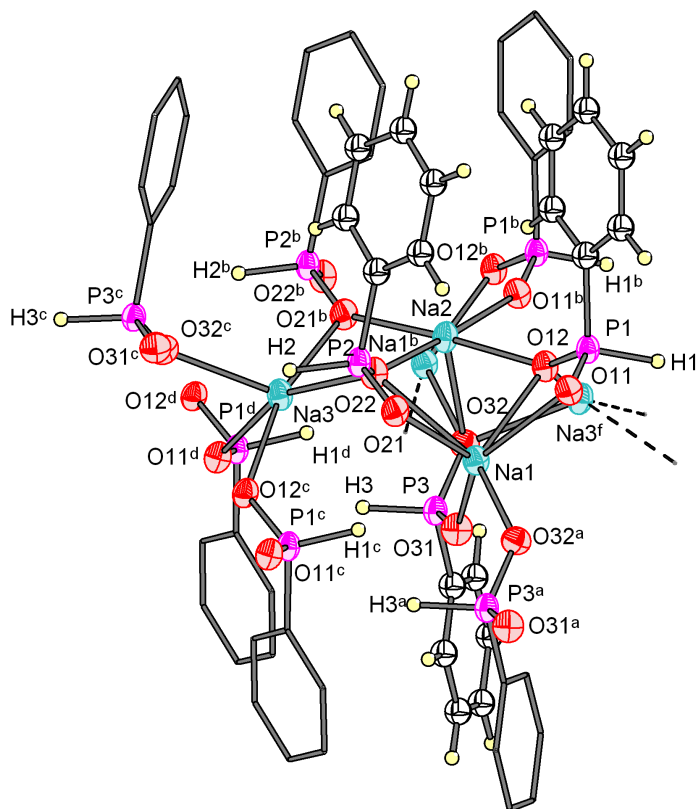


Figura 3.12. Projeção da estrutura molecular do composto **(5)** com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas que não constituem a unidade assimétrica.[simetria: $^a 1+x, y, z$; $^b -1/2+x, y, z$; $^c x, 3/2-y, -1/2+z$; $^d -1+x, 3/2-y, -1/2+z$]

Em $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]$ **(5)** as distâncias de ligações Na1–O encontradas no centro prismático trigonal (Figura 3.13, pág.32) situam-se entre 2,209(2) Å e 2,632(2) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D,²² para compostos com centro metálico de Na com geometria similar que é de 2,42(11) Å. O resultado completo da busca está disposto no Histograma 3.2, na pág.19. Observa-se uma variação relacionada aos valores dos comprimentos destas ligações Na1–O. Este fato pode ser associado aos oxigênios que estão comprometidos com um centro metálico e com mais de um centro metálico. O átomo O31 que apresentou o menor comprimento de ligação Na1–O31, 2,209(2) Å é o que está ligado com um centro metálico, o átomo O32 que está ligado a três centros metálicos apresenta um comprimento de ligação Na1–O32 de 2,323(2) Å. Os maiores comprimentos de ligações foram verificados para os oxigênios que formam quelato com o centro metálico, O11–Na1–O12 e O21–Na1–O22 com valores na faixa de 2,518(2) e 2,632(2) Å. As distâncias Na2–O e Na3–O encontradas nos centros

metálicos com geometria piramidal quadrada (Figura 3.14, pág.32) estão na faixa de 2,290(2) e 2,479(2) Å. Estas estão dentro do esperado quando comparadas com as médias das distâncias encontradas no C.S.D²² para centro metálico de Na com geometria similar que é de 2,38(10) Å, como visto anteriormente no Histograma 3.3, pág.20, onde estão dispostas as distribuições de dados. O átomo O32 que apresentou o maior comprimento de ligação O32–Na2, 2,479(2) Å é o que se encontra no vértice da pirâmide em posição apical.

Ao analisar as distâncias de ligação entre os átomos P–O, verifica-se que nos átomos P1 e P2 elas são equivalentes, dentro do erro experimental, 1,507(2) Å, 1,5067(18) Å e 1,5042(19) Å, 1,5015(19) Å, indicando a deslocalização da carga e ressonância da ligação dupla. Enquanto que as distâncias de ligação entre os átomos P–O no átomo P3 são distintas, pois sua diferença é maior que três vezes o desvio padrão, sendo P3–O31 = 1,488(2) Å e P3–O32 = 1,511(2) Å. Estes valores caracterizam a localização da carga, sendo possível diferenciar a ligação simples P3–O32 da ligação dupla P3=O31. A Tabela 3.4 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto (5).

Tabela 3.4. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto (5).

Na1–O11	2,550(2)	P1–H1	1,37(3)
Na1–O12	2,518(2)	P1–O11	1,507(2)
Na1–O21	2,529(2)	P1–O12	1,5067(18)
Na1–O22	2,632(2)	P2–H2	1,36(3)
Na1–O31	2,209(2)	P2–O21	1,5042(19)
Na1–O32 ^a	2,323(2)	P2–O22	1,5015(19)
Na2–O11 ^b	2,335(2)	P3–H3	1,38(3)
Na2–O12	2,296(2)	P3–O31	1,488(2)
Na2–O21 ^b	2,317(2)	P3–O32	1,511(2)
Na2–O22	2,290(2)	Na1....Na2	3,3640(14)
Na2–O32	2,479(2)	Na1....Na2 ^a	3,0355(14)
Na3–O11 ^d	2,417(2)	Na2....Na3	3,3502(15)
Na3–O12 ^c	2,398(2)	Na3....Na2 ^c	3,0223(15)
Na3–O21 ^b	2,419(2)	Na3....Na1 ^d	3,5909(15)
Na3–O22	2,360(2)	Na3....Na1 ^c	4,1146(15)
Na3–O32 ^c	2,387(2)		
O11–P1–O12	80,12(7)	O12 ^c –Na3–O22	89,37(7)

Continuação da Tabela 3.4.

O21–P2–O22	115,81(10)	O11 ^d –Na3–O21 ^b	97,54(7)
O31–P3–O32	117,71(10)	O12 ^c –Na3–O21 ^b	164,22(8)
Na2 ^a –O11–Na3 ^e	78,99(7)	O12–Na2–O22	92,58(7)
Na2–O12–Na3 ^f	80,12(7)	O11 ^b –Na2–O21 ^b	92,97(7)
O11–Na1–O12	60,20(6)	Na2 ^a –O21–Na3 ^a	90,02(8)
O31–Na1–O32 ^a	101,93(7)	Na2–O22–Na3	92,19(8)
O11–Na1–O22	107,84(7)	Na1 ^b –O32–Na2	78,32(7)
O12–Na1–O21	112,92(7)	Na1 ^b –O32–Na3 ^f	99,33(8)
O21–Na1–O22	59,09(6)	Na2–O32–Na3 ^f	76,76(7)

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes ^a1+x, y, z; ^b-1/2+x, y, z; ^cx, 3/2-y, -1/2+z; ^d-1+x, 3/2-y, -1/2+z; ^e1+x, 3/2-y, 1/2+z; ^fx, 3/2-y, -1/2+z.

A análise da geometria apresentada pelos três íons Na⁺, cristalograficamente independentes, demonstram que estes possuem dois tipos diferentes de geometria. O átomo Na1 apresenta uma geometria de coordenação na forma de um prisma trigonal distorcido (Figura 3.13), formada por seis átomos de oxigênios, O11, O12, O21, O22, O31 e O32^a, provenientes de quatro ligantes fenilfosfinatos, sendo que dois destes ligantes atuam de forma quelante e são os responsáveis pelos pequenos ângulos observados de 60,20(6)° e 59,09(6)° para O11–Na1–O12 e O21–Na1–O22, respectivamente, estes pequenos ângulos são as causas principais de distorção da geometria octaédrica para a prismática trigonal neste composto hexacoordenado.¹

Os átomos Na2 e Na3 apresentam uma geometria de coordenação piramidal quadrada (Figura 3.14). O centro metálico de coordenação do átomo Na2 é formado por cinco átomos de oxigênios, O11^b, O12, O21^b, O22 e O32, provenientes de cinco moléculas do ligante fenilfosinato e o centro metálico de coordenação do átomo Na3 é formado pelos átomos de oxigênios, O11^d, O12^c, O21^b, O22 e O32^c, vindos de cinco ligantes fenilfosfinatos. A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio ligados ao átomo de sódio revelou distorções da geometria piramidal quadrada. O átomo Na2 encontra-se a uma distância de 0,2662 Å do plano médio calculado, em direção contrária ao átomo O32. O átomo Na3 encontra-se afastado do plano médio com a distância 0,6094 Å, e este deslocamento está direcionado ao átomo O32^c. Neste mesmo plano os átomos de O também encontram-se afastados do plano médio existente. A Tabela 3.5 apresenta a distância entre o átomo Na e o plano médio e também a distância para cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio. Por convenção, o valor com um símbolo sobrescrito (⊖) indica um afastamento do plano

médio em posição contrária ao átomo O32, os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo O32. [simetria: $^b-1/2+x, y, z$; $^c x, 3/2-y, -1/2+z$; $^d-1+x, 3/2-y, -1/2+z$]

Tabela 3.5. Distâncias: átomos X–plano médio (Å).

Plano A (O11 ^b , O12, O21 ^b e O22)	Plano B (O11 ^d , O12 ^c , O21 ^b e O22)
X= O, Na2	X= O, Na3
O11 ^b = 0,0659 [†]	O11 ^d = 0,0659 [†]
O12 = 0,0671	O12 ^c = 0,0671
O21 ^b = 0,0658	O21 ^b = 0,0658
O22 = 0,0669 [†]	O22 = 0,0669 [†]
Na2 = 0,2662 [†]	Na3 = 0,6094

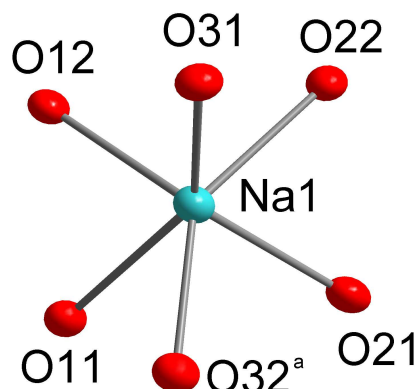


Figura 3.13. Geometria de coordenação do centro metálico Na1 no composto (5). [simetria: $^a 1+x, y, z$]

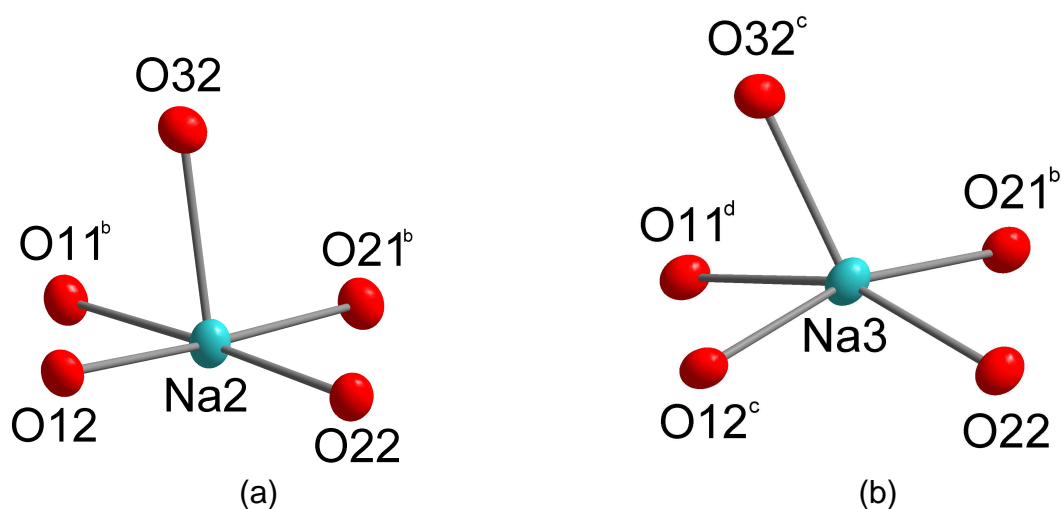


Figura 3.14. Geometria de coordenação do centro metálico de (a) Na2 e (b) Na3 no composto (5). [simetria: $^b-1/2+x, y, z$; $^c x, 3/2-y, -1/2+z$; $^d-1+x, 3/2-y, -1/2+z$]

Na análise dos ângulos das ligações das faces trigonais do centro hexacoordenado onde se espera ângulos de 60° , observam-se valores na faixa de $53,52^\circ$ a $63,25^\circ$, gerando a formação de um poliedro de coordenação na forma de um prisma trigonal distorcido. No centro de coordenação pentacoordenado onde se espera ângulos de 90° , correspondente à figura geométrica de uma pirâmide quadrada, estes se encontram na faixa de $82,94(7)^\circ$ a $97,54(7)^\circ$.

Analisando o modo de coordenação dos três ligantes fenilfosfinatos, cristalograficamente independentes, ao centro metálico, observa-se que cada um deles possui uma geometria de coordenação diferente com os centros metálicos; para diferenciar os ligantes no decorrer da discussão serão adotados três códigos diferentes P1, P2 e P3.

Observa-se que o ligante P1 forma seis ligações com cinco íons Na^+ : três com o oxigênio O11 e três com o oxigênio O12 [Figura 3.15(a)]. Os oxigênios O11 e O12 coordenam simultaneamente com um mesmo íon Na^+ formando um quelato P1–O11–Na1–O12–P1. Além disso, estes átomos O11 e O12 coordenam, cada um deles, com mais dois íons Na^+ , formando pontes Na2–O12–Na3^f e Na2^a–O11–Na3^e com ângulos de $78,99(7)^\circ$ e $80,12(7)^\circ$, respectivamente. Verifica-se que o ligante P2 possui um modo de coordenação aos centros metálicos muito similar ao ligante P1, diferindo-se apenas nos ângulos das pontes formadas pelos átomos Na2^a–O21–Na3^a e Na2–O22–Na3 que são significativamente maiores, $90,02(8)^\circ$ e $92,19(8)^\circ$, respectivamente [Figura 3.15(b)]. O ligante P3 forma quatro ligações com quatro centros metálicos: uma com o átomo O31 e três com os átomos O32. O átomo O31 coordena com o íon Na1 e o átomo O32 coordena com os íons Na1^b, Na2 e Na3^f, como ilustra a Figura 3.15(c). [simetria: ^a1+x, y, z; ^b-1/2+x, y, z; ^e1+x, 3/2-y, 1/2+z; ^fx, 3/2-y, -1/2+z]

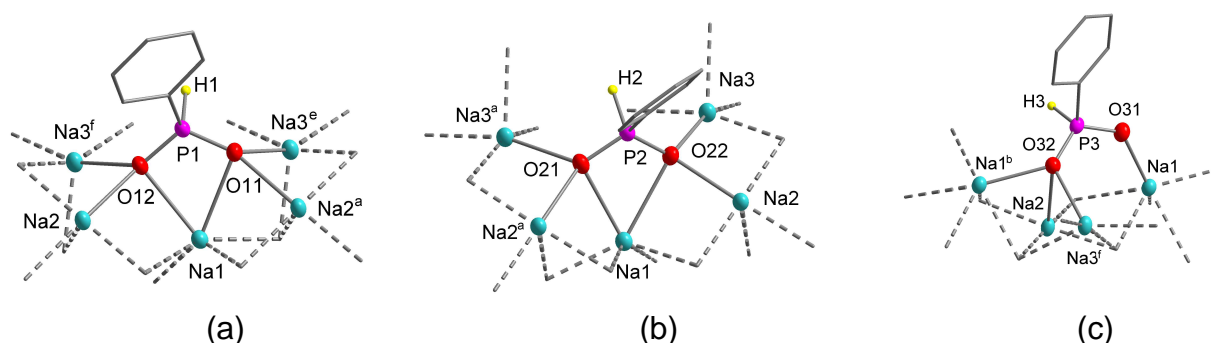


Figura 3.15. Projeção dos modos de coordenação das três unidades do ânion fenilfosfinato cristalograficamente independentes no composto **(5)**. [simetria: $^a1+x, y, z$; $^b-1/2+x, y, z$; $^e1+x, 3/2-y, 1/2+z$; $^f x, 3/2-y, -1/2+z$].

O composto **(5)** apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que geram uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico ac , como mostra a Figura 3.16. Observa-se que os centros metálicos Na^+ distribuem-se de forma irregular no plano ac , tendo íons sódio acima e abaixo de um plano médio formado pelos íons Na^+ . Ressalta-se que as camadas são formadas por íons Na^+ que se encontram entre uma dupla camada constituída por ligantes fenilfosfinato. Outra característica estrutural analisada refere-se à distância entre dois planos médios adjacentes formados pelos íons Na^+ , revelando que a distância interplanar equivale a metade do eixo b , que é de $30,6702(15)$ Å, sendo assim, esta distância possui um valor de $15,3351$ Å, como mostra a Figura 3.17.

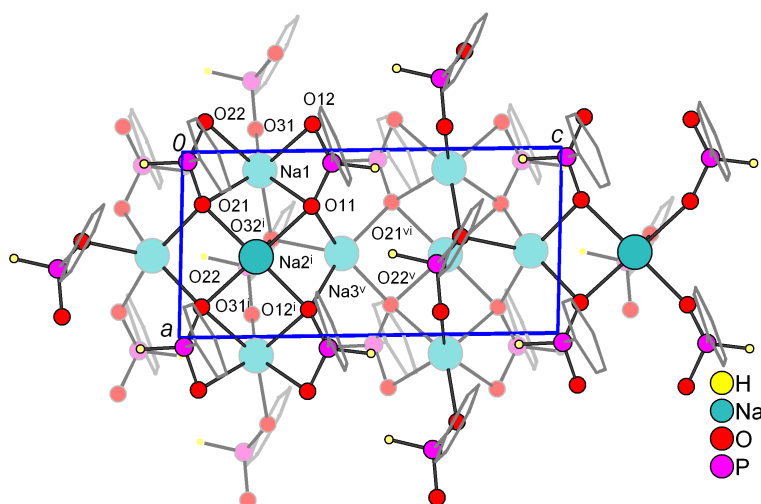


Figura 3.16. Projeção da estrutura do composto **(5)** na sua forma polimérica bidimensional.

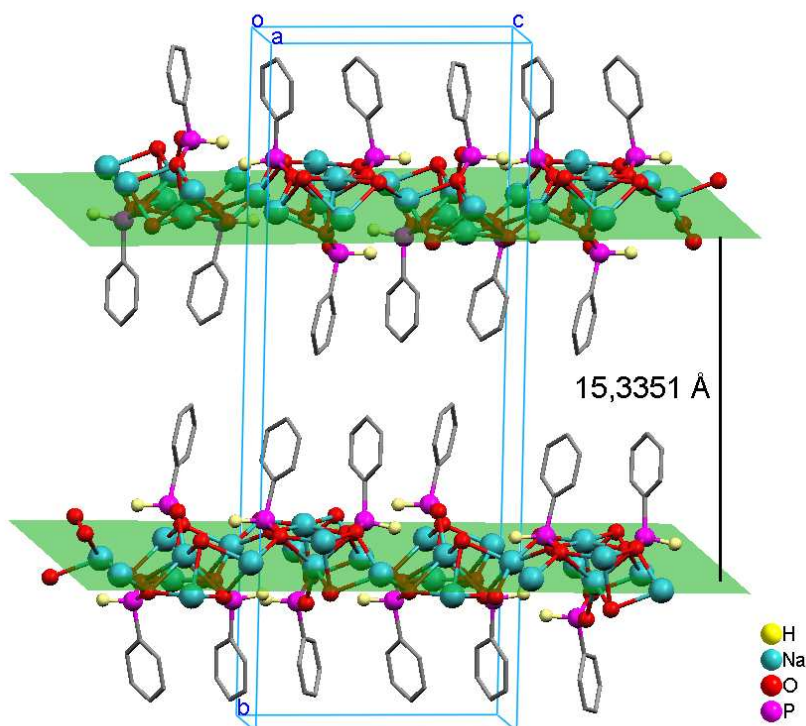


Figura 3.17. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto **(5)**.

3.4. Discussão Estrutural do composto **(6)** *catena-poli*-[Ca₂(O₂PHEt)₄(H₂O)].

O composto [Ca₂(O₂PHEt)₄(H₂O)] **(6)** foi obtido através da cristalização de [Ca(O₂PHEt)₂·H₂O] em uma solução de água/metanol. Os cristais do composto **(6)** possuem cela monoclinica e pertencem ao grupo espacial *P2₁/c* (n^o 14 – International Tables of Crystallography)²⁷. Os dados referentes à coleta da amostra estão dispostos Tabela 4.3 no capítulo 4, página 54. O conteúdo da cela do composto envolve quatro fórmulas mínimas, como mostra a Figura 3.18, sendo que, a molécula [Ca₂(O₂PHEt)₄(H₂O)] constitui a unidade assimétrica da cela unitária monoclinica.

A fórmula mínima do composto **(6)** é formada por quatro ânions do ligante etilfosfinato e uma molécula de água coordenados a partir dos átomos de oxigênios a dois íons Ca²⁺, a Figura 3.19 mostra a projeção do referido composto com a numeração dos principais átomos.

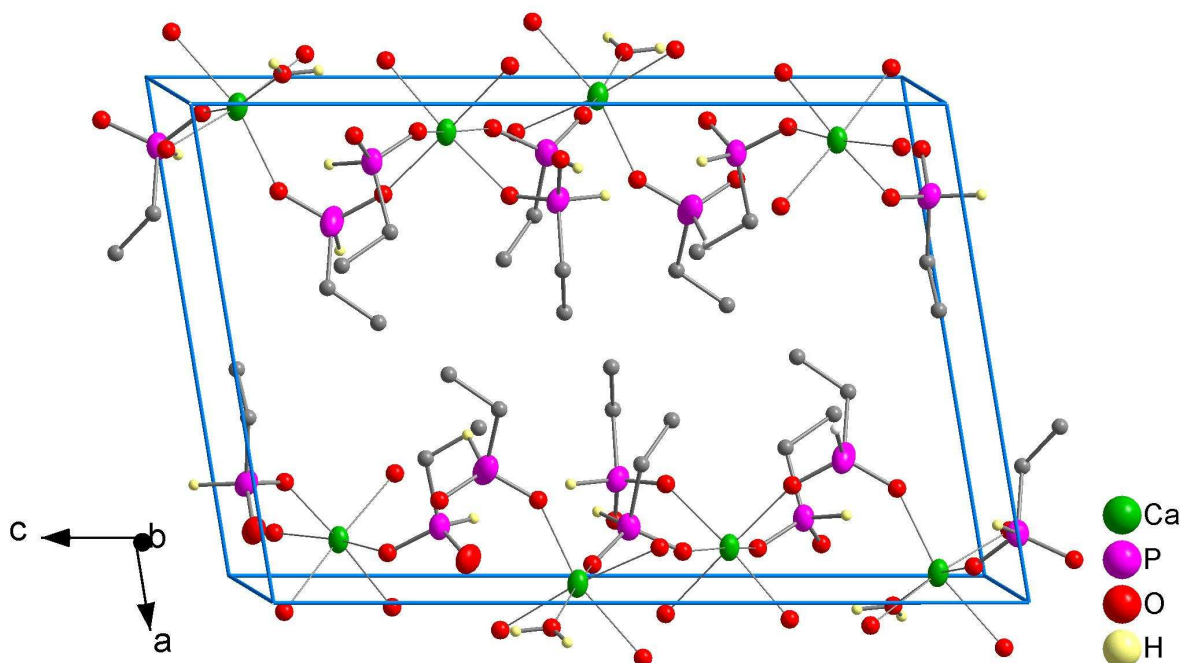


Figura 3.18. Projeção da célula unitária do composto **(6)** na direção [001].

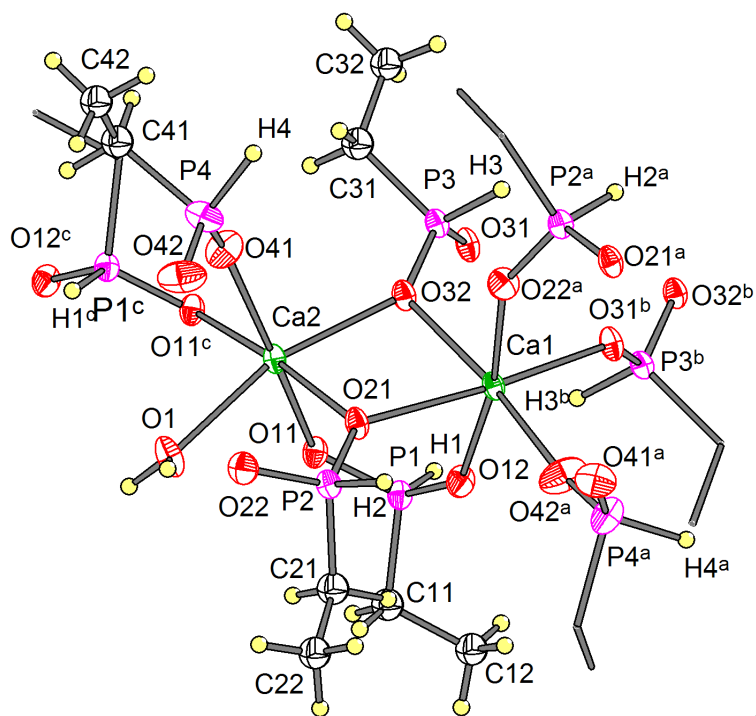


Figura 3.19. Projeção da estrutura molecular do composto **(6)**. [simetria: $^a2-x, 1/2+y, 1/2-z$; $^b2-x, 2-y, -z$; $^c2-x, 1-y, -z$].

Em $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{H}_2\text{O})]$ **(6)** os comprimentos das ligações Ca–O situam-se entre 2,227(2) a 2,410(2) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D²², em compostos de Ca com geometria de coordenação octaédrica que é de 2,34(5) Å. Como foi mostrado no Histograma 3.4, pág. 20, onde estão dispostas a distribuição das distâncias. Esta variação nos valores das distâncias de ligações Ca–O pode ser explicada pela verificação dos átomos de O que estão ligados com um e com dois com centros metálicos. Quando os átomos de O apresentam-se como conectores de apenas um centro metálico as distâncias são mais curtas na faixa de 2,227(2) a 2,340(2) Å, e quando os átomos de O formam pontes com dois centros metálicos as distâncias ficam mais longas na faixa de 2,342(2) a 2,410(2) Å.

Na análise das distâncias de ligação entre os átomos P–O, verifica-se que nos átomos P2, P3 e P4 elas são equivalentes, dentro do erro experimental, indicando a deslocalização da carga e ressonância da ligação dupla. Enquanto que as distâncias de ligação entre os átomos P–O no átomo P1 são distintas, pois sua diferença é maior que três vezes o desvio padrão, sendo P1–O12 = 1,487(2) Å e P1–O11 = 1,522(2) Å. Estes valores caracterizam a localização da carga, sendo possível diferenciar a ligação simples da ligação dupla. A Tabela 3.6 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **(6)**.

Tabela 3.6. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **(6)**.

Ca1–O12	2,295(2)	P2–O22	1,495(2)
Ca1–O21	2,399(2)	P3–O31	1,503(2)
Ca1–O22 ^a	2,302(2)	P3–O32	1,510(2)
Ca1–O31 ^b	2,340(2)	P4–O41	1,484(2)
Ca1–O32	2,410(2)	P4–O42	1,476(2)
Ca1–O42 ^a	2,227(2)	O32–Ca1–O42 ^a	173,39(10)
Ca1–Ca2	3,6159(8)	O12–Ca1–O21	82,72(8)
Ca2–O1	2,374(2)	O21–Ca1–O22 ^a	90,08(8)
Ca2–O11	2,410(2)	O12–Ca1–O31 ^b	90,13(8)
Ca2–O11 ^c	2,366(2)	O22 ^a –Ca1–O31 ^b	95,79(8)
Ca2–O21	2,364(2)	O11 ^c –Ca2–O21	173,29(8)

Continuação da Tabela 3.6

Ca2–O32	2,342(2)	O32–Ca2–O41	94,11(9)
P1–O11	1,522(2)	O1–Ca2–O11	88,54(8)
P1–O12	1,487(2)	O11–Ca2–O32	84,10(7)
P2–O21	1,510(2)	O1–Ca2–O41	97,06(9)

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes ^a2–x, 1/2+y, 1/2–z; ^b2–x, 2–y, –z; ^c2–x, 1–y, –z.

Este complexo apresenta os dois íons Ca^{2+} cristalograficamente independentes numa geometria de coordenação octaédrica distorcida. A geometria de coordenação do átomo Ca1 é formada por seis átomos de oxigênio, provenientes de seis diferentes moléculas do ligante etilfosfinato, como ilustra a Figura 3.20(a). A geometria do átomo Ca2 é formada por cinco átomos de oxigênio provenientes de cinco diferentes moléculas do ligante etilfosfinato e um átomo de oxigênio em posição equatorial, O1, de uma molécula de água, como mostra a Figura 3.20(b).

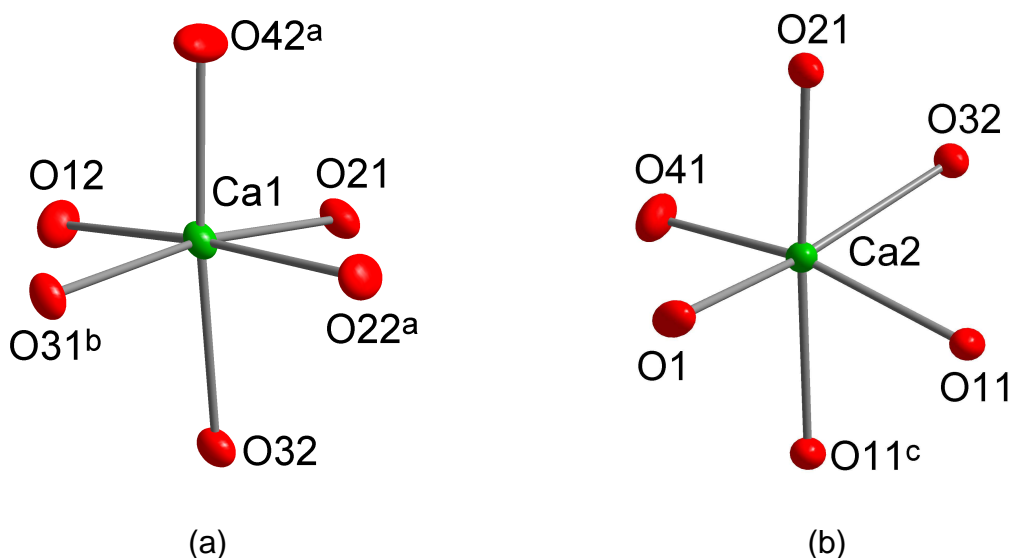


Figura 3.20. Geometria de coordenação dos dois centros metálicos de Ca^{2+} cristalograficamente independentes no composto **(6)**, a) Ca1 e b) Ca2. [simetria: ^a2–x, 1/2+y, 1/2–z; ^b2–x, 2–y, –z; ^c2–x, 1–y, –z]

A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênios ligados ao átomo central revelou pequenas distorções. Os átomos Ca1 e Ca2 encontram-se afastados dos seus respectivos planos médios com distância de 1,6978 Å e 0,0095 Å. Estes afastamentos são em direção aos átomos O42^a e O21, respectivamente. Estes planos

formados pelos átomos ligantes também estão localizados alternadamente abaixo e acima do plano médio, como indica a Tabela 3.7. Por convenção, o valor com um símbolo sobrescrito ($\overline{\text{F}}$) indica um afastamento do plano médio em posição contrária aos átomos O42^a e O21, os outros valores indicam um deslocamento direcionado aos átomos O42^a e O21 para as geometrias de Ca1 e Ca2, respectivamente. [simetria: ^a2-x, 1/2+y, 1/2-z; ^b2-x, 2-y, -z; ^c2-x, 1-y, -z]

Tabela 3.7. Distâncias: átomos X–plano médio (Å).

Plano A (O12, O21, O22 ^a e O31 ^b)	Plano B (O11 ^d , O12 ^c , O21 ^b e O22)
X= O, Ca1	X= O, Ca2
O12 = 0,0847 ^{$\overline{\text{F}}$}	O1 = 0,2901
O21 = 0,3746	O11 ^c = 0,3187 ^{$\overline{\text{F}}$}
O22 = 0,2252 ^{$\overline{\text{F}}$}	O32 = 0,3152
O31 = 0,0647 ^{$\overline{\text{F}}$}	O41 = 0,2866 ^{$\overline{\text{F}}$}
Ca1 = 1,6978	Ca2 = 0,0095

Analisando-se a linearidade dos ângulos formados para as ligações O32–Ca1–O42^a e O11^c–Ca2–O21 ficou evidenciado um afastamento do ângulo ideal de 180°, 173,29(7)° em Ca1 e 173,41(9)° em Ca2. Com relação aos ângulos do plano formado pelos quatro átomos de O, onde se espera ângulos de 90° os valores apresentam-se na faixa de 82,73(7)° a 97,08(9)°, como mostra a Tabela 3.6.

Verificando o modo de coordenação dos quatro ligantes etilfosfinatos cristalograficamente independentes ao centro metálico, observa-se que cada um deles possui uma geometria de coordenação diferente com os centros metálicos; para diferenciar os ligantes no decorrer da discussão serão adotados quatro códigos diferentes P1, P2, P3 e P4.

Observa-se que os ligantes P1, P2 e P3 coordenam-se de forma muito semelhante, fazendo ligações com três íons Ca²⁺. Onde, um átomo de oxigênio do ligante etilfosfínico coordena com apenas um centro metálico, enquanto o outro oxigênio coordena-se a dois centros metálicos formando uma ponte do tipo Ca–O–Ca, conforme mostra a Figura 3.21.(a),(b) e (c). O ligante P4 forma duas ligações com dois centros metálicos: uma com o átomo O41 e a outra com o átomo O42. O átomo O41 da ligação P4–O41 coordena com o átomo Ca2 e o átomo O42 da ligação P4–O

coordena com o átomo Ca1, como ilustra a Figura 3.21.(d). Nota-se, que os oxigênios O22 e O31 dos ligantes P2 e P3, respectivamente, participam de interações intramoleculares com a molécula de água do centro metálico Ca2, como ilustra a Figura 3.22. A ocorrência da ligação de hidrogênio é atribuída a interação dos átomos H1A e H1B da molécula de água que está coordenada a um centro metálico Ca2, com dois átomos de oxigênios O22 e O31 provenientes de dois ligantes etilfosfinatos P2 e P3, respectivamente, coordenados cada um destes ligantes com um centro metálico Ca1. Estas ligações H1B...O31 e H1A...O22, apresentam distâncias de 1,930(2) Å e 2,175(2) Å, respectivamente, como mostra a Tabela 3.8. [simetria: ^b2-x, 2-y, -z; ^c2-x, 1-y, -z; ^d2-x, -1/2+y, 1/2-z]

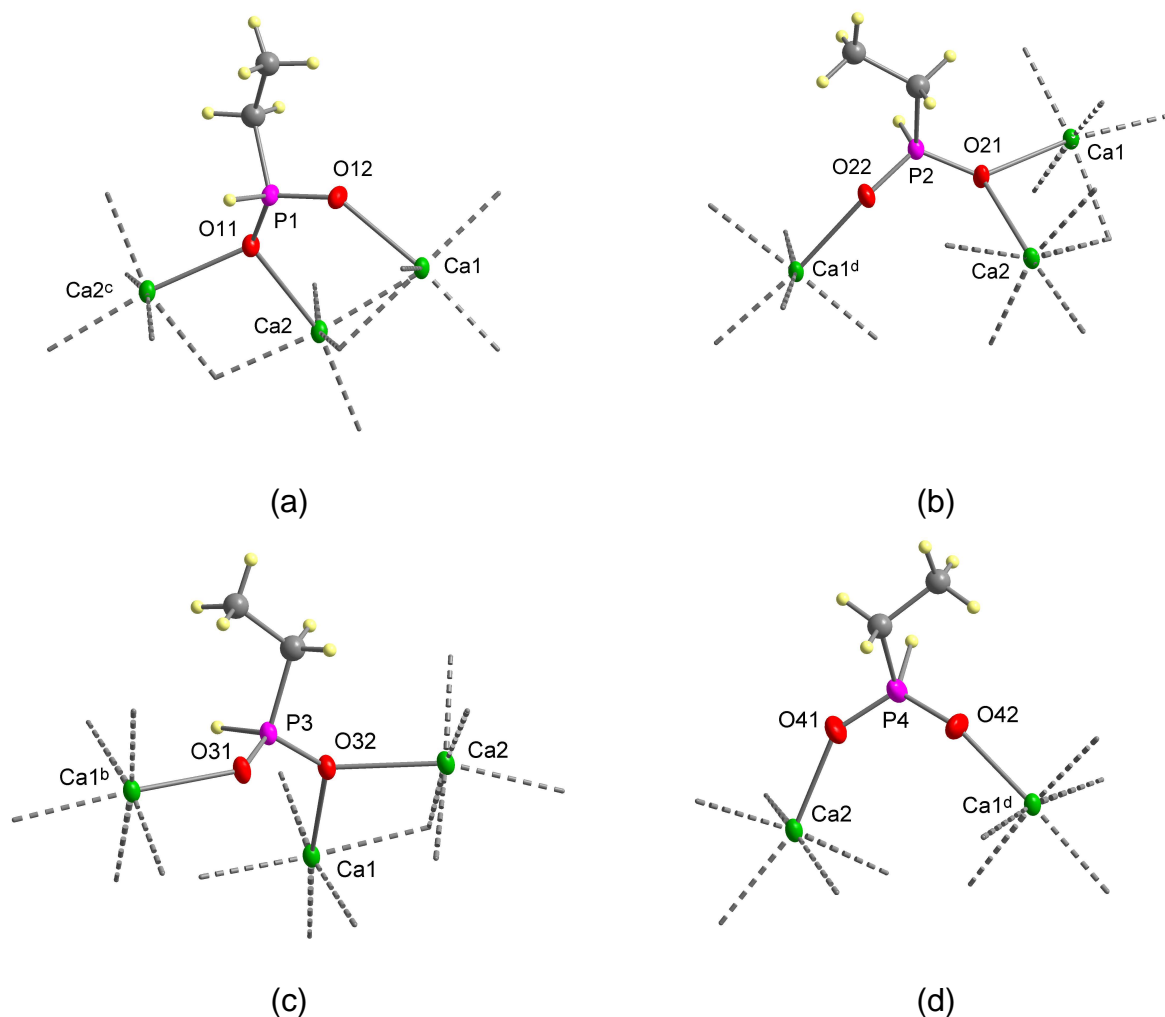


Figura 3.21. Projeção do modo de coordenação das quatro unidades do ânion etilfosfinato cristalograficamente independentes. [simetria: ^b2-x, 2-y, -z; ^c2-x, 1-y, -z; ^d2-x, -1/2+y, 1/2-z]

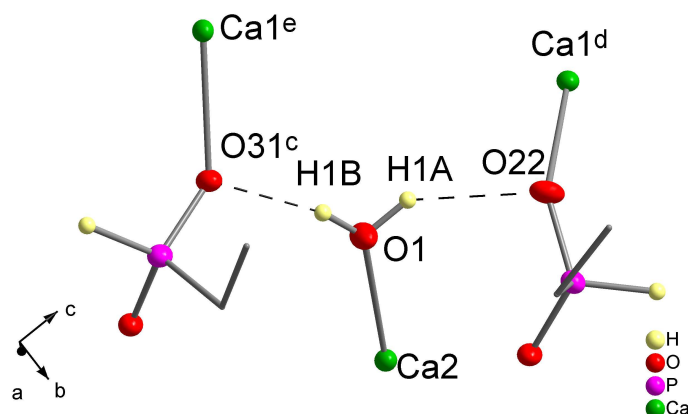


Figura 3.22. Ligações de hidrogênio (O–H...O) verificadas para o composto **(6)**. [simetria: ^c2–x, 1–y, –z; ^d2–x, –1/2+y, 1/2–z, ^ex, –1+y,z;]

Tabela 3.8. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1– H1A...O22	0,878(2)	2,175(2)	2,923(3)	142,71(16)
O1– H1B...O31 ^c	0,886(2)	1,930(2)	2,778(3)	159,65(14)

O composto **(6)** apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que geram uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico *bc* (Figura 3.23). Os íons Ca^{2+} formam um plano médio tendo os íons Ca^{2+} dispostos alternadamente em forma de *zig zag*; a menor distância entre os íons Ca^{2+} que constituem a lâmina inorgânica é de 3,6159(8) Å. Nota-se, que a distância entre os dois planos médios adjacentes equivale ao eixo *a* que é de 12,2082(4) Å, como mostra a Figura 3.24. Os grupos etílicos estão dispostos quase perpendiculares a este plano, formando duplas camadas entre a lâmina inorgânica, verifica-se que os grupos etil fazem contatos entre as camadas adjacentes por forças de van der Waals.

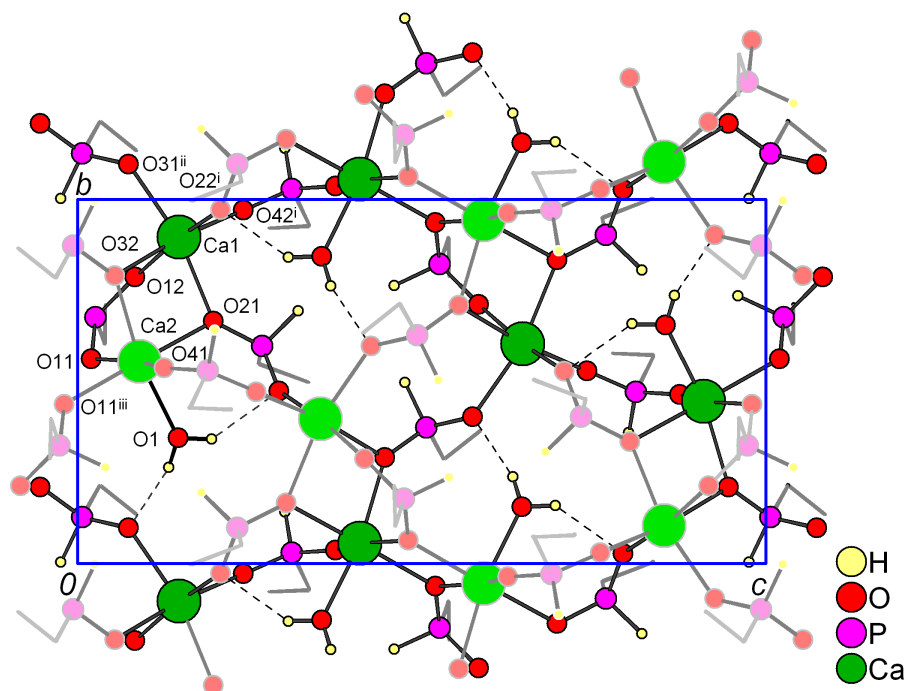


Figura 3.23. Projeção da estrutura do composto **(6)** na sua forma polimérica bidimensional.

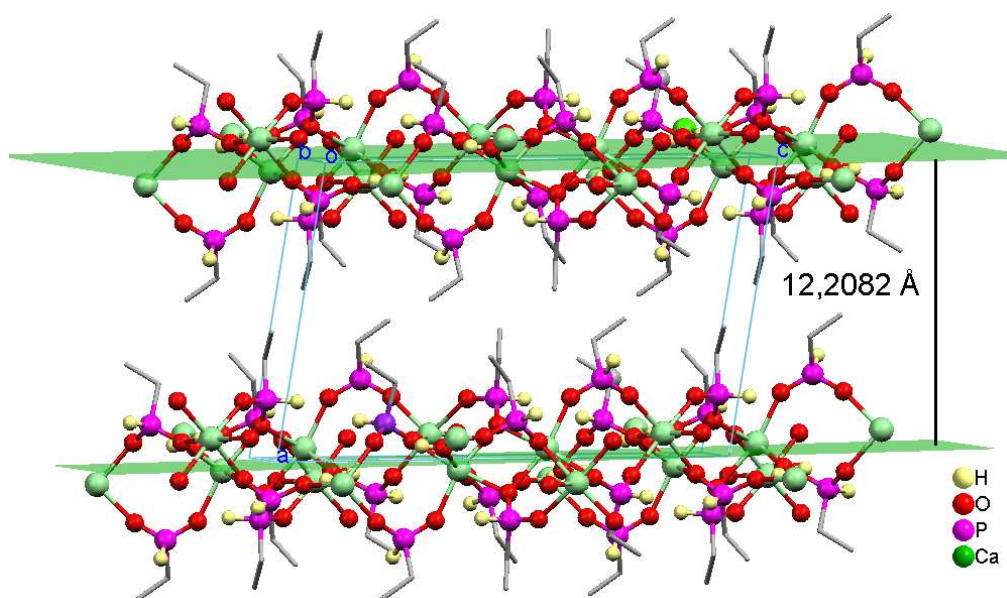


Figura 3.24. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto **(6)**.

A análise do arranjo polimérico de **(6)**, ao longo do plano bidimensional, mostra uma seqüência de segmentos formados por quatro poliedros Ca^{2+} . Nota-se, que os

quatro poliédros estão unidos por arestas e as conexões entre segmentos adjacentes é feita por dois ligantes etilfosfinato, conforme ilustra a Figura 3.25.

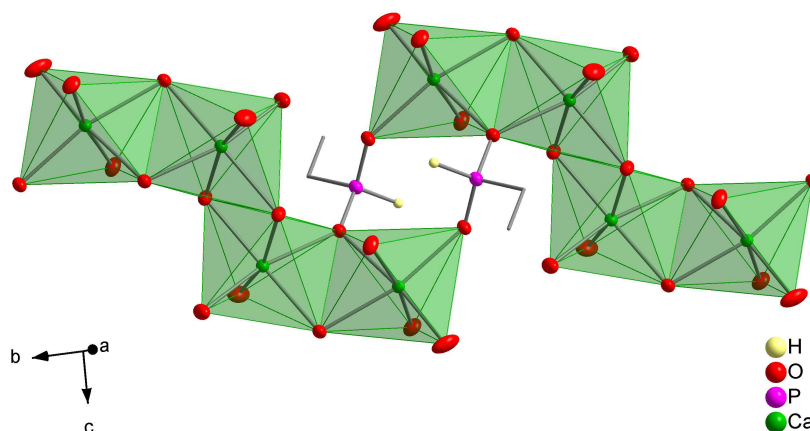


Figura 3.25. Projeção de seqüências de poliedros no arranjo polimérico do composto (6).

3.6. Difração de raios-X de pó para os compostos 1, 2 e 3.

A difração de raios-X de pó feita para os compostos $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2$ (**1**), $\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), tem como objetivo confirmar que estes compostos apresentam estruturas em camadas. Através dos dados obtidos pela difração de raios-X de pó, pode-se calcular a distância entre as camadas, uma vez que esta análise fornece o valor 2θ , o qual aplicado à lei de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), a equação fundamental da cristalografia, permite chegar ao valor d (distância entre as camadas). A Tabela 3.8. resume os dados coletados na difração de raios-X de pó para os compostos **1**, **2** e **3**, cujos espectros de difração encontram-se em anexo.

Tabela 3.9. Resumo dos dados coletados nos espectros de difração de raios-x de pó para os **1**, **2** e **3**, considerando $n\lambda = 2d\sin\theta$ com $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5405\text{\AA}$.

Código	Composto	2θ	$d(\text{\AA})$
1	$\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2$	5,51	16,05
2	$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	5,73	15,44
3	$\text{Ca}(\text{O}_2\text{PEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,31	12,11

Através da análise dos espectros de difração de raios-X de pó, pode-se confirmar a distância entre as camadas formadas pelos íons metálicos centrais na estrutura dos complexos.

Pela análise de raios-X de pó do composto $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2$ (**1**), observa-se a presença de um pico forte em baixo ângulo $2\theta = 5,5^\circ$ (Espectro A.1 em anexo), logo, aplicando a Lei de Bragg, tem-se um valor para a distância entre as camadas, perpendicular ao eixo *b*, igual a 16,05 Å. Para o composto $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**), verificou-se através da análise dos dados de raios-X de monocristal que a distância entre as camadas equivale à metade do eixo *b* que é de 32,2778(17) Å, sendo assim, a distância entre duas camadas adjacentes é igual a 16,14 Å, ou seja, aproximadamente igual ao encontrado pela análise de raios-X de pó.

Pela análise de raios-X de pó do composto $\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**2**), observa-se a presença de um pico forte em baixo ângulo $2\theta = 5,7^\circ$ (Espectro A.2 em anexo), logo, aplicando a Lei de Bragg, tem-se um valor para a distância entre as camadas, perpendicular ao eixo *b*, igual a 15,44 Å. Para o composto $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]$ (**5**), verificou-se através da análise dos dados de raios-X de monocristal que a distância entre as camadas equivale à metade do eixo *b* que é de 30,6702(15) Å, sendo assim, a distância entre duas camadas adjacentes é igual a 15,34 Å, ou seja, um valor muito próximo ao encontrado pela análise de raios-X de pó.

Pela análise de raios-X de pó do composto $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PHEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**), observa-se a presença de um pico forte em baixo ângulo $2\theta = 7,3^\circ$ (Espectro A.3 em anexo), logo, aplicando a Lei de Bragg, tem-se um valor para a distância entre as camadas, perpendicular ao eixo *a*, igual a 12,11 Å. Para o composto $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (**6**), verificou-se através da análise dos dados de raios-X de monocristal que a distância entre duas camadas adjacentes equivale ao eixo *a* que é de 12,2082(4) Å, ou seja, aproximadamente igual ao encontrado pela análise de raios-X de pó.

Ressalta-se, que na difração de raios-X de pó a medida é realizada no composto não cristalino e na análise por difração de raios-X de monocristal o composto sofreu um processo de cristalização em solução de água/metanol, portanto a pequena diferença entre os valores pode ser explicada por estas diferentes condições entre as amostras em forma de pó e em forma de monocristal.

3.6 Espectroscopia no i.v para os compostos 1, 2 e 3.

A espectroscopia no IV foi a primeira técnica empregada para caracterização dos compostos $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2$ (**1**), $\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh}) \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PHEt})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) em forma de pó, tendo como principal objetivo verificar se não houve a oxidação dos compostos fosfinatos para fosfonatos metálicos. Os espectros de infravermelho foram registrados numa janela espectral de 4000 à 450 cm^{-1} , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura²⁹:

- a) Região de absorção ($2400\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$): Nesta região observam-se as bandas de estiramento de ligação (P–H). Esta banda apresenta as seguintes frequências: [2342,4] em **1**; [2393,9], [2362,0] e [2275,2] em **2**. [2295,46], [2323,39] e [2375,52] em **3**. Para o composto **2** e **3** observou-se três bandas de estiramento desta ligação, sugere-se que estas bandas aparecem devido a presença de ligantes cristalograficamente independentes.
- b) Região de absorção ($1200\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$): Nesta região as bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação (O–P–O). Estas bandas apresentam-se nas frequências [1141,9-1158,9] em **1**; [1171,9-1197,5] em **2**; [1090,79-1137,92] em **3**.
- c) Região de absorção ($550\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$): Nesta região as bandas de deformação angular simétrico e assimétrico da ligação (O–P–O). Estas bandas apresentam-se nas frequências [481,5-550] em **1**; [504,1-545,3] em **2**; [411,13-495,41] em **3**.
- d) Região de absorção ($3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$): Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento (C–H) do anel aromático para os compostos **1** e **2**, e vibrações de estiramento (C–H) grupo alquílico para o composto **3**. Esta banda apresenta as seguintes frequências: [3052,9] em **1**; [3075,1] em **2**; [2961,78] em **3**.

A Tabela 3.8 apresenta a ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho para os compostos **1** a **3**.

Tabela 3.10. Atribuições do espectro de infravermelho dos composto **1** a **3**.

Atribuição	Frequência (cm ⁻¹)		
	1	2	3
ν P–H	2342,4 F	2393,9 M	2295,46 M
		2275,2 F	2323,39 F
		2362,0 M	2375,52 M
ν_s O–P–O	1141,9 mF	1171,9 mF	1090,79 F
ν_{as} O–P–O	1158,9 mF	1197,5 F	1137,92 MF
δ_s O–P–O	481,5 F	504,1 F	411,13 F
δ_{as} O–P–O	550 mF	545,3 mF	495,41 F
ν C–H	3052,9 M	3075,1 M	2961,78 M

Nas intensidades foram adotadas as letras (F) para forte (M) para média e (mF) para muito forte.

3.7 Aspectos Gerais das estruturas.

A partir da análise geral dos três compostos discutidos neste trabalho, *catena-poli*-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)] **4**, *catena-poli*-[Na(O₂PHPh)] **5**, *catena-poli*-[Ca(O₂PHEt)₂(OH₂)] **6**, ficou evidenciado que estes compostos apresentam estruturas poliméricas bidimensionais muito semelhantes. No composto **5** o arranjo estrutural é similar ao composto **4** quanto à geração de camadas no plano cristalográfico *ac*. Entretanto, os arranjos estruturais de **4** e **5** diferem quanto a distribuição dos centros metálicos no plano *ac*. No composto **4** (Fig. 3.8, pág. 26) os centros metálicos encontram-se alinhados, já para o composto **5** (Fig. 3.16, pág. 34) os centros metálicos distribuem-se de forma irregular, tendo íons Na⁺ acima e abaixo de um plano médio formado pelos centros metálicos. No composto **6** (Fig. 3.23, pág. 42) as camadas são formadas no plano cristalográfico *bc*, tendo os íons Ca²⁺ distribuídos de forma irregular.

Observa-se que os compostos **4** e **5** apresentam o mesmo ligante principal, sendo este obtido do ácido fenilfosfínico, o composto **6** possui o ligante principal obtido do ácido etilfosfínico. O ácido fenilfosfínico possui em sua estrutura um anel

fenílico, devido a este grupamento ele é mais volumoso que o ácido etilfosfínico, sendo assim, a forma de empacotamento das estruturas **4** e **5** que contém o ligante fenilfosfinato apresenta mudanças em relação ao composto **6** que possui o ligante do tipo etilfosfinato. Uma destas mudanças é observada nas distâncias interplanares apresentadas pelos três compostos, observa-se que para o composto **6** (Fig. 3.24, pág. 42) esta distância é significativamente menor das apresentadas pelos compostos **4** (Fig. 3.9, pág. 27) e **5** (Fig. 3.17, pág. 35).

Um outro aspecto importante é a variação nas distâncias de ligação do fragmento O–P–O do ânion fenilfosfinato, quando este complexa aos centros metálicos, como podemos observar na Tabela 3.11. Para o ácido fenilfosfínico¹³ tem-se valores bem diferenciados entre os comprimentos das ligações, 1,556 Å para P–O e 1,493 Å para P=O. Para o ácido etilfosfínico não foram encontradas na literatura as distâncias de ligação do fragmento O–P–O, espera-se comprimentos bem distintos para as ligações P–O e P=O, da mesma forma que ocorre no ácido fenilfosfínico.

Tabela 3.11. Distâncias de ligações para o fragmento O–P–O nos compostos 4 a 6.

Ligações	4	5	6
P1–O1	1,505(2)	1,507(2)	1,522(2)
P1–O2	1,499(2)	1,5067(18)	1,487(2)
P2–O1	–	1,5042(19)	1,510(2)
P2–O2	–	1,5015(19)	1,495(2)
P3–O1	–	1,488(2)	1,503(2)
P3–O2	–	1,511(2)	1,510(2)
P4–O1	–	–	1,484(2)
P4–O2	–	–	1,476(2)
Média	1,502	1,503	1,498

Verifica-se no composto **4** que as distâncias P–O são consideradas equivalentes, evidenciando, assim, que no composto **4** há um deslocamento dos elétrons π da dupla ligação, entrando em ressonância e deixando a carga deslocalizada.

Já no composto **5** verifica-se duas situações, uma onde os comprimentos das ligações são distintos e outro caso onde os comprimentos das ligações P–O estão próximos sendo tratados como equivalentes. No caso das ligações P1–O1, P1–O2,

P2–O1 e P2–O2 que são equivalentes a carga está em ressonância, enquanto que nas ligações P3–O1 e P3–O2 que são distintas a carga não está deslocalizada.

No composto **6** as ligações P2–O1, P2–O2, P3–O1, P3–O2 e P4–O1, P4–O2, são muito próximas como podemos observar na Tabela 3.8, o que caracteriza a deslocalização da carga, já nas ligações P1–O1, P1–O2 os valores são distintos caracterizando a localização da carga.

Ligações covalentes exercem um grande efeito na deslocalização da carga no sistema, portanto se um dos fragmentos O–P estiver ligado a outro elemento por uma ligação covalente a deslocalização da carga no sistema pode ser perdida, resultando na distinção entre a ligação simples e dupla. No centro metálico Na⁺ e Ba²⁺, na ligação O–M, o caráter iônico prevalece, mantendo a ressonância do fragmento O–P–O. No centro metálico Ca²⁺ onde as ligações têm um maior caráter covalente a ressonância das ligações P–O, pode ser explicada através da grande diferença de eletronegatividade entre o metal Ca²⁺ e o átomo de oxigênio.

4. Parte Experimental

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados em pastilhas sólida de KBr, utilizando-se 2-3 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro Perkin-Elmer que abrange uma janela espectral de 450 - 4000 cm^{-1} ,²⁹ no Instituto de Química –PUC.

4.1.2. Difração de raios-X

Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos compostos **4** e **6** foram obtidos de um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Bruker Kappa APEX-II CCD 3 Kw *Selead Tube System*, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).³⁰ Os dados de difração de **5** foram obtidos de um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Nonius KappaCCD, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).³¹ Solução e refinamento das estruturas foram feitos usando o pacote de programas SHELX97.³²

4.1.3. Análise elementar

As análises elementares dos complexos foram realizadas em um analisador Elementar VARIO EL (*ElementarAnalysensysteme GmbH*) – USP – São Carlos.

4.1.4. Difração de raios-X de pó

Dados referentes a difração de raios-X de pó foram coletados com um espectrômetro do tipo Shimadzu.

4.1.5. Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (p.f.) foram determinados em um aparelho digital MQAPEF- 301, e não são corrigidos.

4.1.5. Solventes e Reagentes

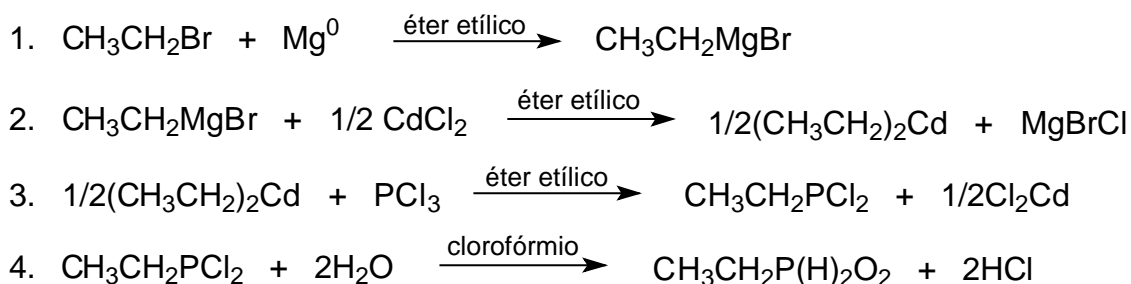
Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.³³ Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados.

4.2. Procedimentos Experimentais

Vale salientar que as reações a seguir foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio.

4.2.1. Obtenção do composto ácido etilfosfínico

A síntese do ácido etilfosfínico foi realizada em uma seqüência de quatro etapas (Esquema 1):



Esquema 1. Síntese do ácido etilfosfínico.

Ácido etilfosfínico foi preparado usando o procedimento de Fox³⁴ para obter o precursor alquildiclorofosfina (EtPCl₂). Após esta etapa, foi utilizado o procedimento de Voight e Gallais,³³ usando EtPCl₂ e CHCl₃ no lugar de PCl₃ e CCl₄.

Um balão com três bocas e de capacidade de 500 mL, contendo 150 mL de éter etílico previamente seco e 1,771g de Mg (72,8 mmol), foi equipado com agitação magnética, um funil de adição de líquidos e um condensador de refluxo.

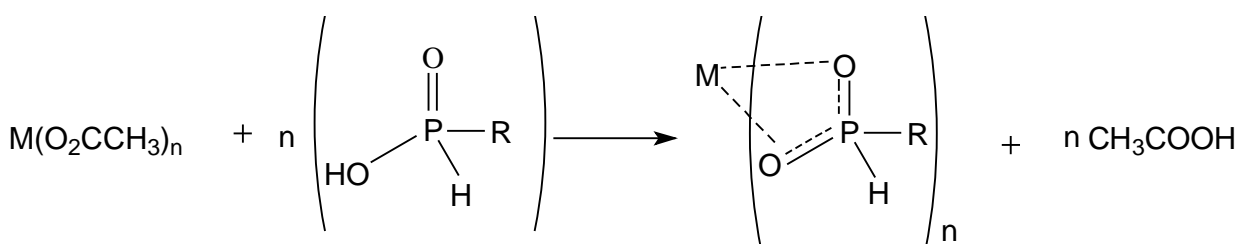
Adicionou-se durante 30 minutos 5,45 mL de CH₃CH₂Br (72,8 mmol) dissolvidos em 50mL de éter etílico. Após a adição de todo o CH₃CH₂Br o sistema permaneceu em refluxo por mais de 4h até que todo o Mg fosse consumido. Posteriormente, adicionou-se 6,673 g de CdCl₂ (36,40 mmol), e a mistura foi agitada e resfriada em banho de gelo por 2 horas. A mistura reacional de Et₂Cd foi transferida, por meio de uma pressão diferencial e uma cânula, para um segundo sistema formado por um balão de três bocas de 500 mL, contendo 150 mL de éter etílico e 10

g de PCl_3 (72,80 mmol), equipado com agitação magnética, um funil de adição de líquidos e um condensador de refluxo. Esta transferência foi feita durante 25 minutos e a mistura foi mantida a -20°C , com auxílio de gelo seco e acetona. Após esta adição, a mistura ficou em repouso por meia hora a temperatura ambiente e posteriormente em refluxo por 2,5 horas.

A reação ficou em repouso durante a noite para ocorrer a decantação. Posteriormente, o sobrenadante foi retirado, por meio de uma pressão diferencial e uma cânula, e filtrado para um terceiro sistema formado por um balão de duas bocas de 250 mL, equipado com agitação magnética, funil de Schlenk e coluna de destilação. Três frações foram obtidas na destilação: éter etílico a 34°C , PCl_3 a 75°C e EtPCl_2 a 114°C . Rendimento: 46,8%.

Colocou-se em um balão de 100mL de capacidade, 3,8 mL de EtPCl_2 (34,83 mmol) dissolvidos em 30 mL de CHCl_3 . O balão foi resfriado com uma mistura de gelo e sal. Após o resfriamento adicionou-se 1,5 mL de água (69,66 mmol), e logo após deixou-se reagir por 3 horas, então evaporou-se o solvente no rota evaporador tendo como produto final um óleo incolor. Rendimento: 99,9%.

4.2.2. Obtenção dos compostos fosfinatos de bário, sódio e cálcio.



Esquema 1. Reação a partir de acetatos metálicos, onde $\text{M} = \text{Na}^+$, Ca^{2+} e Ba^{2+} ; $n = 1$ para Na^+ e $n = 2$ para Ca^{2+} e Ba^{2+} .

Na síntese dos compostos **1** a **3**, foi utilizada a seguinte metodologia; sob atmosfera de argônio e balão de 100 mL com duas bocas, 0,3–0,45g (1,2–1,8 mmol) de acetato metálico foi dissolvido em 40 mL de metanol previamente seco. A quantia equivalente de ácido fenilfosfínico (para os compostos **1** e **2**) e etilfosfínico (para o composto **3**) foi dissolvida em 10 mL de metanol e adicionado a solução anterior, sendo então, agitada. A mistura foi refluxada por 3-5 horas resultando em uma solução límpida e incolor para os três compostos.

Removeu-se o solvente na bomba de vácuo, resultando em um pó branco para os compostos **1** e **2**, e um líquido viscoso para o composto **3**. Este último foi cristalizado em acetona obtendo-se um pó branco. Foram feitas espectroscopia de i.v., análise elementar e ponto de fusão para os três compostos. Os compostos **1** e **2** não apresentaram alteração visual com aquecimento até 300°C, para o composto **3** ocorreu decomposição em 220°C.

A cristalização destes compostos foi feita através da evaporação lenta de uma solução água/metanol na proporção de 2 : 1, resultando em cristais incolores para todos os compostos. A seguir, na Tabela 4.1 e 4.2 serão listados os complexos fenilfosfinatos e etilfosfinato de metais alcalinos e alcalinos terrosos sintetizados para a realização deste trabalho, bem como seus rendimentos e os métodos de análise utilizados para caracterização dos mesmos.

Tabela 4.1. Rendimentos dos compostos sintetizados 1 a 3.

Código	Rendimento (g)		
	Teórico	Experimental	Rendimento%
1	0,467	0,411	88,1
2	0,742	0,692	93,2
3	0,452	0,426	94,2

Tabela 4.2. Dados de análise elementar dos compostos sintetizados.

Código	Fórmula	Análise elementar			
		Teórico		Experimental	
		%C	%H	%C	%H
1	Ba(O ₂ PhPh) ₂	34,36	2,88	34,37	3,21
2	Na(O ₂ PhPh)·½H ₂ O ^a	41,64	4,08	41,58	4,16
3	Ca(O ₂ PhEt) ₂ ·H ₂ O ^a	19,68	5,78	18,39	5,84

^a adição de água de hidratação foi baseada nos dados da análise elementar.

4.3. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 4 a 6.

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando o pacote do programa SHELXL-97. Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.³²

As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier. As projeções gráficas foram executadas utilizando-se o programa Ortep3 for Windows³⁵ e Diamond.³⁶ A Tabela 4.3 reúne dados complementares referentes à coleta de dados e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **4 a 6**.

Tabela 4.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos 4 a 6.

	4	5	6
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₄ BaO ₅ P ₂	C ₆ H ₆ NaO ₂ P	C ₈ H ₂₆ Ca ₂ O ₉ P ₄
Peso molecular (g)	437,51	164,07	470,33
Temperatura	293(2) K	153(2) K	294(2) K
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pnma</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
Parâmetros de cela (Å) (°)	<i>a</i> = 8,0397(3)	<i>a</i> = 5,7065(3)	<i>a</i> = 12,2082(4)
	<i>b</i> = 32,2778(17)	<i>b</i> = 30,6702(15)	<i>b</i> = 9,5333(3)
	<i>c</i> = 5,6487(3)	<i>c</i> = 11,7123(5)	<i>c</i> = 18,3098(6)
Volume da cela elementar (Å ³)	1465,86(12)	2048,72(17)	2099,45(12)
Z	4	12	4
Forma do cristal	Placa	placa	placa
Tamanho do cristal (mm)	0,43 x 0,19 x 0,02	0,2 x 0,18 x 0,08	0,41 x 0,15 x 0,02
Densidade calculada (mg/m ³)	1,982	1,596	1,488
Densidade residual	-1,141 / 1,124	-0,417 / 0,587	-0,65 / 0,677
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	2,941	0,389	0,88
F(000)	848	1008	984
Cor	Incolor	Incolor	Incolor
Região de varredura θ (°)	2,52 a 29,61	3,18 a 27,56	2,84 a 28,36
Índices de varredura	$-6 \leq h \leq 11$	$-7 \leq h \leq 7$	$-16 \leq h \leq 16$
	$-43 \leq k \leq 44$	$-36 \leq k \leq 36$	$-12 \leq k \leq 12$
	$-7 \leq l \leq 7$	$-15 \leq l \leq 14$	$-24 \leq l \leq 24$
Reflexões coletadas	9636	14804	20621
Reflexões independentes	2089 / R _{int} = 0,0318	4593 / R _{int} = 0,0639	5191 / R _{int} = 0,057
R ₁ e wR ₂	0,028 e 0,0637	0,0487 e 0,1112	0,0436 e 0,0993

5. Conclusões e Perspectivas futuras

Considerando os objetivos iniciais deste trabalho, e levando-se em consideração os resultados obtidos, conclui-se que:

- I. realizou-se a síntese e a análise estrutural de dois novos compostos para a classe dos fenilfosfinatos, sendo eles, *catena-poli*-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)] **(4)**, *catena-poli*-[Na(O₂PHPh)] **(5)** e um novo composto para a classe dos etilfosfinatos, o *catena-poli*-[Ca₂(O₂PHPh)₄(OH₂)] **(6)**, sendo este o primeiro exemplo de composto envolvendo o ligante etilfosfinato.
- II. observou-se que o composto **(6)** possui um maior caráter covalente, devido ao íon Ca²⁺ possuir um alto poder polarizante. Para os compostos **(4)** e **(5)** ficou evidenciado um maior caráter iônico.
- III. os compostos obtidos possuem estrutura em camadas formando polímeros de coordenação bidimensionais, através das pontes geradas pelos dois átomos de oxigênio dos íons fosfinatos ligados aos íons metálicos de modos variados.
- IV. os compostos obtidos comprovaram que o volume dos grupamentos R, nos ligantes fosfinatos, interfere diretamente na forma do empacotamento no estado sólido. Observou-se para os compostos **(4)** e **(5)** que possuem o ligante fenilfosfinato distância interplanar de 16,1 Å e 15,3 Å, respectivamente, sendo estas significativamente maiores que a apresentada para o composto **(6)** que possui o ligante etilfosfinato, que apresenta uma distância de 12,2 Å.
- V. obteve-se dois novos modos de coordenação para os ligantes fosfinatos, sendo estes diferentes dos existentes na literatura.
- VI. os compostos obtidos poderão servir como modelos estruturais para estudos sobre a classe dos fosfinatos metálicos, tendo em vista, principalmente o composto **6**, que apresenta o ligante etilfosfinato que possui uma literatura escassa.

Em continuidade ao trabalho desenvolvido até o presente momento, pretende-se obter vários ligantes que possuam diferentes grupamentos R, fazendo com que estes se comportem de modo diferente na formação de compostos no estado sólido,

e assim, desenvolver metodologias que permitam a obtenção de compostos organoxifosforados com características úteis no estado sólido.

6. Referências Bibliográficas

1. Shriver, D. F; Atkins, P. W.; “*Química Inorgânica*”, 3° ed, Bookman, Porto Alegre, 2003.
2. Tokhadze, K.G.; Denisov, G.S.; Asfin, R.E.; *J. Mol. Struct.*, **608**(2001), 161-168.
3. Allen, F.H.; Davies, J.E.; Gallay, J.J.; Johnson, O.; Kennard, O.; Macrae, C.F.; Mitchell, E.M.; Smith, J.M.; Watson, D.G.; *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **31**(1991), 187-204.
4. Vioux, A.; Bideau, J. Le; Mutin, P. H.; Leclercq, D.; *Top. Curr. Chem.*, **232**(2004), 145-174.
5. Thompson, M.E.; *Chem.Matter.*, **6**(1994), 1168-1175.
6. Gemiti, V.; Giancotti, V.; Ripamont A.; *J. Chem. Soc.*, **A**(1968), 763-768.
7. Thompson, M. E.; *Chem. Mater.*, **6**(1994), 1168-1175.
8. Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V.M.; Mallouk, T.E.; *Inorg. Chem.*, **27**(1970), 2781-2785.
9. Clearfield, A.; *Solid State Mater. Sci.*, **1**(1996), 268-278.
10. Grohol, D.; Subramanian, M. A.; Poojary, D. M.; Clearfield, A.; *Inorg. Chem.*, **35**(1996), 5264-5271.
11. Block, B. P.; *Inorg. Macro. Rev.*, **1**(1970), 115-125.
12. Gillman, H.D.; *Inorg. Chem.*, **13**(1974), 1921-1924.
13. Burrow, R.A.; Farrar, D.H.; Lough, A.J.; Siqueira, M.R.; Squizani, F.; *Acta Cryst. C* **56**(2000), 357-358.
14. Hambley, T. W.; Hocking, R. K.; *Inorg. Chem.*, **42**(2003), 2833-2835.
15. Giancotti, V.; Giordano, F.; Ripamont A.; *Makromol.Chem.*, **120**(1968), 96-102
16. Martinez-Tapia, H. S.; Cabeza, A.; Bruque, S.; Pertierra, P.; Garcia, S.; Aranda, M. A. G.; *J. Solid State Chem.*, **151**(2000), 122-129.
17. Stalke, D.; Wingerter, S.; Pfeiffer, M.; Baier, F.; Stey, T.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**(2000), 1121-1130.
18. Luck, R. L.; Kongprakaiwoot, N.; Urnezisus, E.; *Acta Cryst. E* **58**(2002), 735-736.
19. Fei, Z. F.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19**(2003), 3527-3529.

20. Siqueira, M. R.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, (2003).
21. Facco J. T; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, (2005).
22. Programa ConQuest 1.6, csd. (Versão 5.26); Allen, 2002.
23. Suresh, C. H.; Koga, N.; *J. Phys. Chem. A*, **105**(2001), Nº. 24, 5940-5944.
24. Weast, R.C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H.; "*Handbook Chemistry and Physics*", Ed. 64°, CRC Press, Florida, 1983.
25. Batsanov, S. S.; *Inorg. Mater.*, **37**(2001), Nº. 9, 871-885.
26. Pauling, L.; "*The Nature of the Chemical Bond*", Cornell University Press, Ithaca. NY. 1960.
27. Hahn, T.; "*International Tables for Crystallography*", Vol A (1987), Space-Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
28. Wells, A.F.; "*Structural Inorganic Chemistry*", 5th ed, Oxford University Press, Oxford, 1984.
29. Nakamoto, K.; "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", V.1 e V.2, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.
30. Bruker (2004). APEX2 (Versão 1.0.22), COSMO (Versão 1.48), SAINT (Versão 7.06A) and SADABS (Versão 2.10). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
31. Enraf-Nonius, Cad4 Express Software. Enraf Nonius Inc., Delft, The Netherlands, 1992.
32. Sheldrick, G.M.; SHELX-97, Programs for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
33. Voight, D. & Gallais, F.; *Inorg. Synth.*, **4**(1953), 55-58.
34. Fox, R.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **72**(1950), 4147-4149
35. Farrugia, L. J.; ORTEP 3- Program for Ellipsoid representation of crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **30**(1997), 565.
36. Diamond-Visual Crystal Structure Information System, V2. 1C, *Crystal Impact*, Germany, 2000.

Anexos

Espectros de difração de raio-X de pó dos compostos 1 a 3.

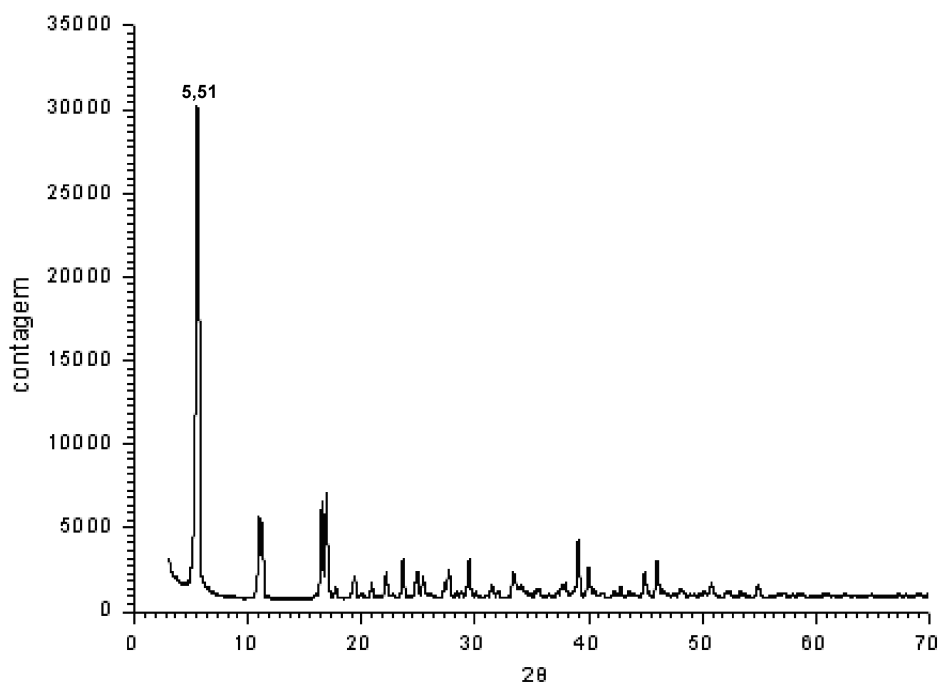


Figura A.1. Difratoograma do composto 1.

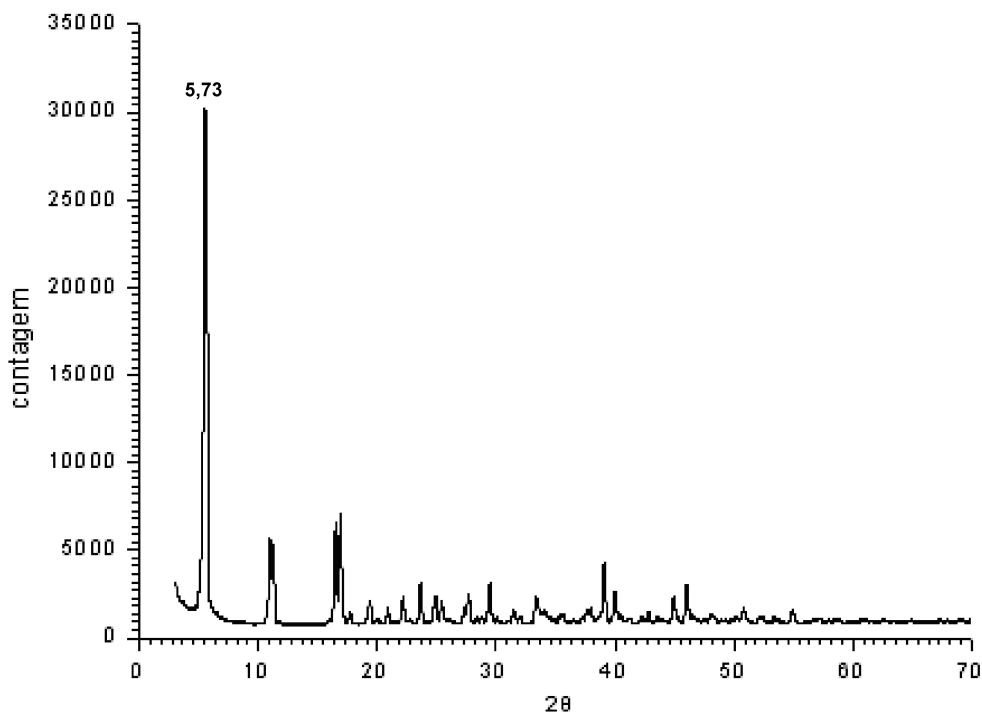


Figura A.2. Difratoograma do composto 2.

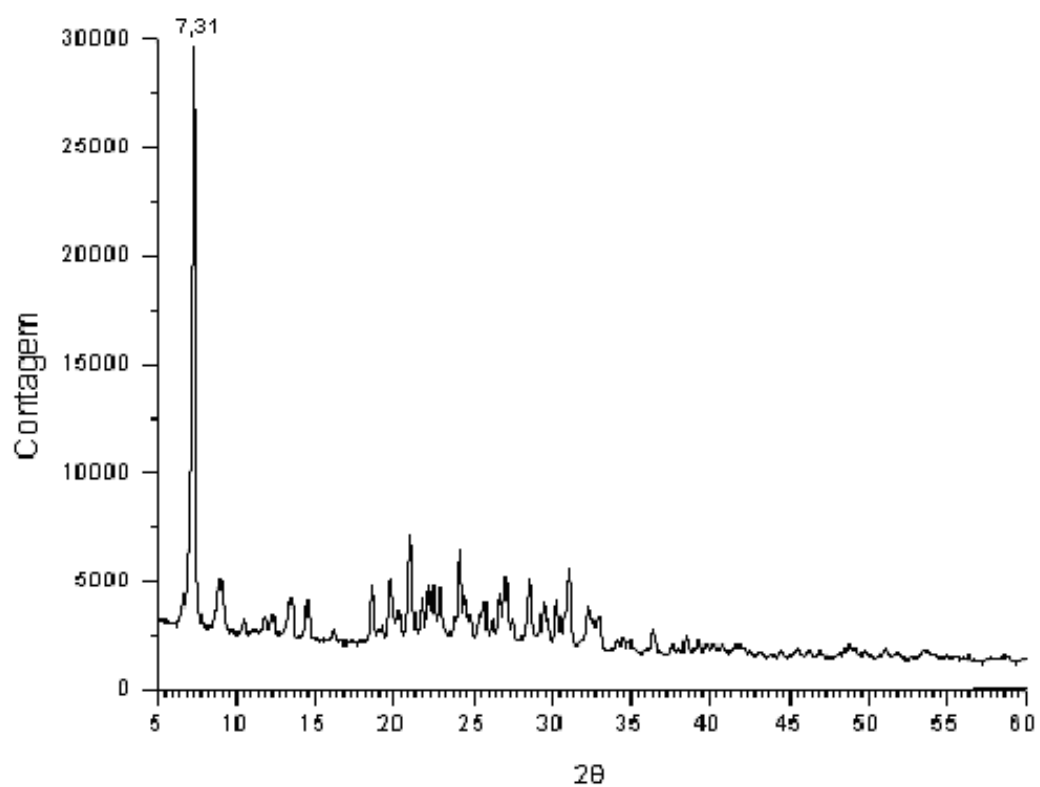


Figura A.3. Difratoograma do composto 3.

B. Espectros de infravermelho dos compostos 1 a 3.

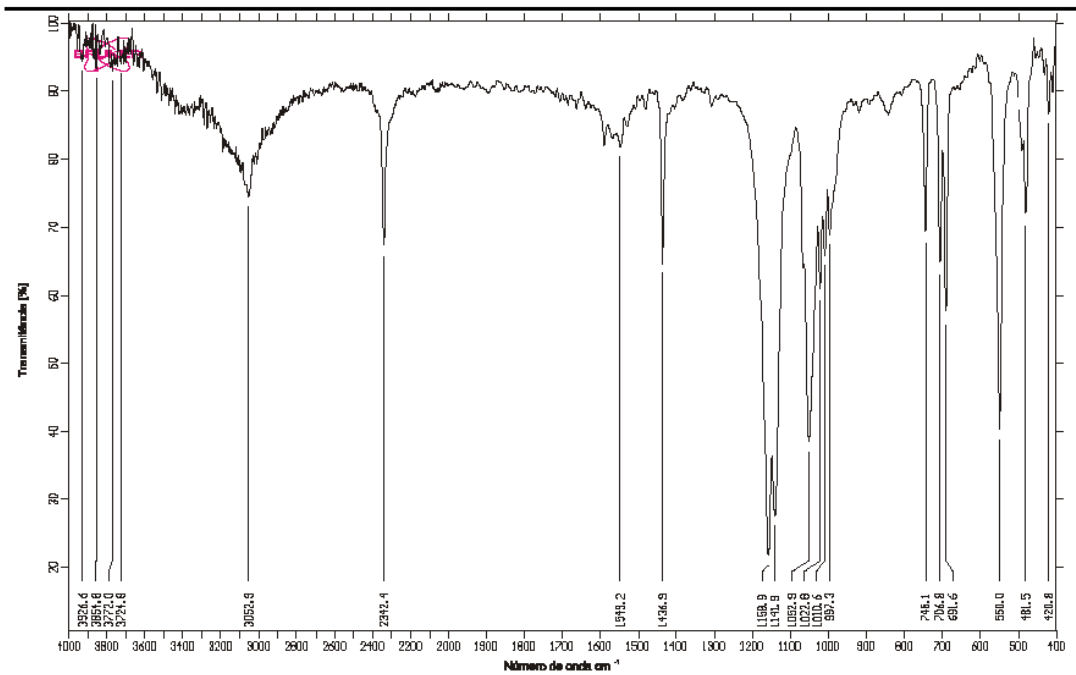


Figura B.1. Espectro i.v do composto 1.

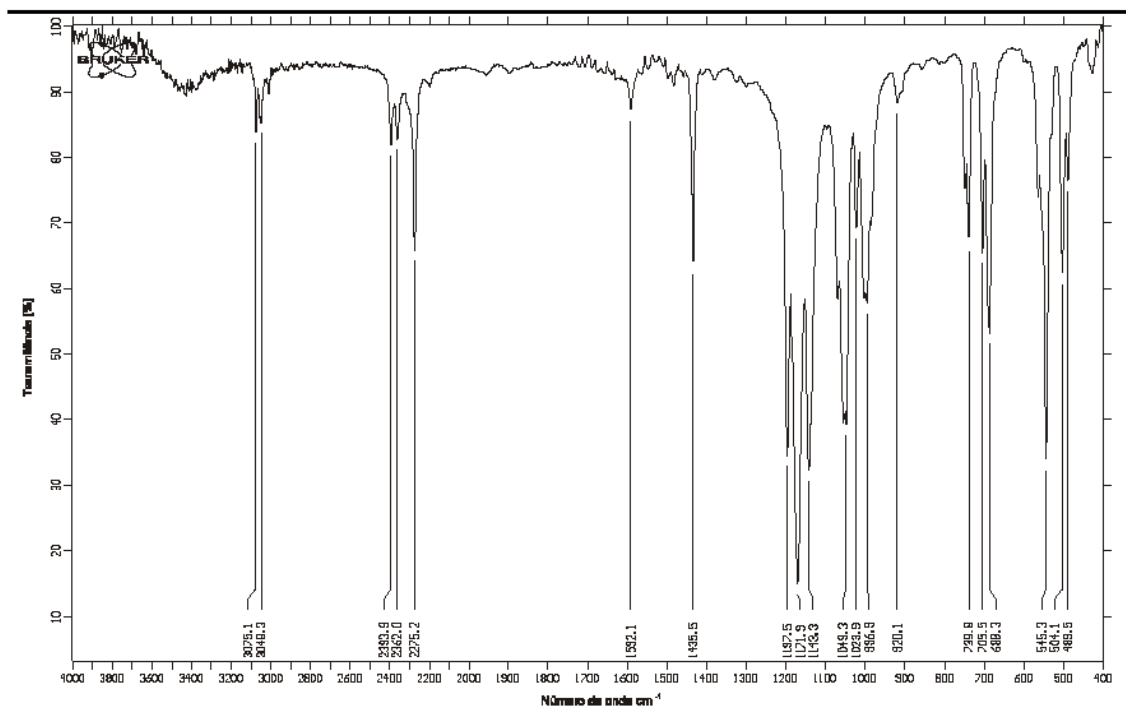


Figura B.2. Espectro i.v do composto 2.

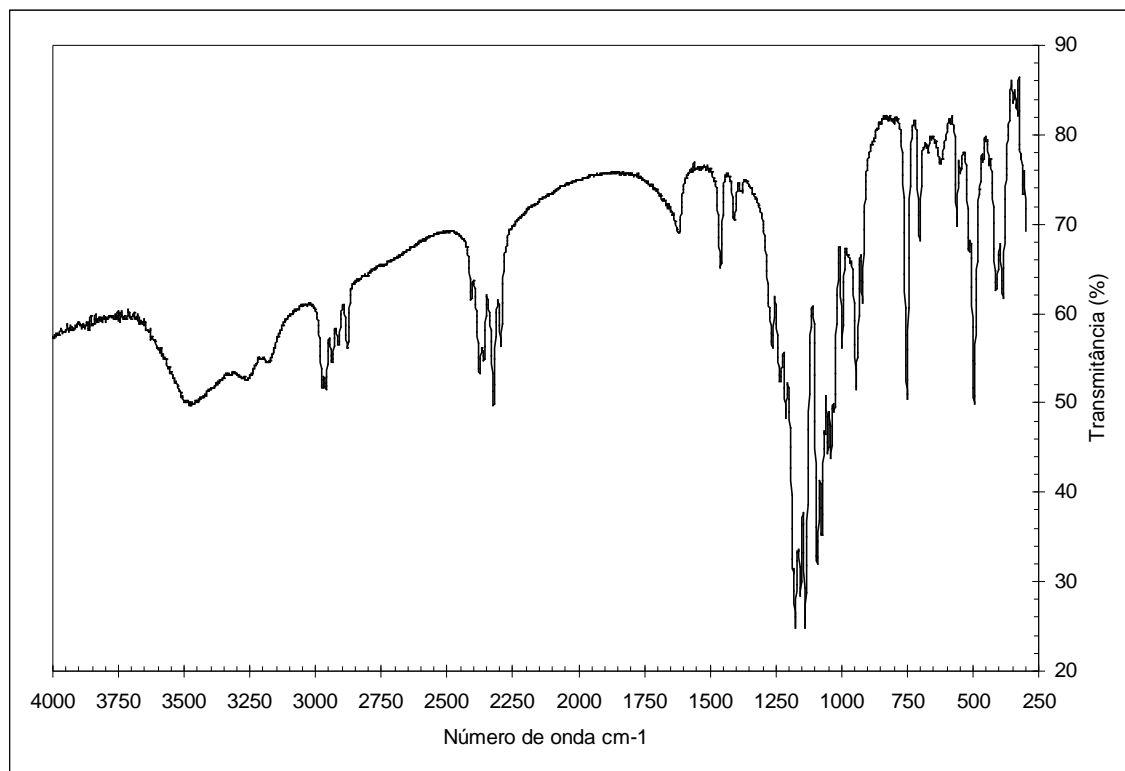


Figura B.3. Espectro i.v do composto **3**.

C. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos.

Tabela C.1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides de composto **4** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Ba1	1447(1)	2500	6116(1)	17(1)
P1	5095(1)	1755(1)	4243(1)	20(1)
O11	4992(3)	1898(1)	1722(4)	29(1)
O12	4269(3)	2023(1)	6084(3)	26(1)
C11	4348(4)	1233(1)	4519(5)	23(1)
C12	4725(5)	939(1)	2796(7)	34(1)
C13	4243(6)	534(1)	3072(8)	45(1)
C14	3350(5)	416(1)	5064(9)	44(1)
C15	2959(6)	702(1)	6764(8)	44(1)
C16	3467(5)	1109(1)	6519(7)	35(1)
O1	2733(5)	2500	880(6)	28(1)

Tabela C.2. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **4**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ba(1)	15(1)	22(1)	15(1)	0	-1(1)	0
P(1)	20(1)	19(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
O(11)	35(1)	29(1)	23(1)	4(1)	2(1)	-1(1)
O(12)	29(1)	24(1)	25(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)
C(11)	23(2)	21(2)	23(1)	2(1)	-1(1)	2(1)
C(12)	44(2)	28(2)	30(2)	-4(1)	6(2)	-2(2)
C(13)	56(2)	28(2)	50(2)	-12(2)	-2(2)	1(2)
C(14)	50(3)	25(2)	57(3)	8(2)	-10(2)	-8(2)
C(15)	50(2)	36(2)	47(2)	13(2)	13(2)	-6(2)
C(16)	43(2)	30(2)	32(2)	3(1)	9(2)	2(2)
O(1)	25(2)	27(2)	31(2)	0	-6(1)	0

Tabela C.3. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides de composto **5** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Na(1)	1019(2)	7579(1)	2036(1)	22(1)
Na(2)	-4307(2)	7108(1)	1985(1)	21(1)
Na(3)	-4449(2)	7414(1)	-762(1)	23(1)
P(1)	659(1)	6928(1)	3936(1)	19(1)
P(2)	499(1)	6913(1)	135(1)	20(1)
P(3)	-3807(1)	8205(1)	1762(1)	20(1)
O(11)	2970(3)	7036(1)	3417(2)	23(1)
O(12)	-1438(3)	7157(1)	3401(2)	22(1)
O(21)	2817(3)	7100(1)	540(2)	24(1)
O(22)	-1639(3)	7135(1)	570(2)	23(1)
O(31)	-1214(3)	8166(1)	1899(2)	26(1)
O(32)	-5288(3)	7879(1)	2382(2)	24(1)
C(11)	155(5)	6350(1)	3948(2)	21(1)
C(12)	1889(5)	6069(1)	4389(2)	25(1)
C(13)	1506(5)	5628(1)	4441(3)	28(1)
C(14)	-614(5)	5454(1)	4040(3)	29(1)
C(15)	-2348(5)	5727(1)	3613(3)	28(1)
C(16)	-1978(5)	6171(1)	3569(2)	25(1)
C(21)	350(5)	6341(1)	454(2)	22(1)
C(22)	2161(5)	6122(1)	1036(3)	28(1)
C(23)	1985(6)	5683(1)	1271(3)	32(1)
C(24)	11(6)	5454(1)	929(3)	34(1)
C(25)	-1802(5)	5664(1)	338(3)	32(1)
C(26)	-1643(5)	6104(1)	111(3)	28(1)
C(31)	-4632(5)	8756(1)	2113(2)	23(1)
C(32)	-6716(5)	8850(1)	2655(3)	26(1)
C(33)	-7252(5)	9274(1)	2944(3)	29(1)
C(34)	-5750(5)	9609(1)	2677(3)	30(1)
C(35)	-3705(5)	9520(1)	2119(3)	32(1)
C(36)	-3141(5)	9095(1)	1840(3)	27(1)

Tabela C.4. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **5**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Na(1)	18(1)	26(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
Na(2)	15(1)	30(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Na(3)	18(1)	31(1)	20(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
P(1)	15(1)	26(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
P(2)	15(1)	27(1)	17(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
P(3)	18(1)	24(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
O(11)	16(1)	29(1)	22(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
O(12)	16(1)	28(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	2(1)
O(21)	16(1)	31(1)	24(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
O(22)	16(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
O(31)	18(1)	31(1)	29(1)	0(1)	2(1)	3(1)
O(32)	20(1)	24(1)	27(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(11)	19(1)	26(2)	18(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(12)	18(1)	32(2)	25(2)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(13)	26(2)	29(2)	28(2)	3(1)	-1(1)	3(1)
C(14)	29(2)	26(2)	31(2)	1(1)	4(1)	-3(1)
C(15)	22(1)	33(2)	29(2)	-2(1)	-2(1)	-5(1)
C(16)	20(1)	30(2)	25(2)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(21)	20(1)	29(2)	18(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(22)	24(1)	34(2)	27(2)	0(1)	-6(1)	1(1)
C(23)	36(2)	33(2)	26(2)	3(1)	-3(1)	5(1)
C(24)	46(2)	28(2)	27(2)	-1(1)	7(1)	-3(1)
C(25)	31(2)	36(2)	30(2)	-1(1)	2(1)	-10(1)
C(26)	22(1)	37(2)	24(2)	0(1)	-2(1)	-3(1)
C(31)	21(1)	30(2)	18(1)	1(1)	-5(1)	1(1)
C(32)	23(1)	29(2)	25(2)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(33)	24(2)	35(2)	28(2)	-4(1)	5(1)	3(1)
C(34)	29(2)	27(2)	33(2)	-4(1)	-4(1)	3(1)
C(35)	29(2)	28(2)	40(2)	3(1)	3(1)	-4(1)
C(36)	22(1)	30(2)	30(2)	2(1)	1(1)	1(1)

Tabela C.5. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides de composto **6** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Ca(1)	10778(1)	8965(1)	1473(1)	26(1)
Ca(2)	9647(1)	5555(1)	902(1)	28(1)
P(1)	12026(1)	6771(1)	260(1)	29(1)
P(2)	11206(1)	5974(1)	2680(1)	29(1)
P(3)	8682(1)	8733(1)	-67(1)	29(1)
P(4)	7354(1)	5294(1)	1888(1)	45(1)
O(1)	10415(2)	3444(2)	1458(1)	47(1)
C(11)	13385(3)	6025(4)	391(2)	46(1)
O(11)	11142(2)	5631(2)	198(1)	32(1)
C(12)	14295(3)	7124(5)	404(3)	74(1)
O(12)	11992(2)	7874(2)	830(1)	40(1)
C(21)	12596(3)	5500(4)	2621(2)	49(1)
O(21)	10639(2)	6657(2)	1971(1)	33(1)
C(22)	13240(3)	4964(5)	3362(2)	74(1)
O(22)	10619(2)	4728(2)	2924(1)	41(1)
C(31)	7378(3)	7855(4)	-322(2)	52(1)
O(31)	9192(2)	9027(2)	-742(1)	34(1)
C(32)	6539(4)	8664(6)	-863(3)	91(2)
O(32)	9390(2)	7906(2)	542(1)	31(1)
C(41)	6083(4)	4274(6)	1630(3)	77(1)
O(41)	7961(2)	5366(3)	1253(1)	52(1)
C(42)	5380(4)	4217(8)	2221(3)	118(2)
O(42)	7935(2)	4710(3)	2596(1)	65(1)

Tabela C.6. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **6**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ca(1)	37(1)	20(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	1(1)
Ca(2)	40(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
P(1)	35(1)	26(1)	29(1)	-3(1)	12(1)	-2(1)
P(2)	37(1)	27(1)	23(1)	2(1)	7(1)	0(1)
P(3)	38(1)	22(1)	27(1)	2(1)	6(1)	1(1)
P(4)	48(1)	55(1)	34(1)	12(1)	16(1)	16(1)
O(1)	82(2)	27(1)	34(1)	1(1)	16(1)	8(1)
C(11)	40(2)	42(2)	59(2)	-6(2)	15(2)	2(2)
O(11)	40(1)	29(1)	29(1)	-6(1)	10(1)	-6(1)
C(12)	44(2)	65(3)	116(4)	-7(3)	20(3)	-7(2)
O(12)	40(1)	36(1)	47(1)	-16(1)	17(1)	-4(1)
C(21)	40(2)	59(2)	50(2)	2(2)	14(2)	-3(2)
O(21)	49(1)	23(1)	25(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
C(22)	54(3)	92(4)	73(3)	13(3)	-2(2)	14(2)
O(22)	45(1)	41(1)	38(1)	14(1)	14(1)	-2(1)
C(31)	43(2)	53(2)	59(3)	17(2)	1(2)	-7(2)
O(31)	53(1)	22(1)	29(1)	3(1)	13(1)	-1(1)
C(32)	54(3)	103(4)	105(4)	42(3)	-20(3)	-14(3)
O(32)	44(1)	24(1)	25(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
C(41)	60(3)	115(4)	57(3)	4(3)	10(2)	-9(3)
O(41)	53(2)	69(2)	38(1)	-1(1)	21(1)	-11(1)
C(42)	79(4)	192(7)	93(4)	-17(4)	45(3)	-34(4)
O(42)	49(2)	107(2)	36(1)	24(2)	0(1)	11(2)