

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

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE
NOVOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E
COMPOSTOS MOLECULARES DE
FOSFINATOS METÁLICOS

MÁRCIA REGINA SIQUEIRA CARDOSO

UFSM
SANTA MARIA, RS – BRASIL
2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS POLÍME-
ROS DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS MOLECULARES
DE FOSFINATOS METÁLICOS**

Por

MÁRCIA REGINA SIQUEIRA CARDOSO

Tese apresentada ao Programa de pós-graduação em Química na área de concentração em Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutora em Química.**

SANTA MARIA, RS – BRASIL

Dezembro de 2007

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS POLÍME-
ROS DE COORDENAÇÃO E COMPOSTOS MOLECULARES
DE FOSFINATOS METÁLICOS**

TESE DE DOUTORADO ELABORADA POR:
MÁRCIA REGINA SIQUEIRA CARDOSO

COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTORA EM QUÍMICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Robert Alan Burrow – Orientador
Departamento de Química Inorgânica – UFSM

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Departamento de Química Inorgânica – UFSM

Prof. Dr. Herton Fenner
Departamento de Química Inorgânica – UFSM

Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi
Departamento de Química – UFSC

Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti
Departamento de Física – UFSM

*“Um anjo do céu, que trouxe pra mim
A flor mais bonita, a jóia perfeita
Que é pra eu cuidar, que é pra eu amar,
Gota cristalina tem toda inocência.
Um anjo do céu que me escolheu
Serei o seu porto guardião da pureza...
Vem óh meu bem...
não chore não
Vou cantar pra você...”*

*Em dedicação à minha filha **Bianca**, razão de tudo.*

Ao André, com muito carinho, pelo seu amor e companheirismo em todos os momentos.

Agradecimentos

- Ao professor Dr. Robert Alan Burrow pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos meu sincero reconhecimento.
- Ao professor Dr. Ernesto Schulz Lang pelas valiosas contribuições e pela disponibilização da bolsa de doutorado, meus sinceros agradecimentos.
- Aos Profs. Membros da Banca Examinadora: Dr. Adailton Bortoluzzi, Dr. Herton Fenner e Dr. Marcos Villetti pelas valiosas sugestões e contribuições a este trabalho.
- Aos meus colegas de laboratório Tiago, Juliano, Lucielle, Roberta.
- Aos meus amigos Aline, Rúbia, Rodrigo e Tatiane pelo carinho, apoio e simplesmente pelo companheirismo em todas as horas difíceis ou agradáveis, minha eterna amizade.
- Aos funcionários, Ademir e Valéria, da Secretaria da Pós-Graduação da Química.
- A minha família de Santa Rosa pelo carinho e confiança, Mãe, Mari, Liliane, César, Gabi e Ingrid. Obrigada por fazerem parte da minha vida.
- Ao meu querido Pai, que mesmo não estando mais aqui comigo sinto sempre a tua presença amiga, saudade eterna.
- A minha família de Santa Maria, sogra, sogro, bisa, cunhada e cunhado, pelo apoio, companheirismo e amizade. Obrigada pelos cuidados com minha filha nas horas que não pude estar presente.
- Aos órgãos financiadores: CNPq e CAPES.
- A Deus, que se fez presente em todas as horas mostrando-me o caminho certo para chegar até aqui.

Resumo

Neste trabalho, foram caracterizados compostos poliméricos de coordenação e compostos moleculares com metais do tipo Cu(II), Hg(II), Pb(II) e Cd(II), com ligantes do tipo fenilfosfinato e difenilfosfinato.

Fosfinatos formam fortes interações metal–oxigênio devido à polaridade da ligação P–O, logo, estes ligantes tornam-se ideais na formação de cadeias poliméricas no estado sólido com um grande número de centros metálicos divalentes.

Com centro metálico do tipo Cu(II), foram caracterizados três compostos monoméricos: $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ (**2.2**), caracterizando a série dos fosfinatos do tipo $\text{Cu}[\text{R}_2\text{P}(=\text{O})\text{OH}]$. A característica principal desta série é a presença de fortes interações do tipo inter ou intramolecular do tipo ligações de hidrogênio no estado sólido.

Já com o centro metálico Hg(II), foram sintetizados compostos poliméricos *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1** e o composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **3.2**. A característica destes compostos é apresentar na forma polimérica duas pontes, entre dois centros metálicos adjacentes, formadas pelos ligantes difenilfosfinatos e no composto monomérico a presença de interações intramolecular do tipo ligações de hidrogênio.

Na série dos compostos do tipo fosfinatos de Pb(II), os compostos obtidos são todos de natureza polimérica, são eles: poli-*catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, **4.1**, poli-*catena* $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ **4.2**, poli-*catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ **4.3** e $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]$ **4.4**, em todos o ligante difenilfosfinato forma duas pontes entre dois centros Pb^{2+} adjacentes.

E a última série corresponde à série dos fosfinatos de Cd(II), novamente, todos os compostos desta série são de natureza polimérica, são

eles: $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ **5.1** e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **5.2** tendo em comum o ânion fenilfosfinato e as estruturas $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ **6**, $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ **6.1**, $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ **6.2** e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2]$ **6.3** tendo em comum o ânion difenilfosfinato. Nesta série novamente, a preferência dos ligantes fosfinatos é a formação de duas pontes entre os centros metálicos adjacentes, com exceção para o composto **6.2**, onde os ligantes difenilfosfinatos realizam três pontes entre dois centros Cd(II).

Vale salientar que, na maioria dos compostos sintetizados, a presença de solventes coordenantes teve importância fundamental, pois muitos destes polímeros são praticamente insolúveis na maioria dos solventes polares e apolares, sendo então difícil à obtenção de cristais apropriados para a difração de raios-X, logo, a presença de solventes coordenantes propiciou a quebra da cadeia polimérica, possibilitando a solubilidade destes compostos.

Abstract

Title: Synthesis and Structural Analysis of new Coordination Polymer and molecular compounds of Phosphinatos Metals.

Author: Márcia Regina Siqueira Cardoso

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

In this work, the structures of coordination polymers and molecular compounds Cu(II), Hg(II), Pb(II) and Cd(II) with phenylphosphinate or diphenylphosphinate ligands were determined and are discussed.

The reaction of phenylphosphinic or diphenylphosphinic acid with copper(II) acetate hydrate produces respectively aquaphenylphosphinate copper(II) or aquadiphenylphosphinate copper(II), both insoluble polymeric compounds. The formation of adducts by dissolving these compounds in methanol in the presence of Lewis bases, such as pyridine or *N, N, N', N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda), breaks the polymeric chains. Slow evaporation under an inert atmosphere of solutions of the adducts formed crystals for the complexes $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ (**2.2**). There are intra and intermolecular interactions between ligands molecules. Strong hydrogen bond interactions form a supramolecular arrangement in the two structures, those of **1.1** e **2.1**.

The novel diphenylphosphinate bridged coordination polymer *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{O}_2\text{PPh}_2)]$ was synthesized as a colorless powder from mercury(II) acetate and diphenylphosphinic acid. Coordinating solvents were used to break the solid-state polymeric chains to allow the crystallization of new polymeric compounds. Crystallization from dimethylsulfoxide/methanol gave the solvent-free polymer *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{O}_2\text{PPh}_2)]$ while pyridine/methanol gave the 1:2 Hg:pyridine adduct, *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1** and the molecular compound $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **3.2**. In the centrosymmetric title compound $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **3.2**, the approximately octahe-

dral Hg atom is coordinated by two each of phenylphosphinato, phosphinic acid and pyridine ligands. Each pair of phosphinic acid and phosphinato ligand features an intramolecular hydrogen bond to form an eight-membered ring. The compounds **3** e **3.1**, have a polymeric chain with two asymmetrically bridging diphenylphosphinate ligands. The latter also has two pyridine molecules coordinated to the Hg center.

Bridged polymers, *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OCHN(CH₃)₂}]₂, **4.1**, *catena* Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅) **4.2**, *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] **4.3** e [Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bipy)] **4.4** were synthesized by dissolving the polymeric [Pb(O₂PPh₂)₂]_n in coordination solvents; and, with slow evaporation, reforming the polymer in a well crystalline form of the solvent adduct, suitable for single crystal X-ray crystallography.

The reaction of phenylphosphinic or diphenylphosphinic acid with cadmium(II) acetate produces respectively phenylphosphinate cadmium(II) or diphenylphosphinate cadmium(II), both insoluble polymeric compounds. The formation of adducts by dissolving these compounds in methanol in the presence of Lewis bases, such as pyridine, dimethylsulfoxide and dimethylformamide, breaks the polymeric chains. The slow evaporation formed crystals of [Cd(O₂PHPh)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n **5.1** [Cd(O₂PHPh)₂(C₅H₅N)₂] **5.2** [Cd(O₂PPh₂)₂]_n **6**, [Cd(O₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂]_n **6.1**, [Cd(O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n **6.2** e [Cd(O₂PPh₂)₂(OCHN(CH₃)₂)₂] **6.3**. The structures show one dimensional polymeric chains, formed by phosphinate ligands asymmetrically bridging.

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract.....	8
Sumário	10
Lista de Esquemas	13
Lista de Figuras	14
Lista de Histogramas	21
Lista de Tabelas.....	22
1. INTRODUÇÃO.....	27
1.1. Objetivos.....	30
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1. Características Estruturais de Fosfinatos e Fosfonatos Metálicos 33	
2.1.1 Fosfonatos Metálicos	34
2.1.1.1 Estruturas em Camadas.....	34
2.1.1.2 Outras Estruturas	38
2.1.1.3 Influência dos Grupamentos Orgânicos	39
2.1.1.4 Uso de grupos fosfonatos bi e trifuncional. Estruturas em pilares 41	
2.1.1.5 Algumas Aplicações de Fosfonatos Metálicos em Camadas ou em Pilares	42
2.2. Fosfinatos Metálicos.....	47
2.3. Fosfinatos Metálicos na Formação de Compostos Laminares ..	61
2.4. Ácidos Fosfínicos	66
2.4.1 Ácido Fenilfosfínico	68
2.4.2 Ácido Difenilfosfínico.....	70
2.5. Métodos Térmicos	71
2.5.1 Métodos Termogravimétricos (TG).....	71
2.5.2 Análise Térmica Diferencial (ATD)	75
3. ESTUDO DAS LIGAÇÕES	79
3.1. Estudo da Distância de Ligação M–O.....	81
3.1.1 Estudos das distâncias de ligação para o centro metálico de cádmio(II).....	83
3.1.2 Estudo das distâncias de ligações para o centro metálico de cobre 88	
3.1.3 Estudo das distâncias de ligações para o centro metálico de mercúrio.....	91
3.1.4 Estudo das Ligações para o centro metálico de chumbo(II). 96	
4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	100
4.1. Metodologias sintéticas	100
4.2. Compostos do tipo $[Cu\{R_2P(=O)OH\}]$	102
4.2.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos $[Cu\{O_2P(H)Ph\}_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (1.1), $[Cu\{O_2PPh_2\}_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (2.1) e $[Cu\{O_2PPh_2\}_2\{(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2\}(OH_2)]$ (2.2)	103

4.2.2	Discussão das estruturas cristalinas dos compostos [Cu(O ₂ PPh) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (1.1), [Cu(O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (2.1) e [Cu(O ₂ PPh ₂)(OH ₂) {(CH ₃) ₄ N ₂ C ₂ H ₄ }] (2.2).....	105
4.2.3	Discussão do espectro de i.v. dos compostos [Cu(O ₂ PPh) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (1.1), [Cu(O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (2.1) e [Cu(O ₂ PPh ₂)(OH ₂) {(CH ₃) ₄ N ₂ C ₂ H ₄ }] (2.2).....	122
4.2.4	Aspectos gerais das estruturas	125
4.3.	Fosfinatos de Mercúrio(II).....	128
4.3.1	Determinação da estrutura cristalina dos compostos catena- [Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] (3), catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] (3.1) e [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (3.2).	130
4.3.2	Discussão das estruturas cristalinas dos compostos catena- [Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] (3), catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] (3.1) e [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (3.2).	130
4.3.3	Espectroscopia no i.v para os compostos catena-[Hg(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂] 3, catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] 3.1 e [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] 3.2.....	142
4.3.4	Aspectos gerais dos compostos do tipo fosfinatos de mercúrio 143	
4.4.	Fosfinatos de Chumbo(II)	145
4.4.1	Determinação da estrutura cristalina dos compostos catena- [Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂] (4.1), catena-Pb(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) (4.2), catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] (4.3) e catena-Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bipy) (4.4).....	146
4.4.2	Discussão das estruturas cristalinas dos compostos catena- [Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂] (4.1), catena-Pb(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) (4.2), catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] (4.3) e catena-Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bipy) (4.4).....	147
4.4.3	Análise do composto catena-Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bipy) (4.4). 163	
4.4.4	Principais freqüências no infravermelho dos compostos catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂] (4.1), catena-Pb(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) (4.2), catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] (4.3) e catena-Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bipy) (4.4)	169
4.4.5	Aspectos gerais das estruturas	169
4.5.	Fosfinatos de Cádmio(II)	172
4.5.1	Determinação da estrutura cristalina dos compostos [Cd(O ₂ PPh) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (5.1), [Cd(O ₂ PPh) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5.2), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n (6), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n (6.1), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2) e [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OCHN(CH ₃) ₂) ₂] (6.3) do tipo fosfinatos de cádmio	174
4.5.2	Discussão das estruturas cristalinas dos compostos [Cd(O ₂ PPh) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (5.1), [Cd(O ₂ PPh) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5.2), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n (6), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n (6.1), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2) e [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OCHN(CH ₃) ₂) ₂] (6.3) 175	
4.5.3	Espectroscopia no i.v para os compostos [Cd(O ₂ PPh) ₂] _n (5), [Cd(O ₂ PPh) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (5.1), [Cd(O ₂ PPh) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5.2),	

[Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n (6), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n (6.1), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2) e [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OCHN(CH ₃) ₂) ₂] (6.3). 201	
4.5.4 Aspectos gerais das estruturas	201
4.6. Análise TG para os compostos [Cu(O ₂ HPPH) ₂] _n 1, [Cu(O ₂ PPh ₂) ₂] _n 2, catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] _n 3, catena-[Pb(O ₂ PPh ₂) ₂] _n 4, [Cd(O ₂ HPPH) ₂] _n 5 e [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n 6.....	204
5. PARTE EXPERIMENTAL	211
5.1. Materiais e Métodos	211
5.1.1 Difração de raios-X.....	211
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho	219
5.1.3 Análise elementar.....	219
5.1.4 Ponto de Fusão.....	219
5.1.5 Solventes e Reagentes	219
5.1.6 Análise Termogravimétrica (ATG).....	219
5.2. Procedimentos Experimentais	220
5.2.1 Síntese do ácido fenilfosfínico P(=O)(OH)(H)Ph.....	220
5.2.2 Síntese do ácido difenilfosfínico [P(=O)(OH))Ph ₂].....	220
5.2.3 Síntese dos compostos fosfinatos de cobre, mercúrio, chumbo e cádmio.	222
5.2.3.1 Síntese dos composto [Cu(HPhPO ₂)] _n (1) e [Cu(HPhPO ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (1.1).....	222
5.2.3.2 Síntese dos compostos [Cu(Ph ₂ PO ₂)(H ₂ O)] _n (2), [Cu{O ₂ PPh ₂ } ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (2.1) e [Cu{O ₂ PPh ₂ } ₂ {(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂ }(OH ₂)] (2.2).....	222
5.2.3.3 Síntese dos compostos catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] 3, catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] 3.1 e [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] 3.2.	223
5.2.3.4 Síntese dos compostos catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] 4, catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂] 4.1, catena-[Pb(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅)] 4.2, catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] 4.3 e catena- [Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bipy)] 4.4.....	223
5.2.3.5 Síntese dos compostos catena-[Cd(μ ₂ -O ₂ HPPH) ₂] _n 5, catena-[Cd(μ ₂ -O ₂ HPPH) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] (5.1), catena-Cd(μ ₂ -O ₂ HPPH) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (5.2), catena-[Cd(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] _n (6), catena-Cd(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (6.1), catena-[Cd(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] (6.2) e catena-{Cd(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ [OCHN(CH ₃) ₂] ₂ } (6.3).	224
6. CONCLUSÕES.....	227
ANEXOS.....	229
A. Espectros de infravermelho dos compostos apresentados nesta tese. 229	
B. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos.	239

Lista de Esquemas

Esquema 1.1. Papel da química supramolecular na síntese de compostos moleculares e supramoleculares.	28
Esquema 2.1. Preparação de um fosfinato de alumínio polimérico. ³⁸	50
Esquema 2.2. Rota sintética para a síntese dos ácidos fosfínicos.....	67
Esquema 3.1. (a) Desprotonação do ácido fosfínico, gerando (b) o ânion fosfinato com carga deslocalizada ou (c) com carga localizada.	80
Esquema 4.1. Obtenção do ácido fenilfosfínico.	100
Esquema 4.2. Síntese do ácido difenilfosfínico.....	101
Esquema 4.3. Reações a partir de acetatos metálicos para a obtenção dos compostos do tipo fosfinatos metálicos, no qual $M = Pb^{2+}$, Cd^{2+} , Hg^{2+} , $Py =$ piridina, $tmeda =$ tetrametiletilenodiamina e $S =$ solventes coordenantes.	102
Esquema 4.4. Representação esquemática da obtenção dos compostos monoméricos de cobre com os ácidos fosfínicos.	103
Esquema 4.5. Representação esquemática da obtenção dos compostos da série dos difenilfosfinatos de mercúrio(II).	129
Esquema 4.6. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 4.1 , 4.2 , 4.3 e 4.4	146
Esquema 4.7. Rota sintética para a obtenção dos compostos do tipo fosfinatos de cádmio(II).....	173

Lista de Figuras

Figura 1.1. Compostos organofosforados do tipo bi e tridentado. ⁶	29
Figura 1.2. Modos de coordenação de ligantes fosfinatos a centros metálicos.....	29
Figura 1.3. Ligações de hidrogênio típicas de (a) ácidos carboxílicos e (b) ácidos fosfínicos. ⁹	30
Figura 2.1. Representação do composto $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ na formação de camadas bidimensionais. ¹⁶	35
Figura 2.2. (a) Camadas de $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ mostrando os grupos etilas na região inter laminar e (b) representação da cela do composto $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, mostrando o ambiente de coordenação octaédrico e tetraédrico para os átomos de ferro e fósforo, respectivamente. ¹⁶	35
Figura 2.3. Representação do composto $[\text{K}_2(\text{O}_3\text{HPC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_n$, demonstrando a geometria de coordenação ao redor dos átomos de potássio. ¹⁷	37
Figura 2.4. (a) Vista da rede bidimensional em $[\text{K}_2(\text{O}_3\text{HPC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_n$, mostrando as ligações de hidrogênio entre os ligantes fenilfosfonatos e as moléculas de água. Considera-se a direção vertical paralela ao eixo <i>b</i> e a horizontal paralela ao eixo <i>c</i> . (b) Vista perpendicular ao plano <i>ac</i> da estrutura polimérica de $[\text{K}_2(\text{O}_3\text{HPC}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_n$. ¹⁷	37
Figura 2.5. Canais hidrofóbicos do composto $\beta\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)$; os grupamentos metilas apontam para o centro dos canais. ¹⁹	39
Figura 2.6. Canais hidrofílicos de $[\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)] \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ com os átomos de oxigênio das moléculas de água representados no centro dos canais. ²⁰	39
Figura 2.7. Camadas onduladas do composto $[\text{Co}(\text{O}_3\text{P}^{\text{tert}}\text{-Bu})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. ²¹ ...	40
Figura 2.8. (<i>R</i>) ou (<i>S</i>)-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftaleno-6,6'- ácido bisfosfônico. ²²	41
Figura 2.9. Representação esquemática da estrutura em pilares do composto $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)\{\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{bipy})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\}]_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. ³²	44
Figura 2.10. Diagrama representativo do composto $\text{Co}(\text{O}_3\text{PH})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})$. (a) Diagrama da unidade assimétrica e (b) diagrama do empacotamento mostrado ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> . ³³	45
Figura 2.11. (a) Diagrama da estrutura cristalina do composto $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{PH})_2(4,4'\text{-bpy})$. (b) Diagrama de empacotamento de $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{PH})_2(4,4'\text{-bpy})$ mostrado ao longo do eixo <i>c</i>	46
Figura 2.12. (a) Diagrama da estrutura cristalina para o composto III. (b) Representação da estrutura em camadas do composto $\text{Mn}[\text{O}_2\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(4,4'\text{-bpy})$, vista ao longo do eixo <i>a</i> . ³³	46
Figura 2.13. Esquema representando as cadeias lineares formadas por compostos poli metal(II) fosfinatos. Em (a) são os grupos fosfinatos formam pontes triplas e simples que vão se alternando ao longo da cadeia polimérica e, em (b), são os grupos fosfinatos formam pontes duplas entre os centros metálicos ao longo da cadeia polimérica. ...	48

Figura 2.14. Diagrama do composto <i>bis</i> (difenilfosfinato) de chumbo(II), mostrando a cadeia polimérica que se estende ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	51
Figura 2.15. Representação da cadeia polimérica do composto bis(μ -metilfenilfosfinato)zinco(II)-dioxano. As moléculas de dioxano solvatadas foram omitidas para melhor clareza. ⁴⁰	52
Figura 2.16. Estruturas dos composto polimérico (a) $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\}_2]_n$, ⁴¹ (b) $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}_2\}_2]_n$ (b) ⁴² e (c) $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_n$. ⁴³	54
Figura 2.17. Representação do composto polimérico $[\text{M}(\text{HCONH}_2)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_2]$ no qual M = Co, Cd e Mn. ⁴⁴	56
Figura 2.18. Representação das cadeias poliméricas dos dois isômeros do composto $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$. Em (a) estrutura polimérica do primeiro isômero de $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$ e em (b) estrutura polimérica do segundo isômero de $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$. ⁴⁵	57
Figura 2.19. Estrutura polimérica do composto <i>n</i> -butilfenilfosfinato de zinco(II). Para uma melhor clareza, somente o primeiro átomo de carbono dos grupamentos orgânicos é apresentado. ⁴⁶	58
Figura 2.20. Representação da propagação do composto polimérico unidimensional Pb(pcp) ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	59
Figura 2.21. Diagrama do complexo $\text{Pb}(\text{CH}_2(\text{P}(\text{Ph})\text{O}_2)_2]$ ao longo da direção [010]. ⁴⁷	60
Figura 2.22. Representação de uma parte do composto polimérico $[\text{Zn}(\text{pcp})]$ representando a unidade assimétrica (a) e (b) representação esquemática da propagação em camada no plano <i>bc</i> do composto polimérico $[\text{Zn}(\text{pcp})]$. ⁴⁸	61
Figura 2.23. Estrutura no estado sólido do composto $[\text{Mg}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. ⁴⁹	63
Figura 2.24. Estrutura no estado sólido do composto $[\text{Sr}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. ⁴⁹	64
Figura 2.25. (a) Projeção da estrutura molecular e (b) projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHet})_4(\text{H}_2\text{O})]$. ⁵⁰	65
Figura. 2.26. (a) Projeção da estrutura molecular e (b) projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto $[\text{Sr}(\text{O}_2\text{PHet})_2(\text{H}_2\text{O})]$. ⁵⁰	66
Figura 2.27. Projeção da estrutura molecular do ácido fenilfosfínico. ⁵² ..	68
Figura 2.28. Projeção da cela unitária do ácido fenilfosfínico no plano cristalográfico <i>ac</i>	70
Figura 2.29. (a) Projeção da estrutura molecular do ácido difenilfosfínico e (b) tipo de cadeias formadas pelo ácido difenilfosfínico. ⁵⁵	70
Figura 2.30. Termogramas para alguns materiais poliméricos comuns. PVC = cloreto de polivinila; PMMA = metacrilato de polimetila; LDPE = polietileno de baixa densidade; PTFE = politetrafluoroetileno; PI = polipiromelitimida aromática.	73
Figura 2.31. Um termograma para a decomposição de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma atmosfera inerte.	73

Figura 2.32. Termograma de decomposição de (a) $\text{CaC}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$., (b) a derivada do termograma de decomposição.....	74
Figura 2.33. Esquema de um termograma diferencial mostrando os tipos de alterações encontradas em materiais poliméricos.	77
Figura 3.1. Ligações iônicas (a) e covalentes (b) para o ligante carboxilato. ⁶²	79
Figura 3.2. Geometrias de coordenação para o centro metálico de cádmio pesquisado na literatura. ⁶⁵	83
Figura 3.3. Geometrias de coordenação para o centro metálico de cobre pesquisado na literatura. ⁶⁵	88
Figura 3.4. Geometrias de coordenação para o centro metálico de mercúrio pesquisadas na literatura. ⁶⁵	91
Figura 3.5. Geometrias de coordenação para o centro metálico de chumbo pesquisado na literatura.....	96
Figura 4.1. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1).	106
Figura 4.2. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (2.1).....	107
Figura 4.3. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (2.2). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	108
Figura 4.4. Projeção da cela unitária de $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1) no plano cristalográfico ac. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.....	109
Figura 4.5. Projeção da cela unitária de $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (2.1) na direção cristalográfica [1 0 0]. Para maior clareza, excluíram-se os átomos hidrogenóides.	109
Figura 4.6. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1$ na direção cristalográfica [0 0 1].	110
Figura 4.7. Projeção da cela elementar do composto 2.2 em $P2_12_12_1$ na direção cristalográfica [100]. Para fins de clareza os átomos hidrogenóides foram omitidos.....	110
Figura 4.8. Operadores de simetria, contidos na cela unitária ortorrômbica, vinculados ao grupo espacial $P2_12_12_1$. Direções cristalográficas apresentadas: (a) [100], (b) [0 1 0] e (c) [001].....	111
Figura 4.9. Geometria de coordenação do centro metálico de Cobre no composto 1.1.	113
Figura 4.10. Geometria de coordenação do centro metálico de cobre no composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (2.1).	116
Figura 4.11. Em (a) poliedro de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada e em (b) poliedro do tipo bipirâmide trigonal do átomo de cobre(II) no composto 2.2.	119
Figura 4.12. Interações intermoleculares do tipo $\text{H}\cdots\text{O}$ em $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1).	120
Figura 4.13. Interações intermoleculares no composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (2.1).....	121

Figura 4.14. Projeção de $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (2.2) evidenciando a interação intramolecular.	122
Figura 4.15. Forma de empacotamento adotada pelos compostos da série $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PRR}')_2]_n$: (a) $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1), (b) $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (2.1) e (c) $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (2.2).	128
Figura 4.16. Projeção da estrutura do composto catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ (3). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.	131
Figura 4.17. (a) Cadeia polimérica unidimensional formada pelo composto $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ (3), ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i> e (b) geometria do centro metálico Hg(II).	132
Figura 4.18. Projeção da estrutura do composto catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (3.1). Elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.	134
Figura 4.19. Cadeia polimérica unidimensional formada pelo composto catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (3.1) ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i>	135
Figura 4.20. (a) Diagrama para o grupo espacial P21/c e projeções no plano <i>ac</i> do conteúdo de cela do composto 3 (b) e 3.1 (c) . Para maior clareza, excluíram-se os átomos hidrogenóides e as fenilas foram representadas com ligações tracejadas.	137
Figura 4.21. Representação do composto 3.2 na forma de elipsóides térmicos com probabilidade de 30%.	139
Figura 4.22. Representação do composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2]$ (3.2).	140
Figura 4.23. (a) Representação padrão da cela triclinica <i>P</i> -1 e (b) projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto 3.2 na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	142
Figura 4.24. Diferentes formas de empacotamento adotadas pelos compostos da série dos fosfinatos de mercúrio(II): (a) $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ (3), (b) $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (3.1) e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (3.2).	145
Figura 4.25. Projeção na forma de elipsóides térmicos da parte assimétrica do composto (4.1).	148
Figura 4.26. Estrutura polimérica do composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4.1).	149
Figura 4.27. Geometria de coordenação do átomo de Pb^{2+} no composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4.1).	151
Figura 4.28. Projeção na forma de elipsóides térmicos do composto catena- $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (4.2). Probabilidade de 50%.	152
Figura 4.29. Estrutura polimérica do composto catena- $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (4.2).	153
Figura 4.30. Geometria de coordenação piramidal quadrada distorcida para o centro metálico Pb^{2+} no composto 4.2	154
Figura 4.31. (a) Projeção no plano <i>ac</i> da cela unitária genérica, correspondente ao grupo espacial P2 ₁ /c; (b) Projeção da cela unitária do composto $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4.1); e (c) projeção da	

cela unitária do composto $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (4.2). Para maior clareza, excluíram-se os átomos hidrogenóides.....	157
Figura 4.32. Projeção da unidade assimétrica do composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (4.3).	158
Figura 4.33. Estrutura polimérica do composto $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (4.3).....	159
Figura 4.34. Poliedro de coordenação do átomo de chumbo em catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (4.3).	160
Figura 4.35. Em (a) projeção da cela unitária de catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 4.3 na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ e em (b) cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1$	163
Figura 4.36. Projeção da estrutura molecular do composto 4.4 com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas que não pertencem à unidade assimétrica.	165
Figura 4.37. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]$ 4.4.....	166
Figura 4.38. Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculada ao grupo espacial $P2_12_12$, nas diferentes direções cristalográficas: (a) $[100]$, (b) $[010]$, (c) $[001]$. ⁸⁰	168
Figura 4.39. Projeções no plano ac da cela unitária do composto 4.4. Para maior clareza excluiu-se os átomos hidrogenóides.....	169
Figura 4.40. Tipos de empacotamento adotados pelos compostos da série dos fosfinatos de chumbo(II): (a) $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4.1), (b) $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (4.2), (c) $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (4.3) e (d) $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})$ (4.4).	171
Figura 4.41. Projeção na forma de elipsóides termais para o composto $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{dmsO})_2$ (5.1).	176
Figura 4.42. Projeção do conteúdo de cela para o composto 5.1 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	177
Figura 4.43. Estrutura do composto policatenado $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{dmsO})_2$ (5.1).	177
Figura 4.44. Poliedro de coordenação do composto $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{dmsO})_2$ (5.1).	179
Figura 4.45. Projeção na forma de elipsóides termais da unidade assimétrica do composto $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{py})_2$ (5.2).....	180
Figura 4.46. Projeção do conteúdo de cela para o composto 5.2 na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$	181
Figura 4.47. Estrutura do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{Py})_2]_n$ (5.2).	181
Figura 4.48. Poliedro de coordenação do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{Py})_2]_n$ (5.2).	184
Figura 4.49. Projeção da estrutura cristalina do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ (6). Elipsóides termais com probabilidade de 50%..	185
Figura 4.50. Projeção do conteúdo de cela para o composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ (6).	186
Figura 4.51. Em (a) estrutura do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ (6) e em (b) geometria de coordenação para o centro metálico em 6..	187

Figura 4.52. Projeção da estrutura cristalina do composto catena-[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] (6.1). Elipsóides termiais com probabilidade de 50%.	189
Figura 4.53. Projeção da cela unitária para o composto catena-[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] (6.1) na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	190
Figura 4.54. Estrutura do poli-catena-[Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] _n (6.1).....	191
Figura 4.55. Estrutura na forma de elipsóides térmicos da unidade assimétrica do composto catena-[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2).	193
Figura 4.56. Conteúdo de cela para o composto catena-[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2).	193
Figura 4.57. Estrutura polimérica para o composto <i>catena</i> -[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2).	194
Figura 4.58. Geometria de coordenação para os dois átomos de cádmio cristalograficamente independentes no composto 6.2	196
Figura 4.59. Estrutura na forma de elipsóides termiais com 50% de probabilidade da parte assimétrica do composto catena-[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (dmf) ₂] (6.3).	198
Figura 4.60. (a) Projeção no plano <i>ac</i> da cela unitária de 6.3 e (b) Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> . Direção cristalográfica [0 1 0]. ⁸⁰	199
Figura 4.61. Estrutura policatenada do composto catena-[Cd(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (dmf) ₂] 6.3	199
Figura 4.62. Formação dos compostos poliméricos hexacoordenados com a incorporação do solvente na esfera de coordenação do centro metálico.	202
Figura 4.63. Forma de empacotamentos adotada pelos compostos (a) [Cd(O ₂ PPh) ₂ {OS(CH ₃) ₂ } ₂] _n 5.1 , (b) [Cd(O ₂ PPh) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n 5.2 , (c) [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n 6(c) , (d) [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n 6.1 , (e) [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ {OS(CH ₃) ₂ } ₂] _n 6.2 e (f) [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃)} ₂] _n 6.3	203
Figura 4.64. Termograma de decomposição para o composto [Cu(O ₂ HPPH) ₂ (H ₂ O)] _n (1)	205
Figura 4.65. Termograma de decomposição para o composto [Cu(O ₂ PPh ₂) ₂ (H ₂ O)] _n (2).	206
Figura 4.66. Termograma de decomposição para o composto catena-[Hg(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂] _n (3)	207
Figura 4.67. Termograma de decomposição para o composto [Pb(O ₂ PPh ₂) ₂] _n 4	208
Figura 4.68. Termograma de decomposição para o composto [Cd(O ₂ HPPH) ₂ (H ₂ O)] (5).....	209
Figura 4.69. Termograma de decomposição para o composto [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n (6).....	210
Figura A.1. Espectro de infravermelho para o composto ácido fenilfosfínico [HO(P=O)HPh] 1L	229
Figura A.2. Espectro de infravermelho para o composto ácido difenilfosfínico [HO(P=O)Ph ₂] 2L	229

Figura A.3. Espectro de infravermelho para o composto $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}]\}_n$ 1.....	230
Figura A.4. Espectro de infravermelho para o composto $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}](\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)\}_n$ 1.1.	230
Figura A.5. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 2.	231
Figura A.6. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})_2]_n$ 2.1.....	231
Figura A.7. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH})_2]_n$ 2.2.....	232
Figura A.8. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 3.	232
Figura A.9. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$ 3.1.....	233
Figura A.10. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ 3.2.	233
Figura A.11. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 4.....	234
Figura A.12. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ 4.1.....	234
Figura A.13. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$ 4.2.	235
Figura A.14. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ 4.3.....	235
Figura A.15. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ 4.4.	236
Figura A.16. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ 5.1.....	236
Figura A.17. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$ 5.2.....	237
Figura A.18. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 6.....	237
Figura A.19. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$ 6.1.	238
Figura A.20. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ 6.2.....	238
Figura A.21. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ 6.3.....	239

Lista de Histogramas

- Histograma 3.1.** Média das distâncias de ligação Cd–O, buscadas no C. S. D,⁶⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica. . 85
- Histograma 3.2.** Média das distâncias de ligação Cd–O, buscadas no C. S. D⁶⁵ em compostos com geometria de coordenação O_h^* 86
- Histograma 3.3.** Média das distâncias de ligação Cd–N, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação O_h^* .⁶⁵ 87
- Histograma 3.4.** Média das distâncias de ligação Cd–O, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação tetraédrica. 88
- Histograma 3.5.** Média das distâncias de ligação Cu–O buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco. 90
- Histograma 3.6.** Média das distâncias de ligação Cu–N, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco. 91
- Histograma 3.7.** Média das distâncias de ligação Hg–O, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a seis com quatro átomos de oxigênio e com dois átomos de nitrogênio em posição *trans*. 93
- Histograma 3.8.** Média das distâncias de ligação Hg–N, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a oito com quatro átomos de oxigênio e com dois átomos de nitrogênio em posição *trans*. 94
- Histograma 3.9.** Média das distâncias de ligação Hg–O, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação tetraédrica. 95
- Histograma 3.10.** Média das distâncias de ligação Pb–O, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.⁵⁸ .. 97
- Histograma 3.11.** Média das distâncias de ligação Pb–O, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco com quatro átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio.⁵⁸ 98
- Histograma 3.12.** Média das distâncias de ligação Pb–N, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco com quatro átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio.⁵⁸ 99

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] selecionados para o ácido fenilfosfínico.	69
Tabela 2.2. Ligações de Hidrogênio (Å, °).....	69
Tabela 3.1. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Cd–O e dados estatísticos dos histogramas.	84
Tabela 3.2. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Cu–O e Cu–N e dados estatísticos dos histogramas.....	89
Tabela 3.3. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Hg–O e Hg–N e dados estatísticos dos histogramas.....	92
Tabela 3.4. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Pb–O e Pb–N e dados estatísticos dos histogramas.....	96
Tabela 4.1. Condições de reflexão pertinentes aos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1$	105
Tabela 4.2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico $P2_12_12_1$	105
Tabela 4.3. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto 1.1	113
Tabela 4.4. Distâncias: átomo X–plano médio (Å) para os compostos 1.1 e 2.1	114
Tabela 4.5. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto 2.1	116
Tabela 4.6. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto 2.2	118
Tabela 4.7. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (1.1).	120
Tabela 4.8. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (2.1).	121
Tabela 4.9. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[Cu(O_2PPh)_2(OH_2)\{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}]$ (2.2)	122
Tabela 4.11. Distâncias de ligações da esfera de coordenação do centro Cu^{2+} nos compostos 1.1 , 2.1 e 2.2	126
Tabela 4.12. Resumo das distâncias de ligação para o fragmento O–P–O para os compostos 1.1 , 2.1 e 2.2	127
Tabela 4.13. Condições de reflexão observadas e elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial $P2_1/c$	130
Tabela 4.14. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto 3	133
Tabela 4.15. Distância e ângulos de ligação para o composto $[Hg(\mu_2-O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2]$ 3.1	136

Tabela 4.16. Distância e ângulos de ligação para o composto [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] 3.2	141
Tabela 4.17. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂] 3.2	141
Tabela 4.18. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 2L , 3 , 3.1 e 3.2	143
Tabela 4.20. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂] 4.1 ..	150
Tabela 4.21. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) (4.2)	154
Tabela 4.23. Distâncias dos átomos ao plano quadrático médio, em Å. Desvios quadráticos médios dos átomos componentes do plano equatorial para o composto 4.3	161
Tabela 4.24. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto [Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OS(CH ₃) ₂ } ₂] 4.3	162
Tabela 4.25. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bipy) 4.4	167
Tabela 4.26. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 2L , 4.1 , 4.2 , 4.3 e 4.4	169
Tabela 4.27. Condições de reflexão para o grupo espacial monoclinico <i>P21/n</i>	175
Tabela 4.28. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação, seleciona das para o composto Cd(O ₂ PPhH) ₂ (dmsO) ₂ 5.1	178
Tabela 4.29. Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o composto policatenado Cd(O ₂ HPPH) ₂ (Py) ₂ 5.2	183
Tabela 4.30. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação seleciona da para o composto 6	188
Tabela 4.31. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação seleciona da para o composto [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] _n 6.1	192
Tabela 4.32. Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto 6.2	197
Tabela 4.33. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação seleciona da para o composto [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (dmf) ₂] _n (6.3)	200
Tabela 4.34. Atribuições do espectro de infravermelho dos compostos 1L [HOP(O)PhH], [Cd(O ₂ PHPh) ₂] _n 5 , [Cd(O ₂ PHPh) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n 5.1 , [Cd(O ₂ PHPh) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] 5.2 , [HOP(O)Ph ₂] 2L , [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n 6 , [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n 6.1 , [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n 6.2 e [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OCHN(CH ₃) ₂) ₂] 6.3	201
Tabela 5.1 Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [Cu(O ₂ PHPh) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (1.1) , [Cu(O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)] (2.1) e [Cu(O ₂ PPh ₂)(OH ₂){(CH ₃) ₄ N ₂ C ₂ H ₄ }] (2.2)	214
Tabela 5.2 Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂] (3) , catena-[Hg(μ ₂ - O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂] (3.1) e [Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (3.2)	215
Tabela 5.3 Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂]	

(4.1), catena-[Pb(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅)] (4.2) e catena-[Pb(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] (4.3) e catena- [Pb(μ_2 -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'-bpy)] (4.4).	216
Tabela 5.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n (6), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] _n (6.1), [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (6.2) e [Cd(O ₂ PPh ₂) ₂ (OCHN(CH ₃) ₂) ₂] (6.3).	217
Tabela 5.5. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de [Cd(O ₂ PHPh) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂] _n (5.1), [Cd(O ₂ PHPh) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂] (5.2).....	218
Tabela 5.6. Rendimento e P.F. para os compostos sintetizados neste trabalho.....	226
Tabela 5.7 . Dados de análise elementar dos compostos sintetizados.	226
Tabela B.1. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 1.1 (Å ² x 10 ³). Desvio padrão entre parênteses.	239
Tabela B.2. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos (Å ² x 10 ³) dos átomos não hidrogenóides para o composto 1.1. Os parâmetros U _{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	240
Tabela B.3. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 2.1 (Å ² x 10 ³). Desvio padrão entre parênteses.	240
Tabela B.4. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos (Å ² x 10 ³) dos átomos não hidrogenóides para o composto 2.1. Os parâmetros U _{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	241
Tabela B.5. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 2.2 (Å ² x 10 ³). Desvio padrão entre parênteses.	242
Tabela B.6. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos (Å ² x 10 ³) dos átomos não hidrogenóides para o composto 2.2. Os parâmetros U _{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	242
Tabela B.7. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 3 (Å ² x 10 ³). Desvio padrão entre parênteses.	243
Tabela B.8. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos (Å ² x 10 ³) dos átomos não hidrogenóides para o composto 3. Os parâmetros U _{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	244
Tabela B.9. Coordenadas atômicas (x 10 ⁴) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não	

hidrogenóides do composto 3.1 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	244
Tabela B.10. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 3.1 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	245
Tabela B.11. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 3.2 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	245
Tabela B.12. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 3.2 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	246
Tabela B.13. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 4.1 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	246
Tabela B.14. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 4.1 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	247
Tabela B.15. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 4.2 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	247
Tabela B.16. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 4.2 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	248
Tabela B.17. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 4.3 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	249
Tabela B.18. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 4.3 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	249
Tabela B.19. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 4.4 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	250
Tabela B.20. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 4.4 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$	250
Tabela B.21. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não	

hidrogenóides do composto 6 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	251
Tabela B.22. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 6 . Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*) (b^*) U_{12}]$	251
Tabela B.23. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 6.1 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	252
Tabela B.24. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 6.1 . Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*) (b^*) U_{12}]$	252
Tabela B.25. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 6.2 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	253
Tabela B.26. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 6.2 . Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*) (b^*) U_{12}]$	254
Tabela B.27. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 6.3 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	255
Tabela B.28. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 6.3 . Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*) (b^*) U_{12}]$	256
Tabela B.29. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 5.1 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	257
Tabela B.30. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 5.1 . Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*) (b^*) U_{12}]$	257
Tabela B.31. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 5.2 ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.	257
Tabela B.32. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 5.2 . Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*) (b^*) U_{12}]$	259

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de estruturas moleculares que combinam compostos orgânicos e inorgânicos formando um único arranjo estrutural está em constante crescimento. A possibilidade em unir as propriedades físicas e químicas próprias de cada constituinte, faz com que estes tenham aplicações na síntese de novos materiais com propriedades úteis no estado sólido tais como condutividade, supercondutividade, magnetismo, ótica não linear, porosidade entre outras.^{1,2}

O objetivo passa a ser a síntese de compostos supramoleculares, ou seja, compostos formados pela união de estruturas moleculares através do uso de interações intermoleculares, através de um processo de pré-estruturação que permita o controle do empacotamento na síntese de sólidos cristalinos para que estes venham a apresentar propriedades específicas no estado sólido.^{3,4}

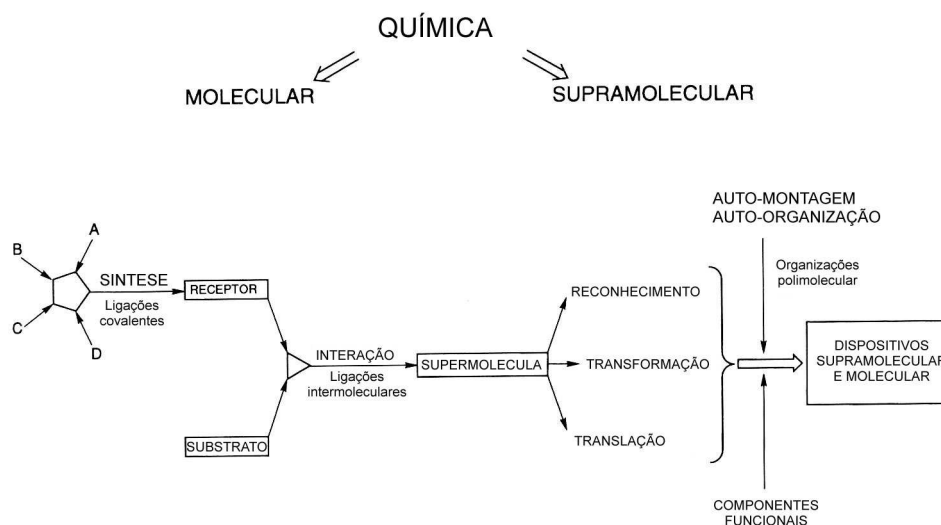
O esquema 1.1 resume a idéia do uso da química supramolecular na síntese de compostos moleculares ou supramoleculares. O esquema simplesmente propõe a formação de compostos a partir de ligações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio entre os componentes funcionais (entidades moleculares) em um processo de automontagem e auto-organização.

¹ Kahn, O. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 647-657.

² Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 511-522.

³ Braga, D.; Grepioni, F. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 601-608.

⁴ Desiraju, G. R. *Nature.* **2001**, 412, 397-400.



Esquema 1.1. Papel da química supramolecular na síntese de compostos moleculares e supramoleculares.⁵

Surgem então interesses em compostos que possam agir como precursores na síntese destes novos materiais, ou seja, compostos que possam formar sólidos supramoleculares com as ligações entre os componentes moleculares sendo formadas a partir de ligações de hidrogênio ou pontes de coordenação. Com isso, compostos do tipo organofosforados, como ácidos fosfônicos e fosfínicos e seus derivados (sais, ésteres), tornam-se atrativos para o acoplamento de moléculas.⁶

É importante ressaltar que nesses compostos as ligações do tipo P–O–C são clivadas somente sob drásticas condições hidrolíticas como refluxo em soluções concentradas de ácido clorídrico, tornando possível o uso de ácidos fosfóricos do tipo mono e dialquil como ligante tri e bidentado, respectivamente, bem como derivados dos ácidos fosfônicos e fosfínicos (Figura 1.1). E também, em solução, os grupamentos ácidos P–OH destes compostos não podem sofrer autocondensação descartando a formação de ligações do tipo P–O–P logo, a formação de estruturas incluindo grupos fosforados envolve ligações do tipo P–O–Metal como em fosfatos inorgânicos.⁷

⁵ Lehn, J. –M. *Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives*; Weinheim: Germany, **1995**.

⁶ Vioux, A.; Bideau, J. Lê.; Mutin, H.; Leclercq, D. *Top Curr. Chem.* **2004**, 232, 145-174.

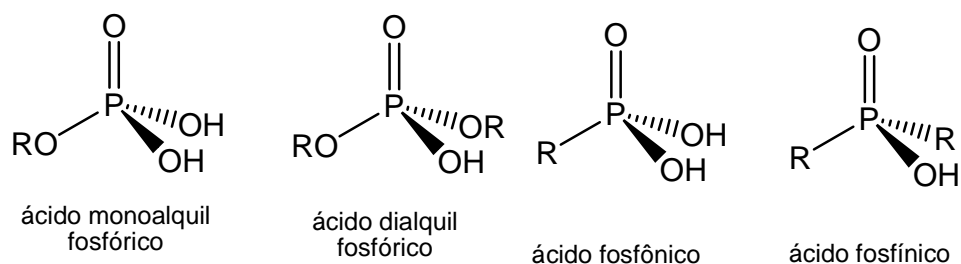


Figura 1.1. Compostos organofosforados do tipo bi e tridentado.⁶

O presente trabalho relata a síntese e caracterização de novos compostos organoxifosforados através do uso de dois tipos diferentes de ácidos fosfínicos: ácido fenilfosfínico e difenilfosfínico que através da desprotonação do grupamento hidroxila formam os ânions fenilfosfinato e difenilfosfinato respectivamente, os quais exibem uma grande variedade de ligações metal–ligante como mostrado na Figura 1.2.

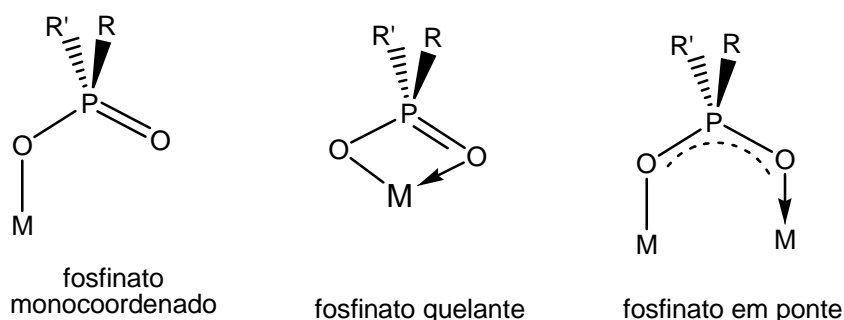


Figura 1.2. Modos de coordenação de ligantes fosfinatos a centros metálicos.

Outro aspecto relevante no uso de fosfinatos como precursores de novos materiais é o fato de que fosfinatos, $[R_2PO_2]^-$, possuem dois grupos orgânicos que podem ser modificados para controlar o arranjo no cristal; formam ligações fortes com metais através de seus átomos de oxigênio (uma coordenativa e outra dativa); e interage com moléculas vizinhas para formar ligações intermoleculares.

Ácidos Fosfínicos apresentam-se como ácidos carboxílicos, mas formam ligações de hidrogênio intermolecular duas vezes mais fortes do que os ácidos carboxílicos.^{7,8} A grande diferença de eletronegatividade entre os átomos oxigênio e fósforo cria um dipolo grande no eixo da ligação com o átomo de fósforo positivo e o átomo de oxigênio com carga

⁷ Perrin, C.L.; Nielson, J.B. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1997**, 48, 511-544.

⁸ Columinas, C.; Teixidó, J.; Cemeli, J.; Luque, F.J.; Orozco, M. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 2269-2276.

negativa. A atração eletrostática, entre o doador oxigênio e o receptor hidrogênio, fica muito forte.

Além do mais, no estado sólido, ácidos carboxílicos geralmente formam ciclos simétricos formados de pares de ácidos onde os dois átomos de hidrogênio ficam posicionados entre os dois pares dos átomos de oxigênio. Essa formação é centro-simétrica, e, assim, não permite propriedades de óptica não-linear. Ao contrário, ácidos fosfínicos formam cadeias no estado sólido, formando camadas de grupos $O=P-O-H$ acompanhadas pelos grupamentos orgânicos.⁹ Ver figura 1.3.

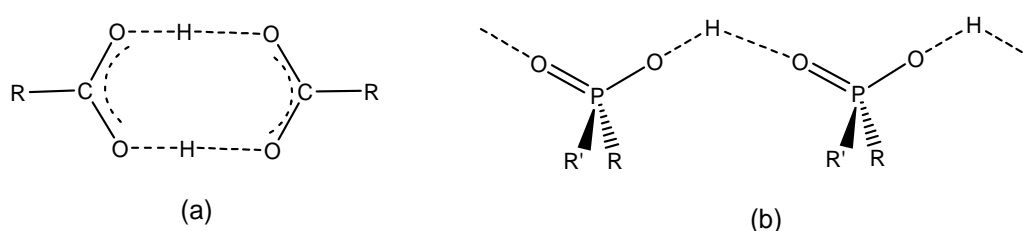


Figura 1.3. Ligações de hidrogênio típicas de (a) ácidos carboxílicos e (b) ácidos fosfínicos.⁹

1.1. Objetivos

Após a parte introdutória é válido definir como principais objetivos deste trabalho:

- Realizar a síntese e caracterização de novos compostos metal fosfinatos do tipo $M(O_2PPh)_2$ e $M(O_2PPh)_2$ no qual, M = metal e Ph = fenila.

Avaliar a influência dos grupamentos orgânicos, ligados ao átomo de fósforo nos fosfinatos estudados, sobre as propriedades estruturais resultantes;

- Analisar a ocorrência de associações supramoleculares e de ligações inter e intramoleculares do tipo ligações de hidrogênio, através do uso da técnica de difração de raios-X em monocristais;

⁹ Druyan, M.E.; Reis, A.H.; Gebert, E.; Peterson, S.W.; Mason, G.W.; Peppard, D.F. *J. Am.Chem. Soc.* **1976**, 98, 4801-4805.

- Estudar comparativamente a influência dos diferentes centros metálicos Co(II) , Pb(II) , Hg(II) e Cd(II) na formação dos compostos poliméricos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A combinação de íons metálicos e ligantes orgânicos multi-dentados em uma única estrutura tem atraído grandes atenções na busca de compostos com propriedades úteis no estado sólido, representando uma rota promissora na síntese de novos materiais.¹⁰ Para este fim, inúmeros polímeros de coordenação com cadeias multidimensionais, compostas de canais ou cavidades de vários tamanhos e formas, vêm sendo sintetizados.¹¹ Estes polímeros de coordenação que combinam compostos orgânicos e inorgânicos são de grande interesse devido as suas aplicações potenciais em troca iônica, catálise, adsorção molecular, condutividade elétrica, magnetismo e propriedades óticas através de um planejamento prévio da estrutura final do composto polimérico no estado sólido. Este controle prévio do tipo de estrutura adotada por compostos sólidos cristalinos para que estes venham a ter propriedades específicas é conhecido como “engenharia cristal” e vem sido amplamente utilizado nos últimos anos.¹² Logo, na busca destes novos materiais compostos organoxifosforados tornam-se ideais, pois possuem grupos orgânicos que podem ser modificados para controlar o arranjo da estrutura cristalina e além do mais, formam fortes ligações com centros metálicos através de seus átomos de oxigênio.¹⁴

A química de polímeros de coordenação formados por ligantes do tipo organoxifosforados é conhecida desde 1962 sendo que os primeiros relatos envolvem o preparo de compostos de coordenação com ácido fenilfosfônico coordenados a centros metálicos do tipo Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} .¹³ O recente crescimento na área de polímeros de coordenação se deve ao fato destes compostos virem a ter propriedades úteis no estado sólido, como condutividade, supercondutividade, magnetismo, ótica não linear e porosidade, tornando-se fortes precursores na síntese de

¹⁰ Stupp, S. L.; Braun, P. V. *Science* **1997**, 277, 1242-1247.

¹¹ Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, 295, 469-472.

¹² Braga, D.; Grepioni, F. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 601-608.

¹³ Block, B. P.; Simkin, J.; Ocone, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1749-1750.

novos materiais. A seguir serão relatados os principais compostos dentro da classe de organoxifosforados presentes na literatura. Destacando-se desde os primeiros sintetizados nos anos de 1960 até os mais atuais, dando ênfase às características químicas e estruturais dos mesmos.

Vioux e colaboradores¹⁴ em seu *review* publicado em 2004 representam o marco no ressurgimento dos interesses em síntese de compostos organoxifosforados. Neste *review* os autores dão destaque às características estruturais que fazem com que compostos do tipo fosfonatos, fosfinatos e fosfatos tenham grande potencial na síntese de novos materiais com propriedades úteis no estado sólido tais como catálise, extração de íons, cromatografia, entre outras. Entre estas características destacam-se as formações de estruturas que envolvem ligações do tipo P–O–M (M = metal) de amplo retrospecto na formação de compostos poliméricos e, além disso, a grande estabilidade da ligação P–C possibilitando a introdução de componentes orgânicos com propriedades específicas para determinado fim.

O escopo da presente revisão está limitado em uma análise estrutural incluindo compostos do tipo fosfonatos, fosfinatos e mono e dialquilfosfatos metálicos formando estruturas com arranjos uni, bi e tridimensionais. A seguir destacam-se os principais itens desta revisão.

2.1. Características Estruturais de Fosfinatos e Fosfonatos Metálicos

Neste item destaca-se a preferência dos fosfonatos metálicos em adotar estruturas do tipo laminares (bidimensionais). Nestes compostos as unidades O_3PC formam tetraedros com um plano característico formado por três átomos de oxigênio e apontando para fora deste plano, grupamentos orgânicos hidrofóbicos favorecendo um arranjo bidimensional. Entretanto, estruturas unidimensionais e tridimensionais podem ser obtidas dependendo do centro metálico, do grupamento orgânico presente e dos parâmetros de síntese.

¹⁴ Vioux, A.; Bideau, J. Le.; Mutin, P. H.; Leclercq, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 232, 145-174.

Porém, diminuindo-se o número de coordenação do átomo de fósforo através da introdução de uma segunda ligação P–C, por exemplo, através do uso de ácidos fosfínicos $R_2P(O)OH$, obtém-se compostos do tipo fosfinatos metálicos que na sua maioria apresentam arranjos estruturais do tipo cadeias poliméricas unidimensionais. Finalmente, jogando com a escolha dos componentes orgânicos (R) bem como com os parâmetros de síntese é possível a obtenção de compostos moleculares (dimensão zero). Daqui por diante estes pontos serão relatados de uma forma resumida através de compostos do tipo fosfatos e fosfinatos metálicos buscados na literatura. Isto nos proporcionará uma visão da versatilidade desses compostos na síntese de novos materiais com propriedades físicas, químicas e estruturais pré-determinadas.

2.1.1 Fosfonatos Metálicos

2.1.1.1 Estruturas em Camadas

Fosfonatos metálicos são usualmente preparados pela reação do ácido fosfônico com o sal do metal sob condições hidrotermais.¹⁵ Estruturas laminares em camadas são predominantes para a maioria dos metais, estando os grupamentos orgânicos orientados aproximadamente perpendiculares à região inter laminar. Este tipo de estrutura é obtido na maioria dos fosfonatos metálicos divalentes do tipo $[M^{II}(O_3PR)(H_2O)]$ como por exemplo no composto $[Fe(O_3PCH_2CH_3)(H_2O)]$, Figura 2.1, onde o ligante etil fosfonato ora atua como ponte entre dois átomos de ferro adjacentes, ora como quelato.¹⁶ Esta estrutura consiste em camadas compactas de íons metálicos Fe(II) com ambiente de coordenação octaédrico ocupados por cinco átomos de oxigênio provenientes dos ligantes fosfonatos e um átomo de oxigênio de uma molécula de água.

¹⁵ Clearfield, A.; Wang, Z. K. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*, **2002**, 2937-2947.

¹⁶ Bideau J. Le.; Payen, C.; Bujoli, B. *CR Acad Sci Paris Série II* 320; 141.

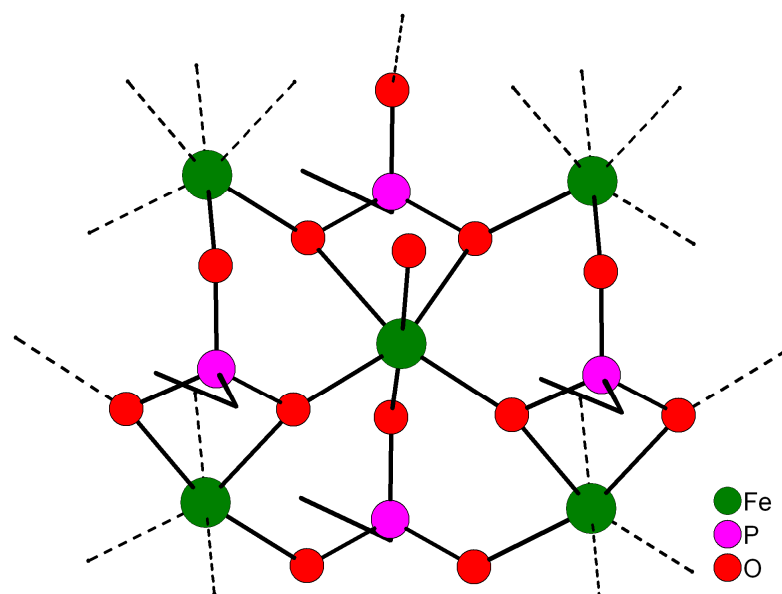


Figura 2.1. Representação do composto $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ na formação de camadas bidimensionais.¹⁶

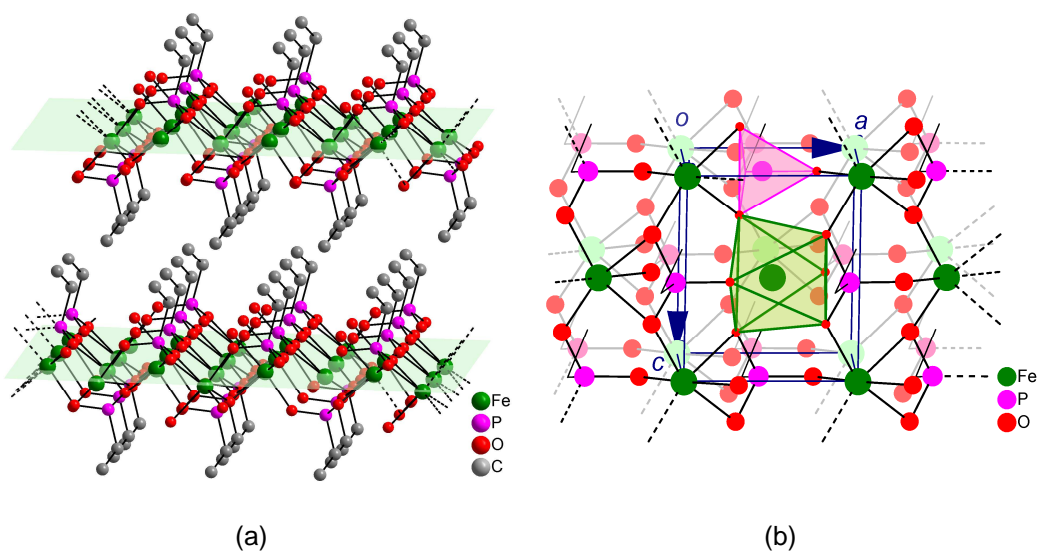


Figura 2.2. (a) Camadas de $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ mostrando os grupos etil na região inter laminar e (b) representação da célula do composto $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, mostrando o ambiente de coordenação octaédrico e tetraédrico para os átomos de ferro e fósforo, respectivamente.¹⁶

A Figura 2.2(b) mostra o empacotamento de célula para o composto $[\text{Fe}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$, bem como destaca a geometria de coordenação octaédrica do átomo de ferro e a geometria tetraédrica do átomo de fósforo do grupamento fosfonato. O tetraedro do grupo fosfonato, formado por três átomos de oxigênio e um átomo de carbono, tem sua base formada por átomos de oxigênio aproximadamente paralelos a camada inorgânica.

Já, o átomo de carbono (conseqüentemente o grupamento orgânico) aponta na direção do espaço interlaminar logo, à distância interlaminar está diretamente relacionada ao volume do grupamento orgânico, conforme Figura 2.2(a).

Siqueira e colaboradores¹⁷ em 2005 relatam a síntese e caracterização estrutural do primeiro fosfonato com um íon metálico monovalente. Trata-se do composto $[K_2(C_6H_6O_3P)_2(C_3H_7NO)(H_2O)]_n$, de estrutura bastante complexa, com camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc* tendo a distância interlaminar de 15,327(4) Å e dois átomos de potássio cristalograficamente independentes localizados entre uma dupla camada de ligantes (água, dimetilformamida e dois ligantes fenilfosfonatos independentes cristalograficamente), os quais coordenam-se aos centros metálicos de potássio via seus átomos de oxigênio. Seis átomos de oxigênio coordenam-se a um dos átomos de potássio e sete átomos de oxigênio ao outro conforme Figura 2.3.

Uma rede bidimensional é formada, paralela ao plano cristalográfico *bc* conforme Figura 2.4(a). A formação da rede é possível devido às ligações de hidrogênio formadas entre os átomos de hidrogênio dos grupamentos hidroxil dos ligantes fosfonatos (H13A ou H23A) com os átomos de oxigênio com carga negativa (O12 ou O22) dos fosfonatos vizinhos ao longo do eixo cristalográfico *b*, que por sua vez são interconectados na direção cristalográfica *c* através de ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio da dupla ligação (O11 ou O21) com os hidrogênios das moléculas de água (H1A ou H1B). O empacotamento é apresentado na Figura 2.4(b).

¹⁷ Siqueira, M. R.; Facco, J. T.; Lang, E. S.; Lorenzini, F.; Rizzatti, M. R.; Ellena, J.; Burrow, R. A. *Acta Crystallogr.* **2005**, C61, m161-m164.

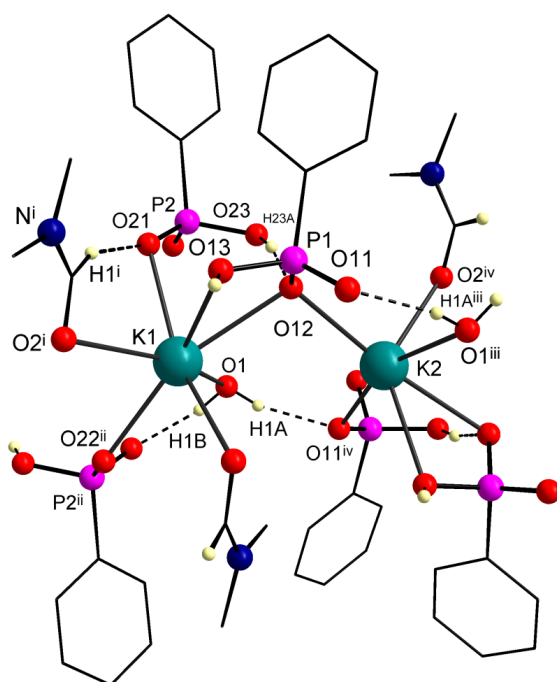


Figura 2.3. Representação do composto $[K_2(O_3HPC_6H_5)_2(C_3H_7NO)(H_2O)]_n$, demonstrando a geometria de coordenação ao redor dos átomos de potássio.¹⁷

Códigos de simetria: i1-x, 2-y, 1-z; ii1-x, 1-y, 1-z; iii1-x, $\frac{1}{2} + y$, $\frac{1}{2} - z$, iv1-x, y- $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} - z$.

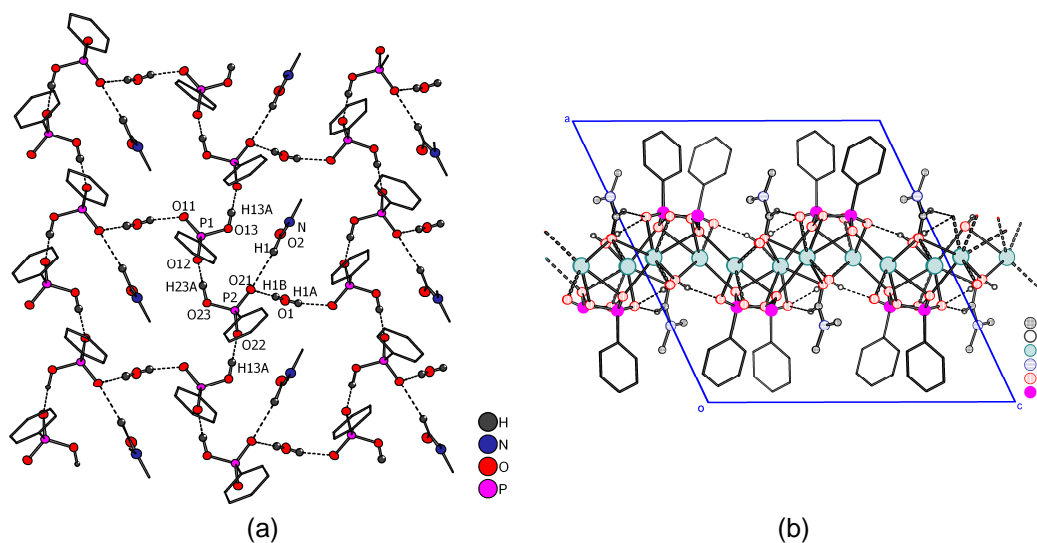


Figura 2.4. (a) Vista da rede bidimensional em $[K_2(O_3HPC_6H_5)_2(C_3H_7NO)(H_2O)]_n$, mostrando as ligações de hidrogênio entre os ligantes fenilfosfonatos e as moléculas de água. Considera-se a direção vertical paralela ao eixo *b* e a horizontal paralela ao eixo *c*. (b) Vista perpendicular ao plano *ac* da estrutura polimérica de $[K_2(O_3HPC_6H_5)_2(C_3H_7NO)(H_2O)]_n$.¹⁷

E por fim vale salientar que devido ao número de compostos isoestruturais, estudos sistemáticos de propriedades físicas de fosfonatos metálicos tornam-se interessante, como por exemplo, o estudo sistemático

de propriedades magnéticas pode ser conduzido a partir da variação de centros metálicos paramagnéticos. A parte orgânica também pode ser variada sistematicamente para produzir determinados efeitos resultando em propriedades macroscópicas úteis como em $[(VO)^\text{II}(O_3PR)(H_2O)]^{18}$ onde a variação do grupamento R provocou uma mudança na distância interlamilar, porém sem nenhuma modificação na estrutura da camada inorgânica.

2.1.1.2 Outras Estruturas

Nem sempre a estrutura resultante dos fosfonatos metálicos é do tipo laminar. Muitos compostos com estruturas porosas têm sido obtidos, como em $\beta\text{-Cu}(O_3PCH_3)$,¹⁹ Figura 2.5. O diâmetro encontrado nos canais mede em torno de 6 a 10 Å, os grupamentos orgânicos, neste caso constituído por metilas, apontam para o centro dos canais dando a este caráter hidrofóbico.

Além destes, caracterizam-se compostos unidimensionais como em muitos urânio fosfonatos, dentre os quais se destaca o composto $[UO_2(O_3PC_6H_5)] \cdot 0,7H_2O$ ²⁰ (Figura 2.6) formando canais moleculares com caráter hidrofílico. Neste caso, os anéis fenílicos apontam para fora ao longo dos canais inorgânicos e as moléculas de água estão localizadas no centro dos canais. O diâmetro dos canais nestes compostos fica em torno de 12 Å.

¹⁸ Huan, G.; Jacobson, A. J.; Johnson, J. W.; Corcoran, E. W. *Chem. Mater.* **1990**, 2, 91-93.

¹⁹ Le Bideau, J.; Payen, C.; Palvadeau, P.; Bujoli B. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4885-4890.

²⁰ Poojary, D. M.; Grohol, D.; Clearfield, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1508-1510.

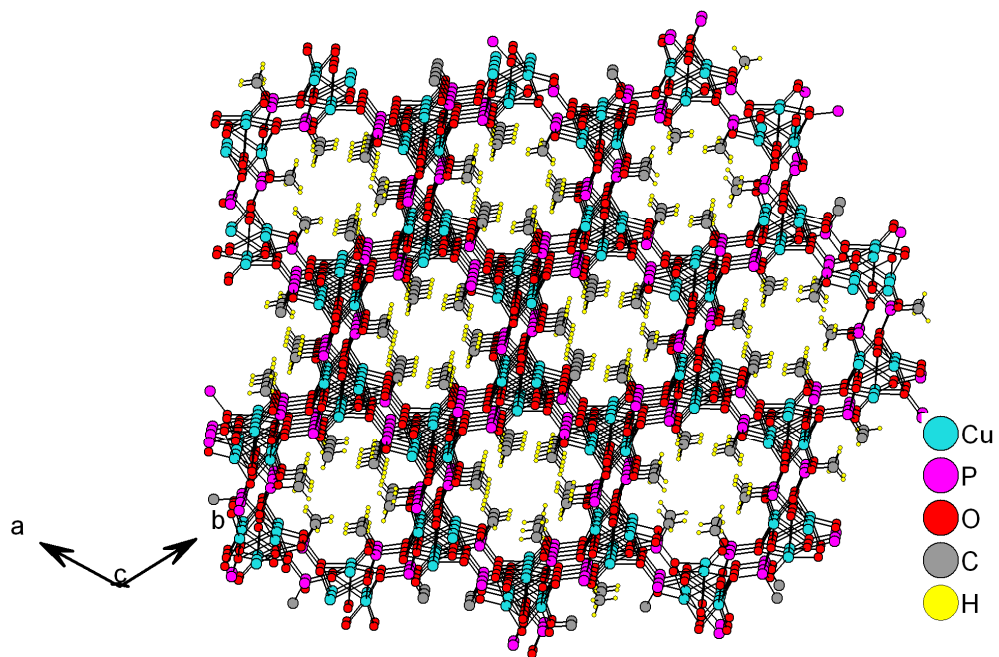


Figura 2.5. Canais hidrofóbicos do composto $\beta\text{-Cu}(\text{O}_3\text{PCH}_3)$; os grupamentos metilas apontam para o centro dos canais.¹⁹

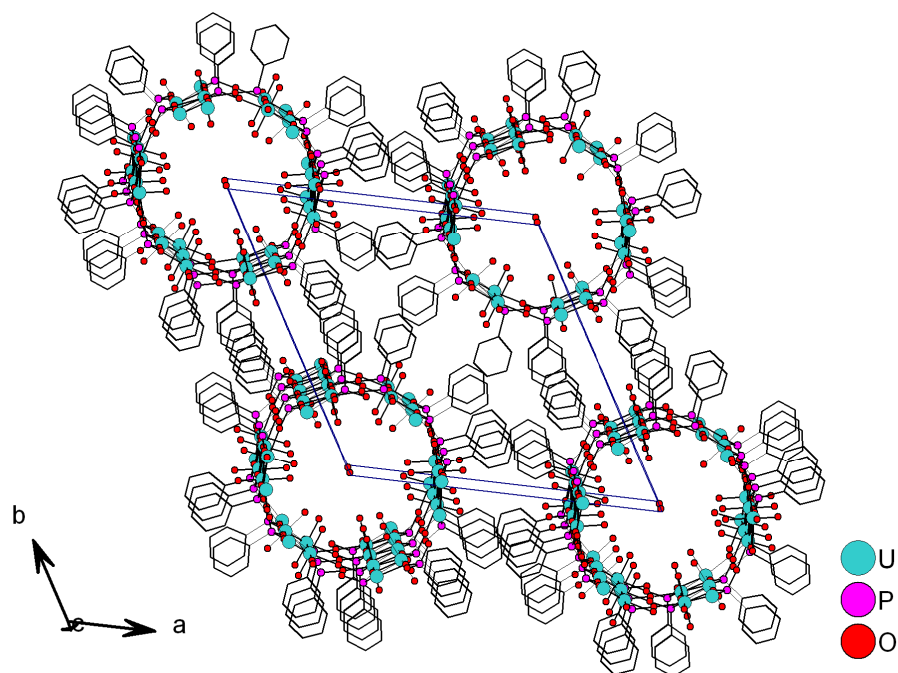


Figura 2.6. Canais hidrofílicos de $[\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)] \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$ com os átomos de oxigênio das moléculas de água representados no centro dos canais.²⁰

2.1.1.3 Influência dos Grupamentos Orgânicos

O efeito do tamanho dos grupamentos orgânicos na estrutura é bem ilustrado na série vanadil, onde duas estruturas diferentes em camadas,

(VO)(O₃PR)·H₂O e (VO)(O₃PR)·1,5H₂O, foram obtidas modificando-se o grupamento R por um grupo fenil e por um toluil respectivamente. Análise de difração de raios-X em monocristal revelou uma superfície final disponível de 32 Å² em (VO)(O₃PR)·H₂O e 36 Å² no composto (VO)(O₃PR)·1,5H₂O na forma de empacotamento adotada pelas estruturas, refletindo a influência do tamanho do grupamento orgânico na estrutura.¹⁸ Outro exemplo interessante do efeito causado pelo volume do grupamento orgânico é demonstrado por fosfonatos de cobalto(II). Considerando que estes fosfonatos metálicos apresentam arranjo laminar com grupos alquílicos e fenílicos, o grupamento *ter*-butil conduz a um arranjo laminar mais ondulado, no qual os átomos de cobalto apresentam sítios de coordenação octaédrico e tetraédrico simultaneamente (Figura 2.7).²¹

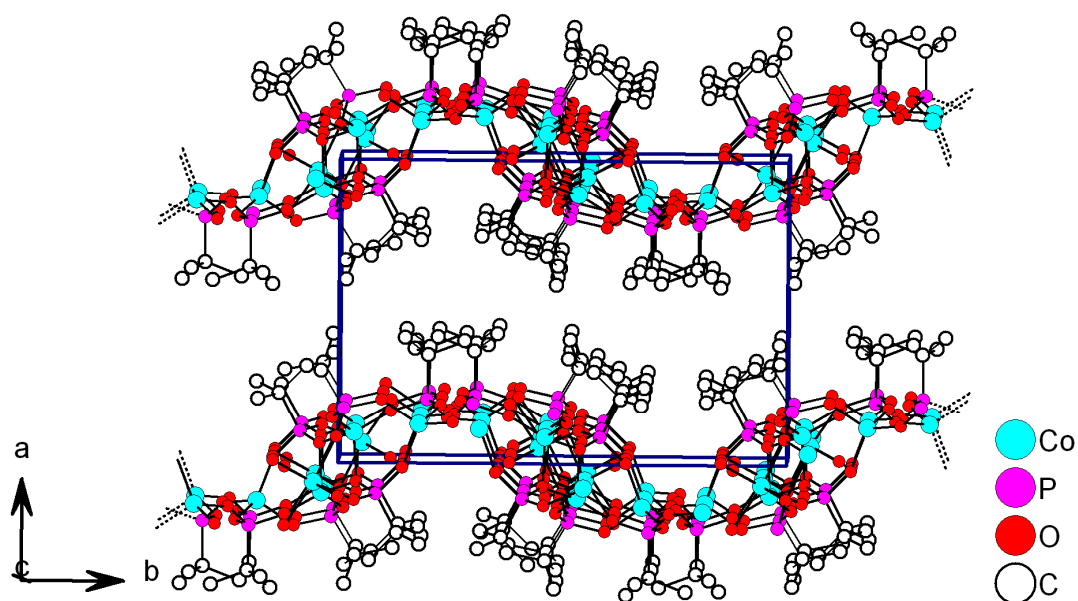


Figura 2.7. Camadas onduladas do composto [Co(O₃P^{tert}-Bu)]·H₂O.²¹

Exemplos interessantes do modo através do qual os grupamentos orgânicos orientam a química de coordenação dos ácidos fosfônicos com metais são dados através da preparação de fosfonatos metálicos enantioméricamente puros. A reação do (*R*) ou (*S*) -2,2'-dietoxi-1,1'-binaftaleno-6,6'-ácido bisfosfônico (Figura 2.8) com MnCO₃, CoCO₃, CuO e

²¹ Le Bideau, J.; Jouanneaux, A.; Payen, C.; Bujoli, B.; *J. Mater Chem.*, **4**,1994, 1319-1323.

[Zn(ClO₄)₂·6H₂O] conduziu ao fosfonato metálico correspondente com estrutura porosa do tipo enantiômero supramolecular de modo que os poros homoquirais destes fosfonatos metálicos podem ser aplicados em separações enantioseletivas e catálise assimétrica.²²

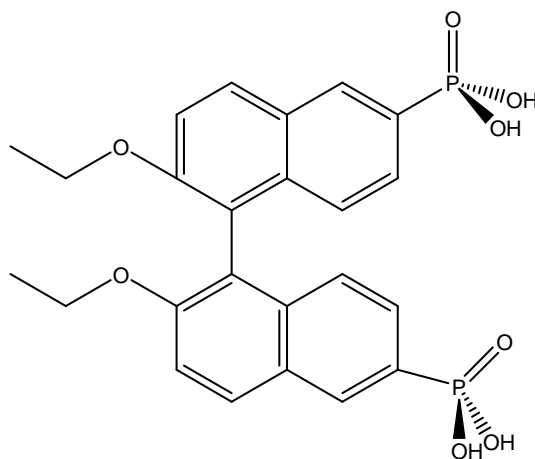


Figura 2.8. (R) ou (S)-2,2'-dietoxi-1,1'-binaftaleno-6,6'- ácido bisfosfônico.²²

2.1.1.4 Uso de grupos fosfonatos bi e trifuncional. Estruturas em pilares

Uma maneira para induzir a variação estrutural é o incremento ao grupo fosfonato de grupos orgânicos com funções terminais do tipo hidróxidos, aminas, amidas, carboxilatos e ácidos carboxílicos que possam coordenar-se aos centros metálicos. Em muitos casos este caminho resulta na formação de camadas bidimensionais inorgânicas conectadas por grupos orgânicos formando estruturas do tipo pilares, atribuindo à estrutura um caráter tridimensional.

Ácidos carboxifosfônicos na maioria das vezes levam a estruturas do tipo pilares como em Zn₃(O₃PC₂H₄CO₂)₂.²³ Outros grupos funcionais levam a estruturas cristalinas com micro poros, tal como os derivados de aminas Zn(O₃PC₂H₄NH₂),²⁴ hidroxil derivados Zn(O₃PCH₂OH),²⁵ e deriva-

²² Evans, O. R.; Manke, D. R.; Lin, W. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3866-3874.

²³ Drumel, S.; Janvier, P.; Barboux, P.; Bujoli-Doeuff, M.; Bujoli, B. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 148-156.

²⁴ Drumel, S.; Janvier, P.; Deniaud, D.; Bujoli, B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1051-1052.

²⁵ Hix, G. B.; Kariuki, B. M.; Kitchin, S.; Tremayne, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1477-1481.

dos de amidas $Zn(O_3PCH_2C(O)NH_2)H_2O$,²⁶ cujas estruturas apresentam características porosas e se estendem nas três direções.

Ácidos bifosfônicos do tipo $H_2O_3RPO_3H_2$ (R= grupo aril rígido, grupo alquil flexível ou grupo alquil-aril) são amplamente usados para formar pilares covalentes entre as camadas adjacentes. Os últimos trabalhos com bifosfonatos podem ser ilustrados através da síntese do composto $Cu_2(O_3PCH_2PO_3)$.²⁷

2.1.1.5 Algumas Aplicações de Fosfonatos Metálicos em Camadas ou em Pilares

A ampla variedade estrutural descrita até então introduz numerosos estudos visando o planejamento de arranjos estruturais com determinados grupos funcionais que venham ditar certas características físicas e químicas em determinados compostos para que estes venham ter aplicações úteis no estado sólido tais como troca iônica, sensores, condutividade elétrica, catálise, entre outras.

A intercalação de espécies químicas é amplamente estudada em fosfonatos laminares. Compostos do tipo fosfonatos de vanadil $(VO)^{II}O_3PR \cdot 2H_2O$ exibem a capacidade de trocar moléculas de água presentes em sua estrutura na forma de solvato por álcoois primários de cadeias alquílicas com 2 a 18 átomos de carbono.²⁸ Já em compostos laminares do tipo naftilfosfonatos de vanadil a presença de grupos naftalenos cromóforos podem formar espécies excitadas. As emissões fluorescentes exibiram variações de acordo com o comprimento da cadeia do álcool intercalado, oferecendo possibilidades para aplicações como sensores.²⁹ A troca de moléculas de água coordenadas por aminas primárias em fosfonatos de cobre, zinco, cobalto e cádmio têm sido também estudada.³⁰ Uma característica notável nestas reações de intercalação é o caráter se-

²⁶ Hix, G. B.; Turner, A.; Kariuki, B. M.; Tremayne, M.; MacLean, E. J. *J. Mater Chem.* **2002**, 12, 3220-3227.

²⁷ Barthelet, K.; Nogue, M.; Riou, D.; Férey, G. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4910-4918.

²⁸ Johnson, J. W.; Jacobson, A. J.; Butler, W. M.; Rosenthal, S. E.; Brody, J. F.; Lewandowski, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 381-383.

²⁹ Torgerson, M. R.; Nocera, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(1996), 8739-8740.

³⁰ Clearfield, A.; *Progr. Inorg. Chem.* **1998**, 47, 371.

letivo uma vez que, somente álcoois ou aminas primárias são intercaladas, enquanto que, álcoois e aminas secundárias e terciárias são excluídas, devido à impossibilidade estérica destes compostos em migrarem para os sítios de coordenação.

Compostos em camadas do tipo fosfonatos metálicos com metais de valência IV são também amplamente usados, particularmente fosfonatos de zircônio devido à versatilidade de sua síntese e a possibilidade em planejar seus arranjos estruturais para que contenham características próprias para determinados fins. Fosfonatos de zircônio são usualmente preparados através do aquecimento em solução aquosa de um sal do metal no estado de oxidação quatro (exemplo $ZrOCl_2$) com um ácido fosfônico a uma temperatura em torno de 60-80 °C.³²

Vale salientar ainda que, a combinação de compostos do tipo oxifosforados propicia estruturas com características próprias: combinações do tipo fosfato/fosfonato, fosfito/fosfonato são bastante usuais.³¹ Compostos que possam agir como pilares estruturais também têm sido introduzidos para aplicações específicas principalmente no que diz respeito ao ganho de porosidade. O composto de zircônio(IV) representado na Figura 2.9 exemplifica bem este tipo de estratégia, onde sítios do tipo ortofosfatos e fosfonatos estão presentes formando pontes e o uso do ácido N, N'-etil-4,4'-bipy-bi(fosfônico) na síntese do composto propicia a formação de pilares na estrutura final do composto $[Zr_2(PO_4)\{O_3PCH_2CH_2(bipy)CH_2CH_2PO_3\}]X_3 \cdot 3H_2O$, onde X = halogênio.³²

³¹ Alberti, G.; Boccali, L.; Casciola, M.; Massinelli, L.; Montoneri, E. *Solid State Ionics*. **1996**, 84, 97-104.

³² Byrd, H.; Clearfield, A.; Poojary, D.; Reis, K. P.; Thompson, M. E. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2239-2246

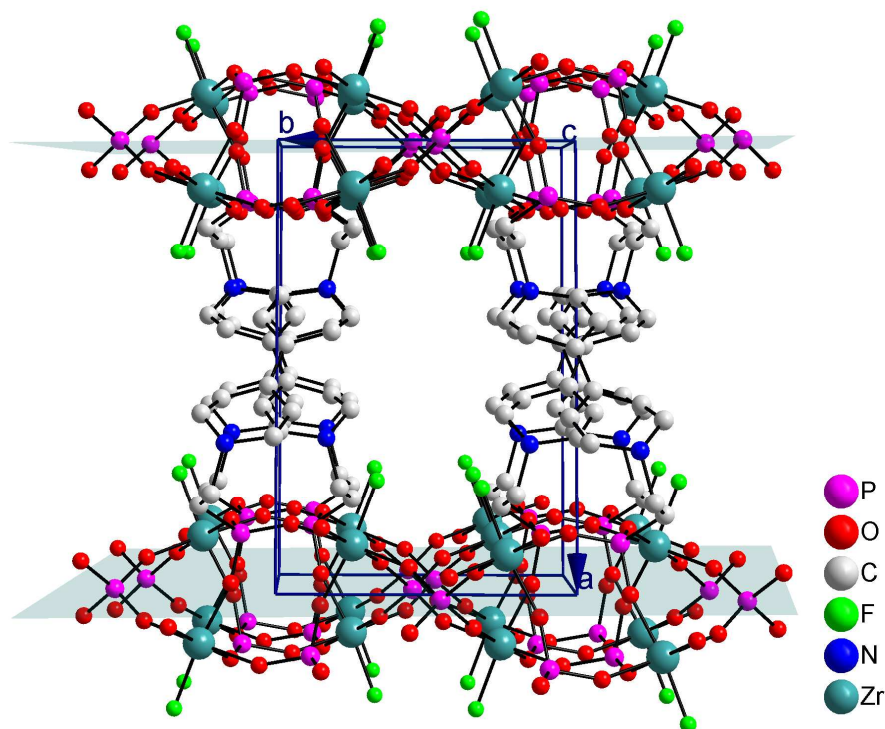


Figura 2.9. Representação esquemática da estrutura em pilares do composto $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2(\text{bipy})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.³²

Na busca de novos polímeros de coordenação com estruturas multidimensionais compostas de canais ou cavidades de vários tamanhos e formas, Liao e colaboradores³³ em 2001 publicaram a síntese de três novos polímeros de coordenação envolvendo ligantes do tipo fosfonato e fosfinato: $\text{Co}(\text{O}_3\text{PH})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{PH})_2(4,4'\text{-bpy})$ e $\text{Mn}[\text{O}_2\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2(4,4'\text{-bipy})$ no qual, (4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina), foram sintetizados por aquecimento com microondas e caracterizados por difração de raios-X em monocristal.

Análise cristalográfica revelou que o composto $\text{Co}(\text{O}_3\text{PH})(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})$ apresenta uma estrutura tridimensional formada por camadas de $\text{Co}(\text{O}_3\text{PH})(\text{H}_2\text{O})$ ligadas transversalmente por ligantes 4,4'-bipy, resultando em uma estrutura semelhante a uma grade retangular com as distâncias $\text{Co} \cdots \text{Co}$ variando em $5,4 \times 11,5 \text{ \AA}$, conforme Figura 2.10(b). Os íons Co^{2+} adotam uma geometria octaédrica, como mostra a Figura 2.10(a). Os dois átomos de nitrogênio, de duas 4,4'-bipy diferentes, estão em posição *trans* um para o outro, ocupando as posições axiais. Três á-

³³ Liao, J. -H.; Chen, P. -L.; Hsu, C. -C.; *J. Phys. Chem. Solid.* **2001**, 62, 1629-1642.

tomos de oxigênio de cada um dos três diferentes grupamentos $[\text{HPO}_3]^{2-}$ estão localizados nas posições equatoriais, enquanto uma molécula de água ocupa a posição equatorial restante. Como mostrado no arranjo da Fig. 2.10(b), as moléculas de água coordenadas estão apontadas para dentro dos túneis contínuos paralelos ao eixo cristalográfico b .

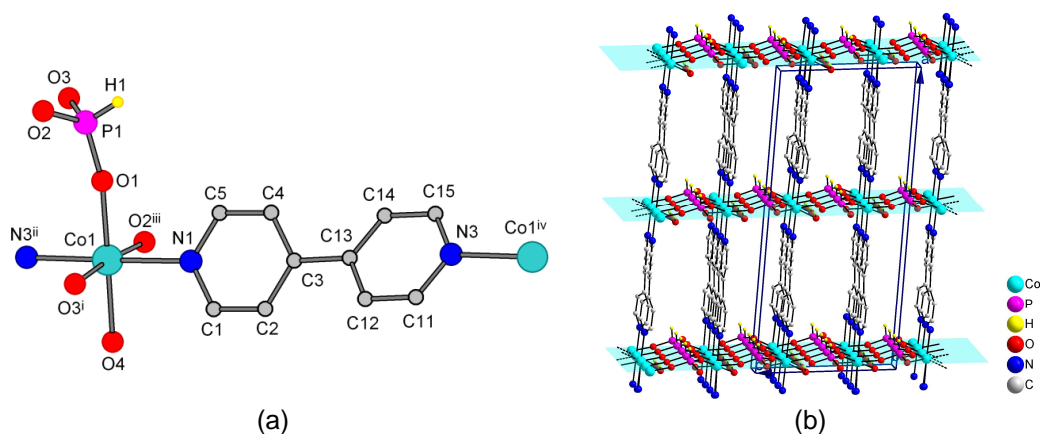


Figura 2.10. Diagrama representativo do composto $\text{Co}(\text{O}_3\text{PH})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})$. (a) Diagrama da unidade assimétrica e (b) diagrama do empacotamento mostrado ao longo do eixo cristalográfico a .³³

Operadores de simetria: $^i x, y-1, z$; $^{ii} x-1/2, y+1/2, z$; $^{iii} x, 1-y, z-1/2$; $^{iv} x+1/2, y-1/2, z$.

Análise cristalográfica por raios-X em monocristal revela que o composto $[\text{Zn}_2(\text{O}_3\text{PH})_2(4,4'\text{-bipy})]$ é formado por camadas onduladas de $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{PH})]$ interconectadas por ligantes 4,4'-bipy, resultando também em uma estrutura tridimensional conforme apresentado na Figura 2.11(b). Nas camadas de $[\text{Zn}(\text{O}_3\text{PH})]$, ambos os átomos de Zn e P adotam um ambiente de coordenação tetraédrico como pode ser mais bem visualizado pela unidade assimétrica representada na Figura 2.11(a). Cada tetraedro de Zn tem seus vértices ocupados por três átomos de oxigênio de três grupamentos HPO_3^{2-} e o quarto sítio de coordenação é ocupado por um átomo de nitrogênio de um ligante 4,4'-bipy.

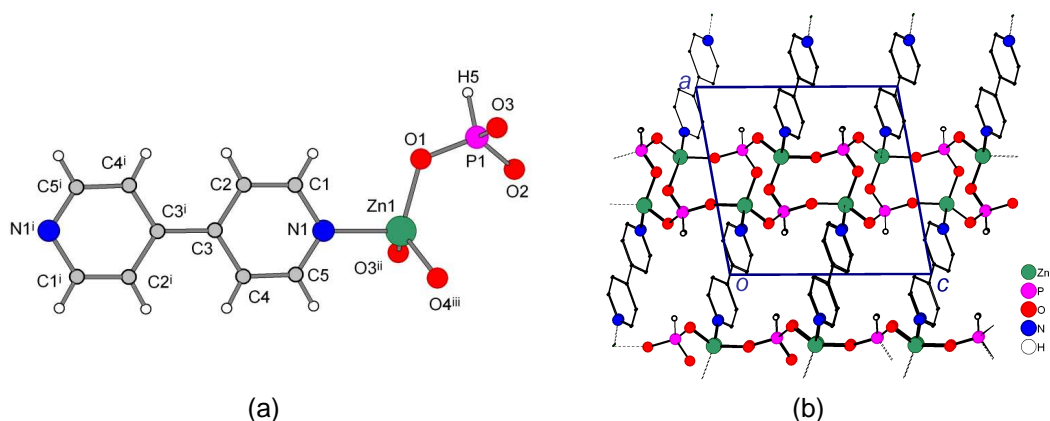


Figura 2.11. (a) Diagrama da estrutura cristalina do composto $Zn_2(O_3PH)_2(4,4'-bpy)$. (b) Diagrama de empacotamento de $Zn_2(O_3PH)_2(4,4'-bpy)$ mostrado ao longo do eixo c .

Operadores de simetria: ⁱ $-x, -1-y, 1-z$; ⁱⁱ $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$; ⁱⁱⁱ $1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{3}{4}-z$.

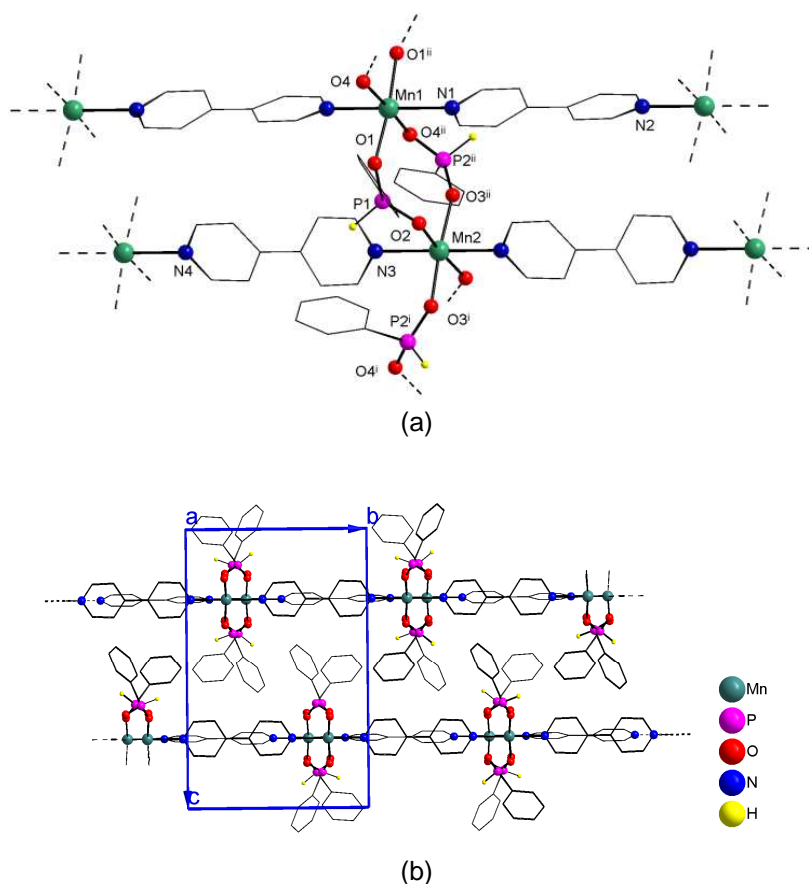


Figura 2.12. (a) Diagrama da estrutura cristalina para o composto III. (b) Representação da estrutura em camadas do composto $Mn[O_2PH(C_6H_5)]_2(4,4'-bpy)$, vista ao longo do eixo a .³³

Como ilustrado pela Figura 2.12(b), o composto $[Mn\{O_2PH(C_6H_5)\}_2(4,4'-bpy)]$ apresenta cadeias paralelas formadas por

$[\text{Mn}\{\text{O}_2\text{PH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]_n$, interconectadas transversalmente por ligantes 4,4'-bipy para formar uma estrutura bidimensional. Cada íon Mn^{II} possui geometria de coordenação octaédrica, com quatro vértices ocupados por quatro grupamentos tetraédricos $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HPO}_2]^{2-}$ e os outros dois sítios ocupados por dois ligantes 4,4'-bpy em posição *trans* um do outro, Figura 2.12(a).

Em síntese, o artigo demonstra técnicas de microondas para a síntese de polímeros de coordenação com tempo de reação significativamente reduzido. Monocristais de tamanho razoável podem ser formados durante este curto período. Com isso, uma nova rota sintética é apresentada para a síntese de novos materiais com novas propriedades originadas através da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos. As estruturas apresentadas acima ilustram a influência estrutural causada pelos componentes orgânicos e pela geometria de coordenação preferencial adotada pelos centros metálicos. Outro detalhe importante apresentado no trabalho de Liao e colaboradores³³ referem-se à remoção reversível de moléculas de solventes do tipo acetonitrila e metanol coordenadas aos centros metálicos, sendo isto um indicador para o uso destes materiais como compostos porosos com atividade catalítica através da acessibilidade aos sítios de coordenação dos centros metálicos.

2.2. Fosfinatos Metálicos

Segundo Vioux e colaboradores,⁶ os ligantes organoxifosforados mais convenientes para formar compostos com estruturas do tipo cadeias unidimensionais, são os ligantes fosfinatos do tipo $(\text{R}_2\text{PO}_2)^{2-}$. Logo, diferentemente dos fosfonatos a maioria dos compostos relatados para este grupo serão formados por cadeias poliméricas unidimensionais.

Polímeros do tipo fosfinatos metálicos $\text{M}(\text{O}_2\text{PRR}')_n$, entre os quais os mais estudados são os fosfinatos metálicos divalentes,³⁴ formam uma classe de polímeros inorgânicos com grande potencial na síntese de no-

³⁴ Block, B. P. *Inorg. Macromol Rev.* **1970**, 1, 115.

vos materiais. O interesse para a síntese destes compostos encontra-se nas seguintes características:

a formação de um composto unidimensional inorgânico protegido por grupos orgânicos;

⇒ grupos fosfinatos são sólidos e geralmente agem como ligantes em pontes e os fosfinatos metálicos são usualmente resistentes à oxidação e a hidrólise;

⇒ a versatilidade de coordenação dos centros metálicos leva a um variado número de compostos fosfinatos formando pontes;

⇒ os compostos resultantes terão propriedades de ambas às naturezas: do centro metálico e dos grupos orgânicos substituintes do átomo de fósforo.

Destaca-se também, que a maioria dos fosfinatos poliméricos unidimensionais com metais divalentes consistem de átomos metálicos unidos através da alternância de pontes simples e triplas ou através de pontes duplas formadas pelos grupamentos fosfinatos unindo os centros metálicos, conforme mostra a Figura 2.13.^{35,36}

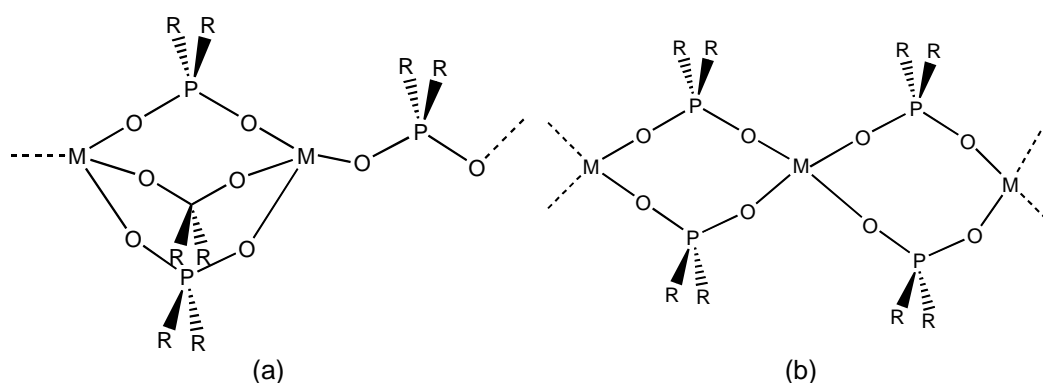


Figura 2.13. Esquema representando as cadeias lineares formadas por compostos poli metal(II) fosfinatos. Em (a) são os grupos fosfinatos formam pontes triplas e simples que vão se alternando ao longo da cadeia polimérica e, em (b), são os grupos fosfinatos formam pontes duplas entre os centros metálicos ao longo da cadeia polimérica.

³⁵ Giordano, F.; Randaccio, L.; Ripamonti, A. *Chem. Commun.* **1967**, 1269.

³⁶ Colamarino, P.; Orioli, P.L.; Benzinger, W. D.; Gillman, H. D. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 800.

Muitos esforços têm sido direcionados para a preparação de fosfinatos metálicos solúveis ou manejáveis (fácil manipulação) para aplicações como polímeros inorgânicos. E, nessa busca os substituintes orgânicos nos grupamentos fosfinatos têm uma contribuição significativa. Polímeros com grupos CH_3 , $n\text{-C}_5\text{H}_5$ e C_6H_6 são usualmente insolúveis, com altos pontos de fusão; polímeros com grupos n -alquil com seis ou mais carbonos são parcialmente solúveis e fundem a baixas temperaturas. Compostos poliméricos solúveis têm sido obtidos através de ácidos do tipo dialquilfosfínicos com longas cadeias como em $[\text{Al}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\}_3]$ e os copolímeros $[\text{Al}(\text{O}_2\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9)\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\}_2]$ e $[\text{Cr}(\text{O}_2\text{PMePh})_2\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\}]$.³⁷ Vale salientar que, fosfinatos assimétricos e misturas de fosfinatos resultam em polímeros com aumento de solubilidade.

A estabilidade térmica dos polímeros do tipo fosfinatos metálicos também depende dos substituintes orgânicos. Metil e fenil fosfinatos são os mais estáveis com princípio de decomposição em torno de 450°C . Já para os grupamentos alquílicos em geral, o aumento no tamanho da cadeia provoca uma diminuição da estabilidade térmica do polímero.

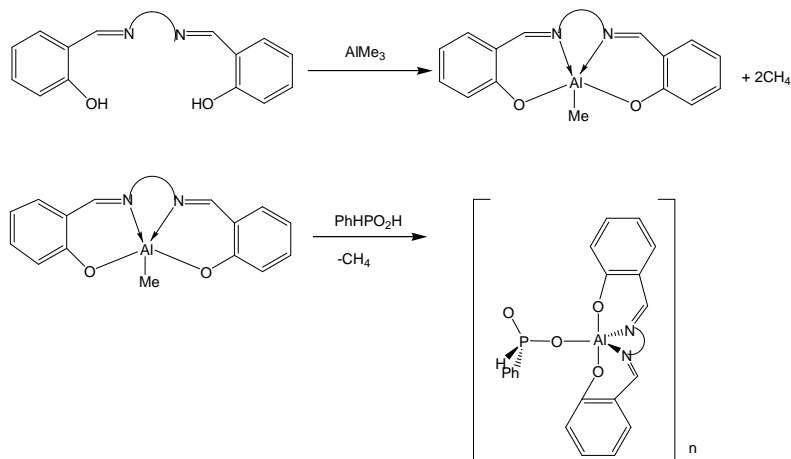
Compostos solúveis do tipo fosfinatos metálicos têm sido obtidos através da introdução de um ligante estável, como por exemplo, acetilacetato, o qual diminuiu a funcionalidade do metal, conseqüentemente o número de pontes formadas pelos ligantes fosfinatos. O composto polimérico solúvel $[\text{Cr}(\text{acac})(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ foi preparado através da adição de dois equivalentes de ácido difenilfosfínico em acetilacetato de $\text{Cr}(\text{III})$ a $175\text{-}270^\circ\text{C}$.³⁷

Uma síntese adicional foi recentemente relatada para a preparação de um composto polimérico do tipo fosfinato de alumínio.³⁸ Esta síntese envolve o uso de compostos do tipo quelatos de alumínio suportando somente um grupo funcional que pode ser substituído por um ácido fosfínico, de acordo com o esquema 2.1. Ressalta-se também que, o número de

³⁷ Nannelli, P.; Block, B. P.; King, J. P.; Saraceno, A. J.; Dahl, G. H. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1973**, 11, 2691.

³⁸ Wang, Y.; Parkin, S.; Atwood, D. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 558-565.

átomos de carbono presentes entre os dois átomos de nitrogênio na estrutura do quelato é o fator determinante na obtenção de compostos do tipo diméricos ou poliméricos.



Esquema 2.1. Preparação de um fosfinato de alumínio polimérico.³⁸

Em 1976, Orioli e colaboradores³⁹ apresentaram a síntese, propriedades e caracterização do composto polimérico bis(difenilfosfinato) de chumbo(II), $[\text{Pb}\{\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}\}_2]_n$, cuja estrutura consiste de cadeias poliméricas de átomos de chumbo ligados através de pontes duplas formadas pelos grupamentos fosfinatos conforme a Figura 2.14.

³⁹ Orioli, P. L.; Benzinger, W. D.; Gillman, H. D. *Inorg. Chem.* **1976**, 4, 15, 800-804.

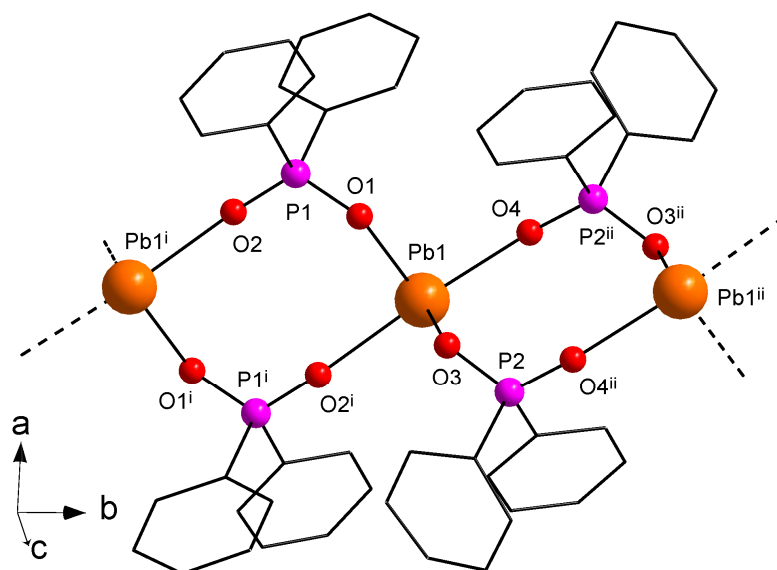


Figura 2.14. Diagrama do composto *bis*(difenilfosfinato) de chumbo(II), mostrando a cadeia polimérica que se estende ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Operadores de simetria: ⁱ: -*x*, -*y*, -*z*; ⁱⁱ: -*x*, 1-*y*, -*z*.

O composto $[\text{Pb}\{\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}\}_2]_n$ foi sintetizado através da adição de uma solução aquosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a outra solução aquosa contendo ácido difenilfosfínico, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ e carbonato de sódio, Na_2CO_3 . Ocorre a precipitação imediata do produto na forma de um pó branco praticamente insolúvel na maioria dos solventes polares e apolares. Cristais próprios para a difração de raios-X foram obtidos através da água-mãe após evaporação lenta.

Segundo o artigo, a geometria de coordenação ao redor do íon $\text{Pb}(\text{II})$ pode ser descrita como bipirâmide trigonal distorcida com $\text{O}2^i$ e $\text{O}4^{ii}$ nas posições axiais e $\text{O}1$, $\text{O}3$ e um par de elétrons livres ocupando o plano equatorial (Figura 2.14). Enfatizou-se também a atividade estereoquímica do par de elétrons livres. A energia de repulsão do par de elétrons livres causa alongamento das distâncias $\text{P}-\text{O}$ axiais [2,430(6) e 2,439(6) Å] comparadas com as distâncias equatoriais [2,232(7) e 2,234(6) Å] e distorção nos ângulos das ligações $\text{O}-\text{P}-\text{O}$. A grande distorção no ângulo equatorial [88,2(2)°] relativo ao ângulo axial [167,6(2)°] é consistente com os comprimentos de ligações mais curtos das ligações equatoriais $\text{Pb}-\text{O}$. Os efeitos estéricos causados pelos grupos fosfinatos em ponte são pro-

vavelmente também parcialmente responsáveis pela distorção do poliedro de coordenação ao redor do íon de chumbo(II).

Já em 1982, Orioli e colaboradores⁴⁰ publicaram a síntese e caracterização do composto bis(μ_2 -metilfenilfosfinato) zinco(II)-dioxano, $[\text{Zn}\{\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\}_2]_n \cdot n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, com uma estrutura bastante similar ao composto *bis*(μ -difenilfosfinato)chumbo(II) publicado em 1976.³⁹ A estrutura consiste de cadeias poliméricas formadas por átomos de zinco com geometria de coordenação tetraédrica ligados por pontes duplas de ligantes metilfenilfosfinatos conforme a Figura 2.15. O composto polimérico $[\text{Zn}\{\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\}_2]_n$ foi obtido como um precipitado através da reação de dois equivalentes de $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})\text{OH}$ com um equivalente de $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em etanol 95%. Cristais susceptíveis a difração de raios-X foram obtidos por difusão de vapor de dioxano dentro de uma solução aquosa de $[\text{Zn}\{\text{OP}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}\}_2]_n$.

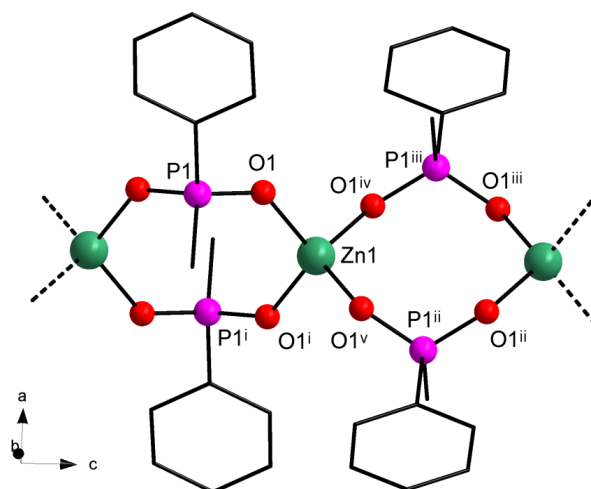


Figura 2.15. Representação da cadeia polimérica do composto bis(μ -metilfenilfosfinato)zinco(II)-dioxano. As moléculas de dioxano solvatadas foram omitidas para melhor clareza.⁴⁰

Operadores de simetria: ⁱ: $-x, -y, z$; ⁱⁱ: $x, -y, \frac{1}{2} + z$; ⁱⁱⁱ: $-x, y, \frac{1}{2} + z$; ^{iv}: $-x, y, \frac{1}{2} - z$; ^v: $x, -y, \frac{1}{2} - z$.

Oliver e colaboradores⁴¹ em 1982 relataram a síntese e caracterização estrutural do composto polimérico *bis*(μ -dietilfosfinato)cobre(II). Entre as propriedades físicas relatadas para este composto destacam-se as medi-

⁴⁰ Cini, R.; Orioli, P.; Sabat, M.; Gillman, H. D. *Inorg. Chim. Acta.* **1982**, 59, 225-230.

⁴¹ Oliver, K. W.; Rettig, S. J.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2017-2022.

das da susceptibilidade magnética devido ao acoplamento antiferromagnético do centro metálico Cu(II). Estruturalmente, o composto $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\}_2]_n$ consiste de cadeias infinitas formadas por anéis centro simétricos de oito membros que se estendem ao longo da direção cristalográfica [110], ver Figura 2.16(a). Cada um dos anéis de oito membros consiste de dois átomos de cobre com geometria de coordenação tetraédrica ligados em pontes por dois grupos fosfinatos. A estrutura é análoga aquela de $[\text{Pb}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2\}_2]_n$,³⁹ a qual também contém pontes duplas formadas pelos ligantes fosfinatos.

No decorrer dos estudos envolvendo síntese, estrutura, e propriedades de fosfinatos de cobre(II), em 1984 Haynes e colaboradores⁴² publicaram a síntese, caracterização estrutural e propriedades magnéticas do composto *poli-bis*(μ -di-*n*-hexilfosfinato) de cobre(II), $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}_2\}_2]_n$, o qual foi sintetizado através da reação de sulfato de cobre(II) pentahidratado com ácido di-*n*-hexilfosfínico em solução aquosa formando um precipitado azul do composto $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}_2\}_2]_n$. Destacando-se o estudo comparativo das propriedades magnéticas com o composto $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\}_2]_n$ sintetizado em 1982.⁴¹ A estrutura cristalina do $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}_2\}_2]_n$ consiste de infinitas cadeias formadas por anéis centro simétricos de oito membros que se propagam ao longo do eixo cristalográfico *a*, com os átomos de cobre adotando geometria de coordenação do tipo tetraédrica, conforme Figura 2.16(b).

⁴² Haynes, J. S.; Oliver, K. W.; Rettig, S. J.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 891-898.

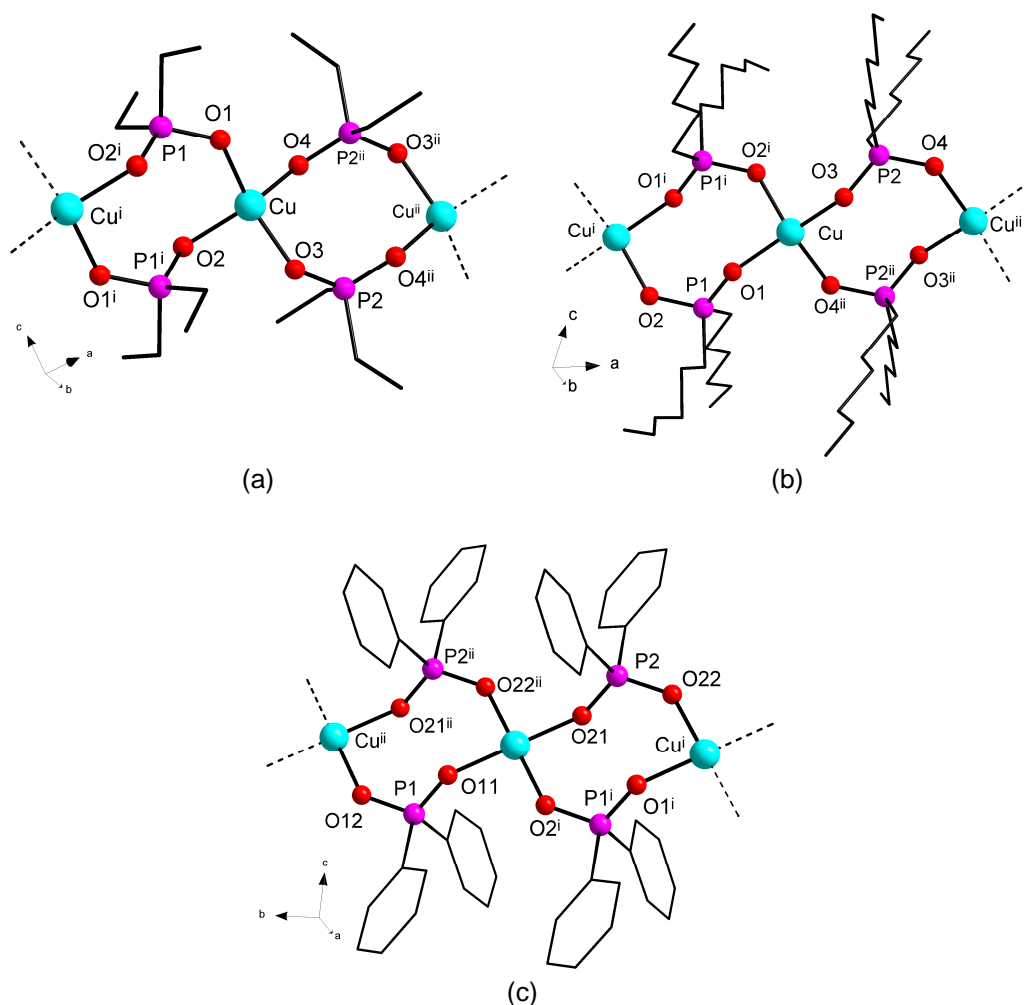


Figura 2.16. Estruturas dos composto polimérico (a) $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\}_2]_n$,⁴¹ (b) $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}_2\}_2]_n$ ⁴² e (c) $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_n$.⁴³

Há um número pequeno, mas de significantes diferenças entre as duas estruturas principalmente em relação às propriedades magnéticas destes compostos. As propriedades magnéticas de $[\text{Cu}\{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_2\}_2]_n$ sugerem um fraco acoplamento antiferromagnético.⁴¹ Já o composto $[\text{Cu}\{(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{PO}_2\}_2]_n$ exibe momentos magnéticos crescentes com o decréscimo da temperatura indicando acoplamento ferromagnético.

Bino e colaboradores⁴³ em 1987 publicaram um relato da síntese e estrutura do composto *poli-bis*(μ -difenílfosfinato)cobre(II) sendo o primeiro exemplo de um fosfinato de cobre polimérico com uma geometria quadrado planar. A estrutura cristalina do composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_n$, Figura

⁴³ Bino, A.; Sissman, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1987**, 128, L21-L22.

2.16(c) é similar as demais já discutidas anteriormente do tipo $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PR}_2)_2]$ ($\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_6\text{H}_{13}$)^{41,42} e a do composto $[\text{Pb}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_n$.³⁹ Consiste de infinitas cadeias de anéis centro simétricos, de oito membros formados por dois átomos de cobre ligados em ponte através de dois grupos fosfinatos. O átomo de cobre encontra-se em um centro cristalográfico de simetria tendo uma geometria de coordenação próxima a um quadrado plano. Os autores não esclarecem porque a substituição de grupos alquílicos lineares por anéis fenílicos causa a mudança na esfera de coordenação do átomo de cobre, mas que essa transição de uma geometria tetraédrica para uma geometria quadrada planar pode causar mudanças consideráveis nas propriedades magnéticas dos compostos.

Em 1990 Betz e colaboradores⁴⁴ publicaram as estruturas e propriedades dos compostos poliméricos em cadeia do tipo poli-bis(μ -monofenilfosinato)*bis*(formamida) de cádmio(II), manganês(II) e cobalto(II). Os compostos $[\text{M}(\text{HCONH}_2)_2\{\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_2\}]_n$ no qual $\text{M} = \text{Co}, \text{Cd}$ e Mn foram sintetizados e caracterizados por difração de raios-X em monocristal. Foram realizados também estudos da susceptibilidade magnética em temperaturas de 2 a 80 K.

Os três compostos são isomorfos e cristais apropriados para difração de raios-X foram obtidos através da dissolução dos respectivos sais metálicos ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 120 mg; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 150 mg; $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 130 mg) e 140 mg de $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_2\text{H}$ em uma mistura de 2 mL de formamida e 20 mL de acetona através da evaporação lenta em um béquer aberto. Suas estruturas consistem de cadeias poliméricas que se propagam ao longo do eixo cristalográfico b , com dois ligantes fosfinatos formando pontes duplas O–P–O entre átomos metálicos adjacentes, conforme Figura 2.17. As pontes dos ligantes fosfinatos formam unidades quadrado-planares do tipo MO_4 e a coordenação octaédrica ao redor dos centros metálicos é alcançada via átomos de oxigênio de duas moléculas de formamida nas posições axiais. As distâncias entre os centros metálicos em

⁴⁴ Betz, P.; Bino, A.; Du, J. -L.; Thompson, R. C. *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, 170, 45-51.

[Co(HCONH₂)₂{H(C₆H₅)PO₂}], [Cd(HCONH₂)₂{H(C₆H₅)PO₂}] e [Mn(HCONH₂)₂{H(C₆H₅)PO₂}] são 5,539(1), 5,756(1) e 5,650(1) Å, respectivamente. Ligações de hidrogênio intramoleculares entre os grupos NH₂ das moléculas de formamida com um átomo de oxigênio de um ligante fosfinato em ponte, ocorrem em todas as estruturas com a distância N...O(2) em torno de 2,9 Å. O segundo átomo de hidrogênio do grupo NH₂ em cada um dos ligantes formamida está envolvido em uma ligação de hidrogênio com um oxigênio de um ligante fosfinato de uma cadeia vizinha com distância N...O(1) em torno de 2,9 Å. Concluíram também que os compostos [Co(HCONH₂)₂{H(C₆H₅)PO₂}] e [Mn(HCONH₂)₂{H(C₆H₅)PO₂}] apresentam acoplamento antiferromagnético. Onde um metal paramagnético está envolvido, estudos de susceptibilidade magnética são de particular interesse por causa do potencial em trocas magnéticas propagadas via as pontes dos grupos fosfinatos.

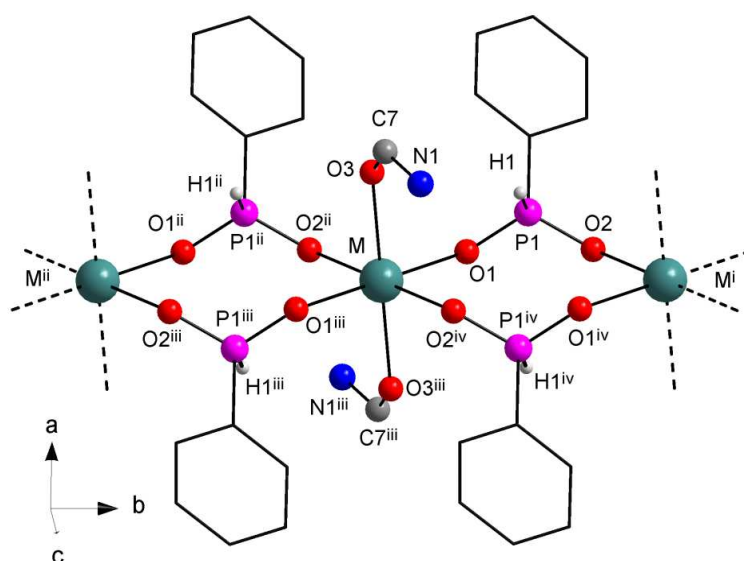


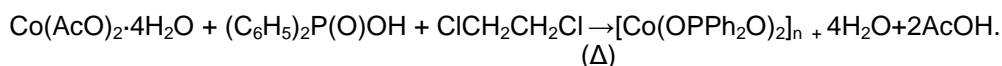
Figura 2.17. Representação do composto polimérico [M(HCONH₂)₂H(C₆H₅)PO₂] no qual M = Co, Cd e Mn.⁴⁴

Operadores de simetria: ⁱ: x, 1+y, z; ⁱⁱ: x, y-1, z; ⁱⁱⁱ: -x, -y, -z; ^{iv}: -x, 1-y, -z.

Liu e colaboradores⁴⁵ em 1992 publicaram a estrutura e caracterização de dois isômeros do composto polimérico difenilfosfinato de cobalto(II), [Co(OPPh₂O)₂]_n, o qual possui uma coloração azul claro e é insolú-

⁴⁵ Liu, S. -J.; Staples, R. J.; Fackler Jr, J. P. *Polyhedron*. 18, **1992**, 11, 2427-2430.

vel na maioria dos solventes orgânicos com exceção de dmf e piridina e sintetizado através da reação representada pela Equação [1] a seguir.



Equação [1]

As estruturas do primeiro e do segundo isômero foram determinadas através de cristais formadas a partir de uma solução de dmf do composto polimérico inicial, $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$ com uma camada de CH_3CN e Et_2O , respectivamente. A estrutura do primeiro isômero [Figura. 2.18(a)] consiste de cadeias poliméricas nas quais os grupos fosfinatos formam uma e três pontes alternadas entre os átomos de cobalto com geometria de coordenação tetraédrica. Já a estrutura do segundo isômero, [Fig. 2.18(b)] consiste de átomos de cobalto com geometria tetraédrica ligados por duas pontes formadas pelos ligantes fosfinatos.

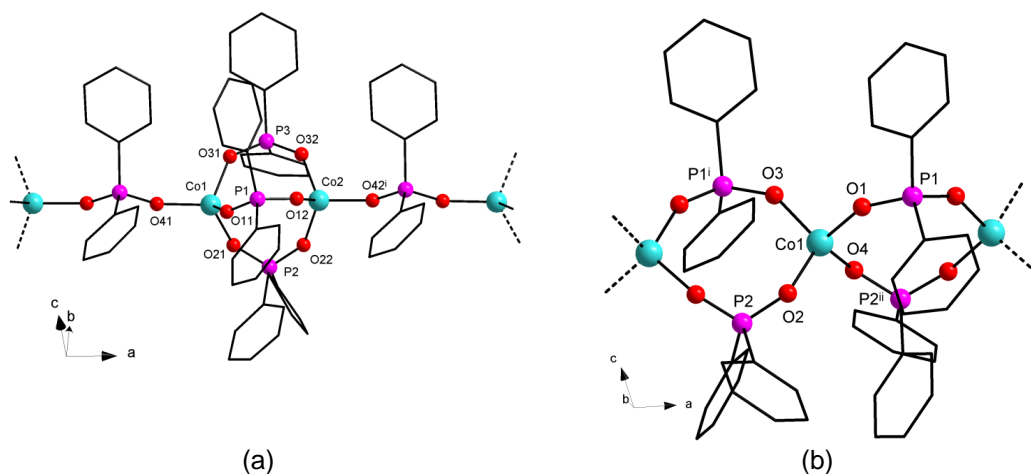


Figura 2.18. Representação das cadeias poliméricas dos dois isômeros do composto $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$. Em (a) estrutura polimérica do primeiro isômero de $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$ e em (b) estrutura polimérica do segundo isômero de $[\text{Co}(\text{OPPh}_2\text{O})_2]_n$.⁴⁵

Códigos de simetria em (a): $^i x+1, y, z$; em (b): $^i x-1/2, 1/2-y, z$; $^{ii} x+1/2, 1/2-y, z$.

Giordano e colaboradores⁴⁶ demonstraram que a estrutura do composto *poli*-(μ -*n*-butilfenilfosfinato)zinco(II), $[\text{Zn}\{(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PO}_2\}_2]_n$, con-

⁴⁶ Giordano, F.; Randaccio, L.; Ripamonti, A. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 1057-1066.

têm os ligantes fosfinatos formando uma e três pontes alternadas (Figura. 2.19). O aspecto mais importante dessa estrutura é o fato de que ela é formada de cadeias poliméricas contendo pontes formadas por grupos fosfínicos com três átomos entre os centros metálicos de Zn(II).

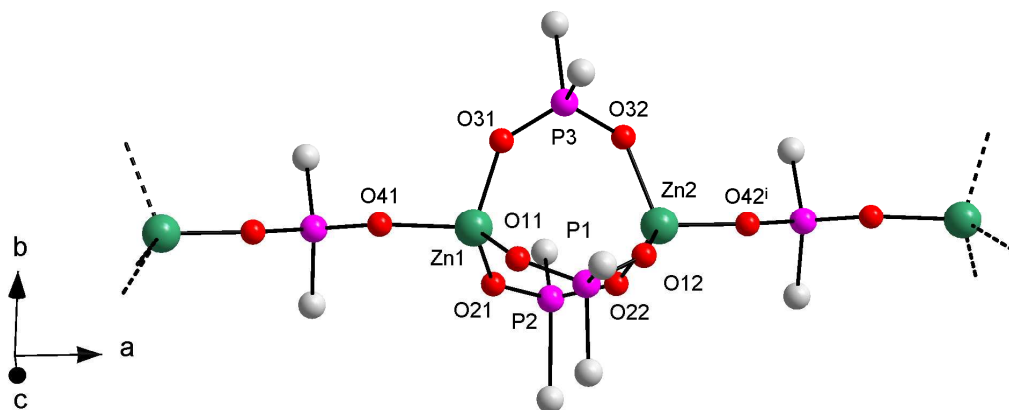


Figura 2.19. Estrutura polimérica do composto *n*-butilfenilfosfinato de zinco(II). Para uma melhor clareza, somente o primeiro átomo de carbono dos grupamentos orgânicos é apresentado.⁴⁶

Operadores de simetria: $^i x+1, y, z$.

Em 2003, através da reação de nitrato de chumbo(II) com o ácido *p,p'*-difenílmetileno-difosfínico em água um novo polímero de coordenação de fórmula $[\text{Pb}(\text{CH}_2(\text{P}(\text{Ph})\text{O}_2)_2)]_n$ foi sintetizado e estruturalmente caracterizado.⁴⁷ O complexo exibe uma estrutura polimérica colunar, sendo as colunas formadas por bandas senoidais de íons Pb(II) ligados em pontes pelos ligantes bifuncionais do tipo *p,p'*-difenílmetileno-difosfinato (pcp), conforme Figura 2.20.

O complexo [Pb(pcp)] foi obtido através da síntese hidrotermal de quantidades equimolares de H₂pcp e Pb(NO₃)₂ em água. Permanecendo a solução em um tubo fechado por dias, a 353 K, proporcionando cristais incolores susceptíveis à difração por raios-X. O composto é insolúvel em água e em solventes orgânicos polares e apolares, por isso ser essa a melhor maneira para se conseguir cristais do mesmo.

A análise de raios-X em monocristal do referido composto revelou uma geometria pentacoordenada para o átomo de chumbo, formada por

⁴⁷ Cecconi, F.; Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Orlandini, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 546- 548.

cinco átomos de oxigênio através de quatro ligantes pcp em um arranjo piramidal quadrado.

A estrutura pode ser descrita como uma estrutura polimérica na qual os ligantes $[\text{CH}_2(\text{PhPO}_2)_2]^{2-}$ (pcp) atuam formando pontes duplas entre átomos de chumbo ($\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ 3,901 Å) adjacentes. Cada ligante fosfinato utiliza todos os seus quatro átomos de oxigênio para ligar quatro átomos de chumbo pertencentes a duas camadas adjacentes. A propagação do polímero unidimensional ao longo do eixo *b* está representada na Figura 2.20. De maneira ideal a estrutura pode ser vista como duas tiras senoidais cruzadas através do anel de oito membros formado entre dois átomos de chumbo adjacentes. Na Figura 2.21, o empacotamento na direção [010] mostra a camada hidrofóbica formada pelos grupamentos orgânicos do ligante, normalmente anéis fenílicos, os quais se dispõem para fora do arranjo colunar.

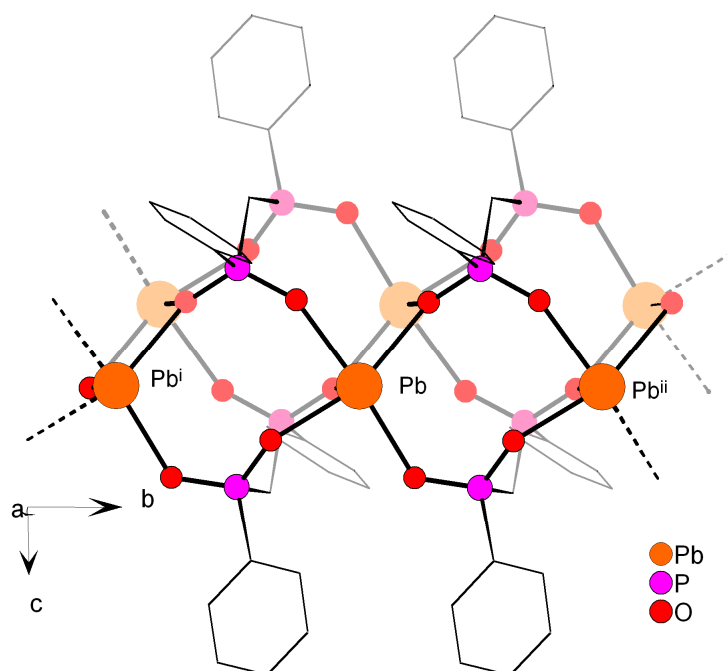


Figura 2.20. Representação da propagação do composto polimérico unidimensional $\text{Pb}(\text{pcp})$ ao longo do eixo cristalográfico *b*.

Operadores de simetria: $^i: x, -1+y, z$; $^{ii}: x, 1+y, z$.⁴⁷

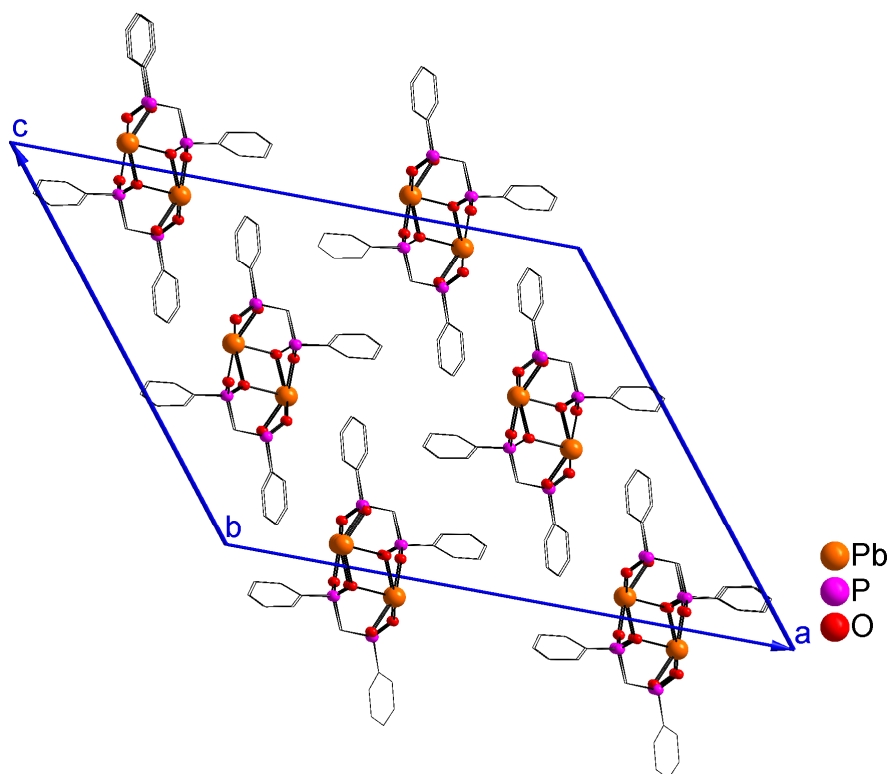


Figura 2.21. Diagrama do complexo $\text{Pb}(\text{CH}_2(\text{P}(\text{Ph})\text{O}_2)_2)$ ao longo da direção $[010]$.⁴⁷

Cecconi e colaboradores⁴⁸ fazendo uso novamente do ligante *p,p'*-difenilmetilendifosfinato [$\text{pcp} = \text{CH}_2(\text{PhPO}_2)_2^{2-}$] publicam em 2004 uma nova estrutura agora bidimensional em camadas com o centro metálico divalente $\text{Zn}(\text{II})$. Enquanto o derivado de chumbo, publicado pelo mesmo autor no ano anterior, apresenta uma estrutura polimérica 1D em coluna,⁴⁷ o composto polimérico de fórmula $[\text{Zn}(\text{CH}_2(\text{P}(\text{Ph})\text{O}_2)_2)]$ apresenta um arranjo bidimensional em camadas, formado por ligações covalentes conforme Figura 2.22(b).

⁴⁸ Cecconi, F.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Ghilardi, C. A.; Gili, P.; Lorenzo-Luis, P. A.; Midollini, S.; Orlandini, A. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 786-792.

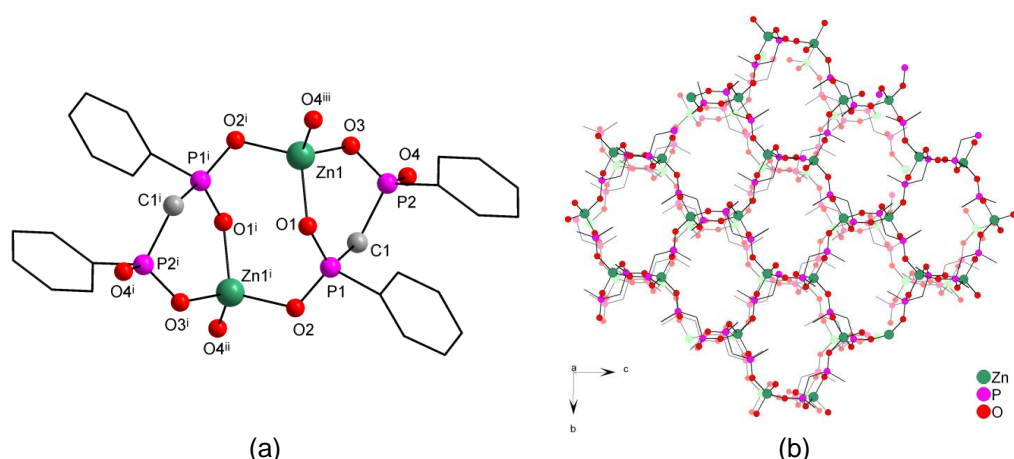


Figura 2.22. Representação de uma parte do composto polimérico [Zn(pcp)] representando a unidade assimétrica (a) e (b) representação esquemática da propagação em camada no plano *bc* do composto polimérico [Zn(pcp)].⁴⁸

Operadores de Simetria: ⁱ: 2-x, 1-y, 1-z, ⁱⁱ:x, 3/2 -y, 1/2 +z, ⁱⁱⁱ:2-x, y- 1/2 , 1/2 -z.

As estruturas de zinco e chumbo diferem significativamente, com as diferentes esferas de coordenação dos dois centros metálicos desempenhando um importante papel condicionando a formação do arranjo polimérico. No derivado de Pb(II),⁴⁷ cuja estrutura já foi descrita anteriormente, o metal está envolvido por cinco átomos de oxigênio de quatro ligantes pcp em uma geometria piramidal quadrada. Ao contrário, no complexo de Zn(II), o metal é circundado por quatro átomos de oxigênio de três ligantes pcp, em uma geometria de coordenação tetraédrica conforme a Figura 2.22(a). Logo, cada uma dessas unidades irá ditar diferentes modos de formações das estruturas estendidas. Enquanto a estrutura do composto com Pb(II) é constituída por um arranjo polimérico unidimensional em coluna (ver Figura 2.20), o composto de zinco consiste de um polímero bidimensional em camada, Figura 2.22(b).

2.3. Fosfinatos Metálicos na Formação de Compostos Laminares

Neste item serão relatados alguns compostos do tipo fosfinatos metálicos laminares, os quais se apresentam bastantes escassos na literatura, mas obtidos com grande sucesso pelo nosso grupo de pesquisa.

Como já relatado, compostos do tipo fosfinatos metálicos com metais de transição costumam preferencialmente adotar estruturas poliméricas

unidimensionais, mas quando os metais de transição são trocados por metais do tipo alcalino ou alcalino terroso esses ligantes tendem a formar preferencialmente estruturas bidimensionais laminares como constatado em dois trabalhos de mestrado defendidos por nosso grupo de pesquisa.^{49, 50}

Siqueira e colaboradores⁴⁹ em 2003 relataram a síntese de dois compostos com o mesmo ligante fosfinato, o *bis*(fenilfosfinato) *tetra-aquo* Mg(II) e o *catena-bis*-fenilfosfinato de estrôncio. Estes foram obtidos a partir das reações de acetato de magnésio e carbonato de estrôncio, dissolvidos em metanol seco com ácido fenilfosfínico, sob refluxo e atmosfera de argônio, em agitação por 3 horas. Os produtos foram recristalizados em solução de água/piridina obtendo os cristais que elucidaram as estruturas.

O composto *bis*(fenilfosfinato) *tetra-aquo* Mg(II) é formado por dois ligantes fenilfosfinatos nas posições axiais coordenados ao centro metálico que se encontra sob um centro de inversão. A esfera de coordenação octaédrica do metal é concluída por quatro moléculas de água em posições equatoriais, como mostra a Figura 2.23(a). A configuração eletrônica do íon Mg(II) sugere que a disposição espacial dos ligantes ao redor do centro metálico é determinada apenas pelo impedimento estérico dos ligantes e das interações entre estes. Nesta estrutura os ligantes fenilfosfinatos estão coordenados de forma monodentada ao centro metálico, através do átomo de oxigênio O1^a formando uma ligação covalente.

A estrutura é supramolecular, as moléculas do complexo não existem isoladas, pois as moléculas de água formam várias ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio O2^a do grupamento P=O formando uma rede bidimensional com os íons de Mg²⁺. As moléculas de água formam um plano e os ligantes fenilfosfinatos situados acima e abaixo do plano, formando uma dupla camada entre a lamina inorgânica conforme Figura 2.23(b).

⁴⁹ Siqueira, M. R.; Dissertação de Mestrado, UFSM, **2003**.

⁵⁰ Da Silva, R. M. S.; Dissertação de Mestrado, UFSM, **2006**.

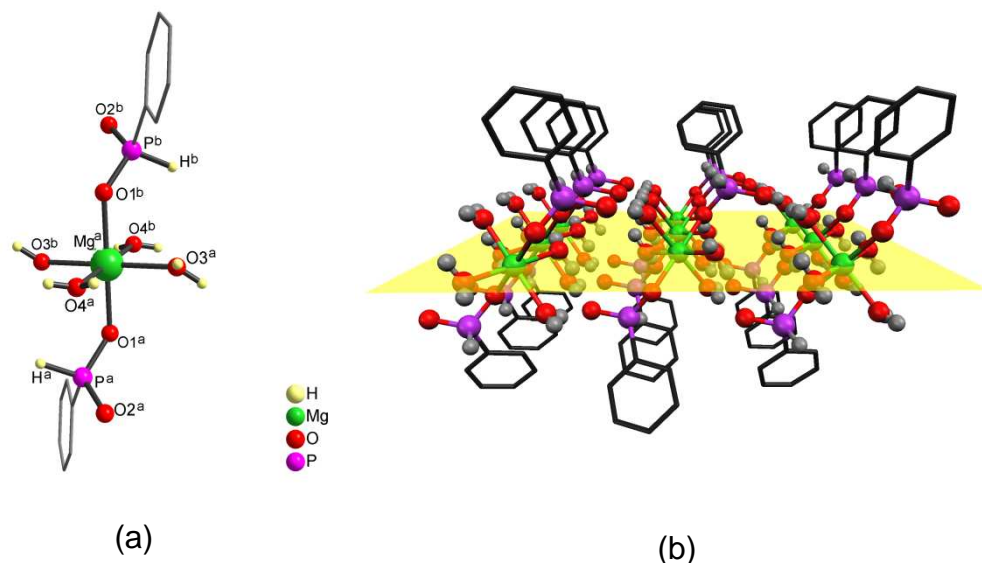


Figura 2.23. Estrutura no estado sólido do composto $[\text{Mg}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.⁴⁹

Operação de simetria: ^a $x, 1+y, z$; ^b $1-x, 1-y, -z$.

O composto *catena-bis*-fenilfosfinato de estrôncio (II) possui uma estrutura polimérica de coordenação e ao contrário do composto bis(fenilfosfinato) *tetra-aquo* magnésio(II), não apresenta moléculas de água em sua esfera de coordenação. O centro metálico representado pelo íon Sr^{2+} apresenta geometria octaédrica, formada por seis átomos de oxigênio dos ânions fenilfosfinatos, como pode ser visualizado na Figura 2.24(a). A estrutura mostra um exemplo, dentro do qual, um ligante fosfinato forma ligações com íons de Sr^{2+} : uma através do átomo O1 duplamente ligado ao átomo de P e duas através do átomo O2 (oxigênio ligado por uma simples ligação ao átomo de fósforo). Cada grupamento fenilfosfinato forma duas pontes entre os íons de Sr^{2+} . O átomo de O2 (P–O) coordena com dois íons de Sr^{2+} formando uma ponte entre estes. O átomo de O1 (P=O) coordena com um terceiro íon de Sr^{2+} para formar uma ponte Sr–O–P–O–Sr na direção do eixo cristalográfico *b*. Conclui-se também, pela análise estrutural, que os íons de Sr^{2+} estão alinhados formando planos, dando ao composto, característica laminar bidimensional no plano cristalográfico *bc*, conforme pode ser visualizado na Figura 2.24 (b).

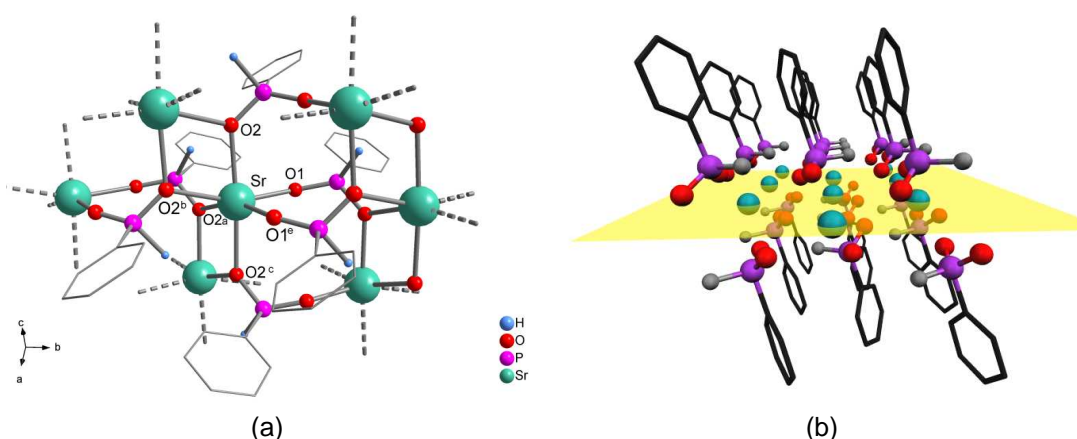


Figura 2.24. Estrutura no estado sólido do composto $[\text{Sr}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.⁴⁹

Operações de 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 $-x+1, y, -z-\frac{1}{2}$.

Da Silva e colaboradores⁵⁰ em 2006 relataram a síntese e caracterização de dois complexos do tipo $[\text{M}(\text{O}_2\text{PEtH})_2]$, $\text{M} = \text{Ca}^{2+}$ ou Sr^{2+} , os quais foram sintetizados através da reação do ácido etilfosfínico (EtPO_2H_2) com o acetato do respectivo metal em metanol sob atmosfera inerte. Cristais do composto *catena-poli*- $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{H}_2\text{O})]$ e do *catena-poli*- $[\text{Sr}(\text{O}_2\text{PHEt})_2(\text{H}_2\text{O})]$ adequados à difração de raios-X em monocristal foram obtidos através da mistura água/metanol.

A fórmula mínima do composto $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{H}_2\text{O})]$ é formada por quatro ânions do ligante etilfosfinato e uma molécula de água, coordenados a partir dos átomos de oxigênio a dois íons Ca^{2+} , a Figura 2.25(a) mostra a projeção do referido composto com a numeração dos principais átomos. Os dois íons Ca^{2+} cristalograficamente diferentes apresentam geometria de coordenação octaédrica distorcida. O primeiro liga-se a seis átomos de oxigênio provenientes de seis diferentes moléculas do ligante etilfosfinato o segundo, liga-se a cinco átomos de oxigênio provenientes de cinco diferentes moléculas do ligante etilfosfinato e um átomo de oxigênio de uma molécula de água (O1) em posição equatorial. Este composto apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que gera uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico *bc*. Nota-se, que a distância entre os dois planos médios adjacentes equivale

ao comprimento do eixo cristalográfico a que é de 12,2082(4) Å, como mostra a Figura 2.25(b)

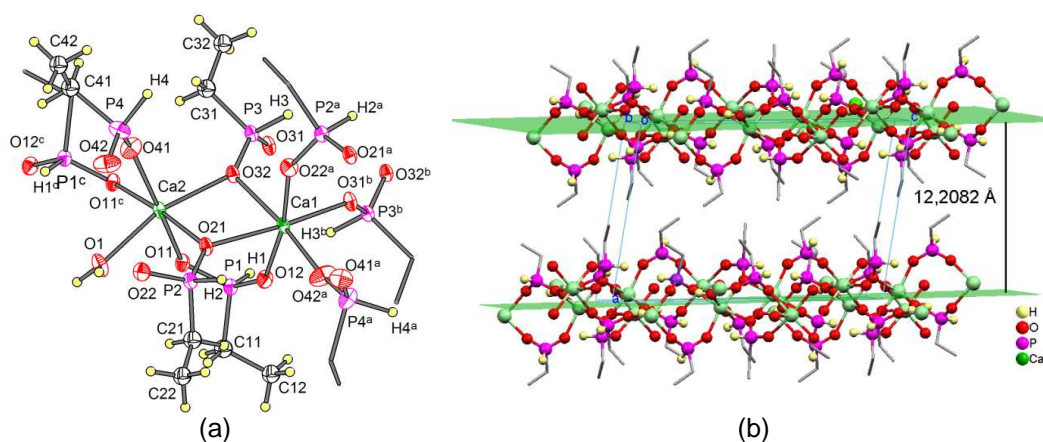


Figura 2.25. (a) Projeção da estrutura molecular e (b) projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto $[\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{H}_2\text{O})]$.⁵⁰

Operações de simetria: ^a $2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ^b $2-x, 2-y, -z$; ^c $2-x, 1-y, -z$.

O íon Sr^{2+} em $[\text{Sr}(\text{O}_2\text{PHEt})_2(\text{H}_2\text{O})]$ apresenta geometria de coordenação do tipo bipirâmide pentagonal formada por sete átomos de oxigênio, seis provenientes de seis diferentes ligantes etilfosfinatos, e um proveniente de uma molécula de água, Figura 2.26(a). A distância interlaminar em *catena-poli*- $[\text{Sr}(\text{O}_2\text{PHEt})_2(\text{H}_2\text{O})]$ equivale ao comprimento do eixo c [12,941(12) Å], Figura 2.26(b). As estruturas são muito similares àquelas dos compostos bis(fenilfosfinato) tetra-aquo magnésio(II) e *catena-bis*-fenilfosfinato de estrôncio relatados anteriormente, os quais também são laminares, com distâncias interlaminares de 14,2047(10) Å e 15,655(5) Å, respectivamente. Logo, à distância interlaminar está diretamente relacionada com o tamanho do grupo orgânico e do centro metálico.

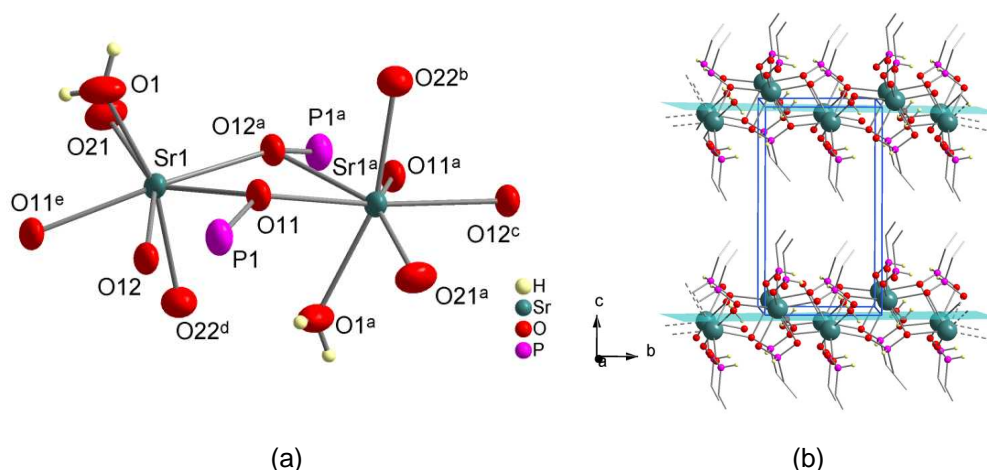


Figura. 2.26. (a) Projeção da estrutura molecular e (b) projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto $[\text{Sr}(\text{O}_2\text{PHEt})_2(\text{H}_2\text{O})]$.⁵⁰

Elementos de simetria: ^a $2-x, -1/2+y, -z$; ^b $1-x, -1/2+y, z$; ^c $x, -1+y, z$; ^d $2-x, 1/2+y, -z$

Nos dois compostos relacionados, o ligante etilfosfinato forma ponte entre os centros metálicos de Ca^{2+} e Sr^{2+} , criando um polímero de coordenação bidimensional com camadas paralelas aos planos bc e ab , respectivamente, com os grupos etílicos ocupando o espaço interlaminar, formando uma dupla camada entre as lâminas inorgânicas do tipo MO_2PH , fazendo contatos entre as camadas adjacentes por forças de van der Waals.

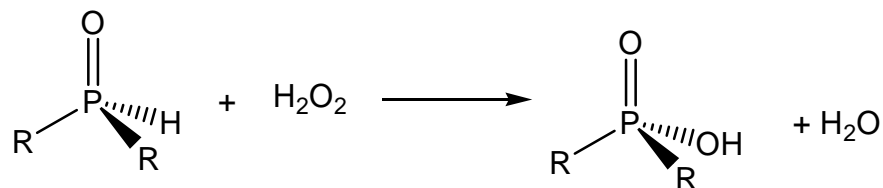
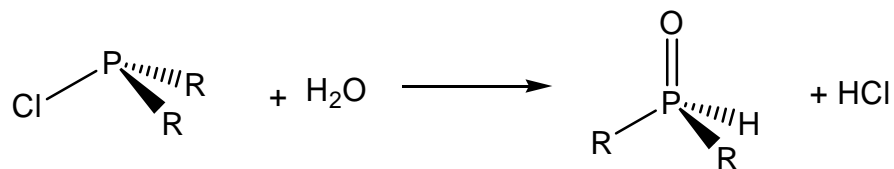
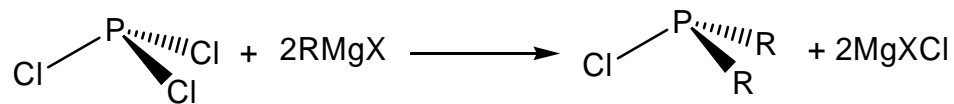
2.4. Ácidos Fosfínicos

Neste trabalho, os dois ácidos fosfínicos utilizados foram o ácido fenilfosfínico e o ácido difenilfosfínico, onde algumas características relevantes destes compostos serão abordadas a seguir.

Ácidos fosfínicos possuem a habilidade em formar fortes ligações de hidrogênio no estado sólido devido à forte diferença de eletronegatividade ao longo da ligação $\text{O}-\text{P}$.⁵² Isto faz com que estes ácidos sejam fortes candidatos na síntese de compostos supramoleculares.

O esquema 2.2 representa a rota sintética utilizada para a maioria dos ácidos fosfínicos encontrados na literatura.⁵¹

⁵¹ Voight, D. & Gallais, F. *Inorg. Synth.* **1953**, 4, 55-58.



Esquema 2.2. Rota sintética para a síntese dos ácidos fosfínicos.

2.4.1 Ácido Fenilfosfínico

O composto ácido fenilfosfínico⁵² é estruturalmente semelhante a um ácido carboxílico, porém forma ligações de hidrogênio no estado sólido com uma força de ligação duas vezes maior.⁵³ Isso se deve a grande diferença de eletronegatividade no eixo de ligação P–O (em torno de 1,25), ou seja, átomos de oxigênio com alta eletronegatividade ($\chi_P = 3,44$) ligados a um átomo de Fósforo eletropositivo ($\chi_P = 2,19$). A projeção da molécula do composto, [HP(=O)PhOH] com a respectiva simbologia dos átomos, encontra-se representada na Figura 2.27.

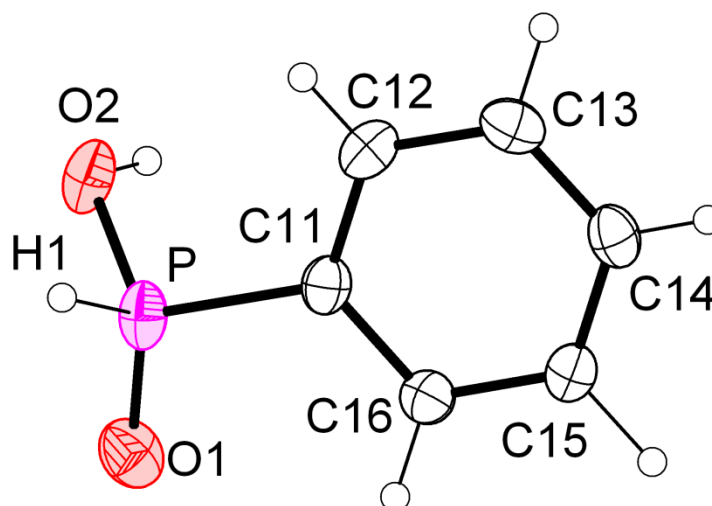


Figura 2.27. Projeção da estrutura molecular do ácido fenilfosfínico.⁵²

Analogamente, ácido fenilfosfínico pode se coordenar aos centros metálicos com um ou dois átomos de oxigênio (uma ligação coordenada e outra dativa) e interage com os vizinhos para formar ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio. A Tabela 2.1 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligações do composto. As distâncias P=O e P–O

⁵² Burrow, R.A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Siqueira, M. R.; Squizani, F. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, 58, e357-e358.

⁵³ Colominas, C.; Teixido, J.; Cemeli, J.; Luque, F. J.; Orozco, M.; *J. Phys. Chem. B*. **1998**, 102, 2269-2276.

estão dentro da média encontrada para compostos já relatados, 1,489 Å e 1,560 Å, respectivamente.⁵⁴

Tabela 2.1. Comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] selecionados para o ácido fenilfosfínico.

P–O1	1,4933(19)	O1–P–O2	115,82(11)
P–O2	1,556(2)	O1–P–H1	119,3(11)
P–H1	1,40(3)	O2–P–H1	97,5(11)
O2–H2	0,88(4)	P–O2–H2	107(2)

O empacotamento do conteúdo de cela para o ácido fenilfosfínico apresenta cadeias contínuas de ligações de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico *a* com a distância P–O...O=P de 2,513(3) Å, comprovando as fortes ligações de hidrogênio, conforme Figura 2.28. É possível, também, identificar as ligações de hidrogênio H(2)...O(1) com distâncias de 1,64(4) Å entre as moléculas, relatadas por uma translação no eixo *a* e um espelhamento no plano *ab* formando uma cadeia infinita do tipo OH...O=P–OH...O=P. As fenilas estão arranjadas ao longo do plano *ab*, com ângulos de inclinação de 59,44(6)° um em relação ao outro. Uma fraca interação (Ph)C–H...O é observada entre os átomos H15 e O2. A Tabela 2.2 lista as interações do tipo ligações de hidrogênio para o composto ácido fenilfosfínico.

Tabela 2.2. Ligações de Hidrogênio (Å,°).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O2–H2...O1 ^a	0,88(4)	1,64(4)	2,513(3)	168(3)
C15–H15...O2 ^b	0,95	2,66	3,383(3)	133

Operadores de simetria: a $x - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z$; b $\frac{1}{2} - x, y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$

⁵⁴ Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. J. *Chem. Soc. Perkin Trans.* **1987**, 2, S1-19.

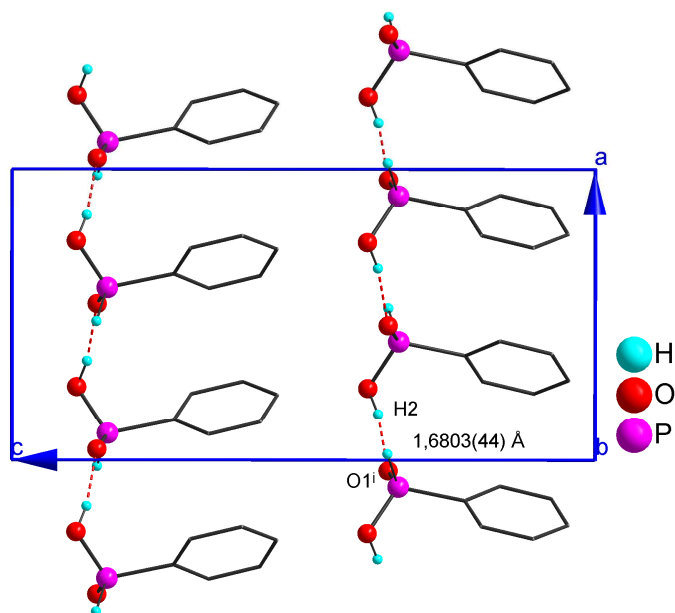


Figura 2.28. Projeção da cela unitária do ácido fenilfosfínico no plano cristalográfico *ac*.

2.4.2 Ácido Difenilfosfínico

A substituição de um hidrogênio do ácido fenilfosfínico por mais uma fenila leva ao composto ácido difenilfosfínico, $[\text{OHP}(=\text{O})(\text{Ph})_2]$,⁵⁵ cuja projeção da molécula com a respectiva simbologia dos átomos, encontra-se representada na Figura 2.29(a).

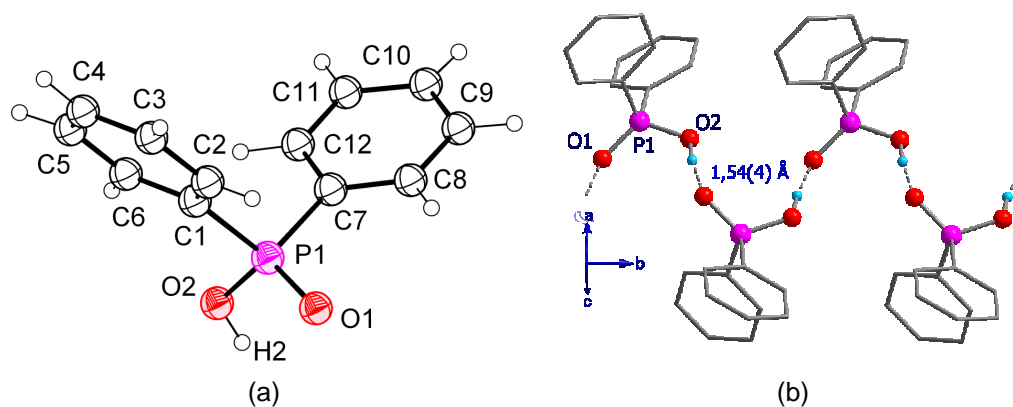


Figura 2.29. (a) Projeção da estrutura molecular do ácido difenilfosfínico e (b) tipo de cadeias formadas pelo ácido difenilfosfínico.⁵⁵

Assim como no ácido fenilfosfínico, o ácido difenilfosfínico forma cadeias unidas por fortes ligações de hidrogênio ao longo do eixo cristalográfico *b*, com distância de 1,54(4) Å, ou seja, levemente mais curtas,

⁵⁵ Siasios, G.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 547.

quando comparadas às cadeias formadas pelo ácido fenilfosfínico ao longo do eixo cristalográfico *a*. A figura 2.29(b) apresenta o tipo de cadeias formado pelo ácido difenilfosfínico e a distância das ligações de hidrogênio unindo estas cadeias.

2.5. Métodos Térmicos

Uma definição geralmente aceita para análise térmica é: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada”.⁵⁶ São conhecidas mais de uma dúzia de métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura.⁵⁷ Esses métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, metais e ligas. Restringiu-se a discussão apenas ao método conhecido como TG (termogravimetria) que foi utilizado como análise complementar dos compostos poliméricos sintetizados na forma de pó.

2.5.1 Métodos Termogravimétricos (TG)

Em uma análise termogravimétrica, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral, linearmente com o tempo). Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica.⁵⁷

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de: uma balança analítica sensível que é capaz de fornecer informações quantitativas sobre amostras com massas de 5 a 20 mg; um forno, com uma faixa de temperatura que compreende desde a temperatura

⁵⁶ Mackenzie, R. C. *Thermochim. Acta*. **1979**, 28,1-6.

⁵⁷ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª e.d.; Bookman: Porto Alegre, **2002**.

ambiente até 1.500°C; um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte (ou, em certos casos, reativa); nitrogênio ou argônio são comumente usados para purgar o forno e prevenir a oxidação da amostra; e um microcomputador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação de dados. Além disso, para aplicações nas quais o gás de purga deve ser variado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de chaveamento de gás.

A informação obtida por TG (termogravimetria) é bastante limitada quando comparada a outros métodos térmicos, porque o método consiste em que uma variação de temperatura deve provocar uma variação na massa do analito. Então, os métodos de TG estão limitados a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e desorção.

Talvez, a mais importante das aplicações de métodos termogravimétricos esteja no estudo de polímeros. Os termogramas fornecem informações sobre mecanismos de decomposição para diferentes tipos de polímeros. Além disso, os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero e, em alguns casos, podem ser usados para propósito de identificação. A Figura 2.30 mostra os padrões de decomposição para cinco polímeros obtidos por termogravimetria, onde se observa que os materiais poliméricos do tipo PMMA, LDPE e PTFE, são os que apresentam um grande grau de pureza, pois suas curvas de decomposição termogravimétricas apresentam uma única queda de massa, ou seja, após atingir seu ponto de fusão o composto atingiu seu ponto de ebulição e por se tratar de um composto puro, passou de uma só vez para o estado de vapor.

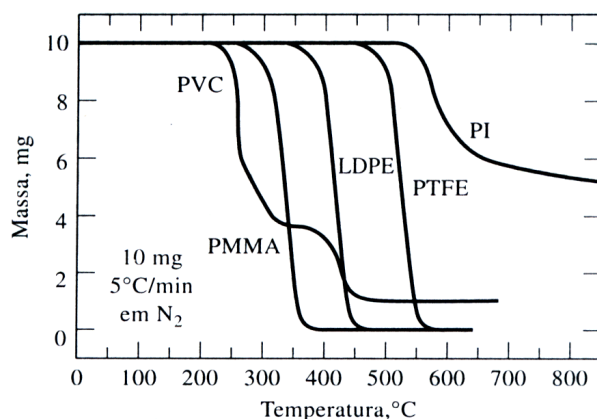


Figura 2.30. Termogramas para alguns materiais poliméricos comuns. PVC = cloreto de polivinila; PMMA = metacrilato de polimetila; LDPE = polietileno de baixa densidade; PTFE = politetrafluoroetileno; PI = polipiromelitimida aromática.

A Figura 2.31 mostra um termograma obtido pelo aumento de temperatura de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro, a uma velocidade de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. As regiões horizontais claramente definidas correspondem a intervalos de temperaturas nos quais os compostos de cálcio indicados são estáveis. A análise deste termograma permite-nos concluir que o composto inicial $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ não apresentava nenhum tipo de impureza, pois as perdas de massa em intervalos determinados de temperatura coincidem exatamente com os produtos estáveis formados após cada perda.

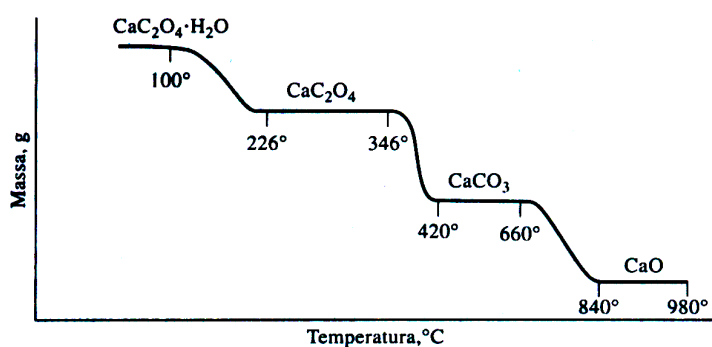


Figura 2.31. Um termograma para a decomposição de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma atmosfera inerte.

A Figura 2.32(a) ilustra uma aplicação de termogravimetria para a análise quantitativa de uma mistura de íons cálcio, estrôncio e bário. Os três são primeiramente precipitados como oxalatos monohidratados.

A massa no intervalo de temperatura entre 320° e 400°C é aquela dos três compostos anidros, CaC_2O_4 , SrC_2O_4 , e BaC_2O_4 , enquanto que a massa no intervalo entre 580° e 620°C corresponde às massas dos três carbonatos. A variação na massa nas duas próximas etapas resulta da perda de dióxido de carbono, à medida que são formados, primeiro CaO e depois SrO. Claramente, dados suficientes estão disponíveis no termograma para calcular a massa de cada um dos três elementos presentes na amostra.

A Figura 2.32(b) é a derivada do termograma mostrado na Figura 2.32(a). Os sistemas de aquisição de dados dos instrumentos mais modernos são capazes de fornecer tais curvas, bem como o próprio termograma. A derivada pode revelar informações que não são detectáveis no termograma normal. Por exemplo, os três picos em 140°, 180° e 205°C sugerem que os três hidratos perdem umidade em diferentes temperaturas. Entretanto, todos perdem simultaneamente monóxido de carbono e então resulta um único pico estreito em 450°C.

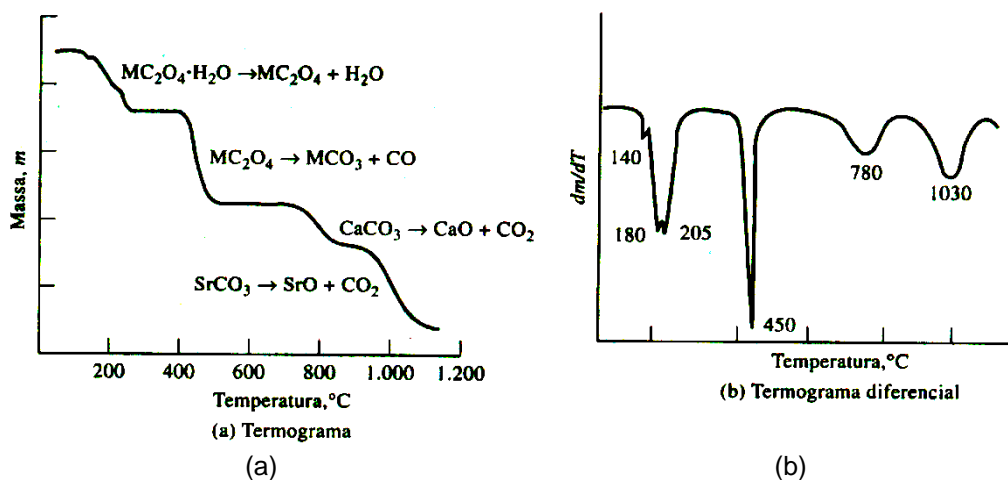


Figura 2.32. Termograma de decomposição de (a) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) a derivada do termograma de decomposição.

2.5.2 *Análise Térmica Diferencial (ATD)*

A análise térmica diferencial é uma técnica na qual a diferença na temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada. Medidas diferenciais térmicas têm sido usadas em estudos do comportamento térmico de compostos inorgânicos puros, bem como em substâncias inorgânicas, como silicatos, argilas, óxidos, cerâmicas, catalisadores e vidros. Obtém-se, então, informação sobre processos como fusão, desolvatação, desidratação, oxidação, redução, adsorção e reações de estado sólido.

A Figura 2.33 mostra um termograma diferencial ideal obtido pelo aquecimento de um polímero em um intervalo de temperatura suficiente para provocar, finalmente, sua decomposição. A diminuição inicial em ΔT é devido à transição vítrea, um fenômeno observado inicialmente quando muitos polímeros são aquecidos. A temperatura de transição vítrea T_g é a temperatura característica na qual os polímeros amorfos vítreos tornam-se flexíveis ou elásticos pelo começo do movimento combinado de segmentos grandes das moléculas de polímero. Acima de certa temperatura T_g , o polímero se altera de um vidro para uma forma viscoelástica. Tal transição não envolve absorção ou liberação de calor de forma que não há variação de entalpia, isto é, $\Delta H = 0$. Entretanto a capacidade calorífica do material viscoelástico é diferente daquela do vidro, que resulta em um deslocamento para baixo da linha de base, conforme está mostrado na Figura 2.33. Não há picos resultantes durante essa transição, pois a variação de entalpia é nula, este tipo de transição termodinâmica é denominado transição de fase de segunda ordem, segundo Ehrenfest.⁵⁸

Segundo a classificação de Ehrenfest⁵⁸, a qual leva em conta as propriedades termodinâmicas das substâncias, em especial o comportamento do potencial químico, para classificar as transições de fase em transições de fase de primeira e de segunda ordens, à transição vítrea é

⁵⁸ Ehrenfest P. Em Atkins, P. W.; Physical Chemistry; 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994, p200.

uma transição termodinâmica de 2ª ordem. As transições de fase de 2ª ordem são aquelas em que a derivada primeira do potencial químico (μ) é contínua mas a derivada segunda é descontínua, isto significa que o volume e a entropia (e portanto a entalpia) não se alteram na transição. A capacidade calorífica é descontínua na transição, mas não é infinitamente grande. Logo, transições de segunda ordem, como a transição vítrea (T_g), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.

Muitas transições de fase comuns, como a fusão e a vaporização, são acompanhadas por mudanças da entalpia e do volume. Em outras palavras, as derivadas primeiras dos potenciais químicos em relação à pressão ou à temperatura são descontínuas na temperatura de transição de fase. Este tipo de transição em que a derivada primeira em relação à temperatura é descontínua é uma transição de fase de primeira ordem. Numa transição de fase de primeira ordem, a entalpia H sofre uma variação finita numa transformação infinitesimal de temperatura. Então, na transição, a capacidade calorífica é infinitamente grande, isto é, na temperatura da transição, o calor fornecido provoca a mudança de fase, mas não a variação de temperatura. Logo, transições de fase de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos e a área do pico é proporcional a entalpia ΔH envolvida no processo endotérmico/exotérmico. Na Figura 2.33 os processos de cristalização, fusão e oxidação são exemplos de transições termodinâmicas de primeira ordem.

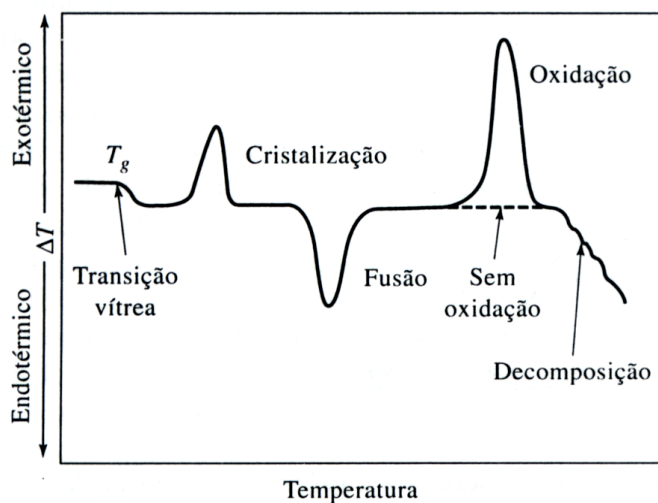


Figura 2.33. Esquema de um termograma diferencial mostrando os tipos de alterações encontradas em materiais poliméricos.

As transições termodinâmicas de primeira ordem são observadas por dois máximos e um mínimo no termograma da Figura 2.33, e todos são chamados de picos. Os dois máximos são resultados de processos exotérmicos nos quais o calor é liberado da amostra, causando então o aumento de temperatura; o mínimo, representando a fusão, é consequência de um processo endotérmico no qual o calor é absorvido pelo analito. Aquecidos acima de uma temperatura característica, muitos polímeros amorfos começam a cristalizar como micro cristais, liberando calor no processo. A formação de cristais é responsável pelo primeiro pico exotérmico mostrado na Figura 2.33.

O segundo pico na Figura 2.33 é endotérmico, e corresponde a fusão dos micros cristais formados no processo exotérmico inicial. O terceiro pico é exotérmico e é encontrado somente se o aquecimento é efetuado na presença de ar ou oxigênio. Este pico é o resultado da oxidação exotérmica do polímero. A variação final negativa em ΔT resulta da decomposição endotérmica do polímero para resultar em uma variedade de produtos.

Conforme está sugerido na Figura 2.33, os picos da análise térmica diferencial resultam tanto de modificações físicas como de reações químicas induzidas por variações de temperatura na amostra. Os processos

físicos endotérmicos incluem fusão, vaporização, absorção e desorção. Adsorção e cristalização geralmente são exotérmicas. As reações químicas podem ser também exotérmicas ou endotérmicas.

Processos endotérmicos incluem desidratação, redução em uma atmosfera gasosa e decomposição. As reações exotérmicas incluem oxidação no ar ou na presença de oxigênio, polimerização e reações catalíticas. No capítulo 4 serão apresentados os dados de TGA para os compostos poliméricos sintetizados na forma de pó na realização deste trabalho.

3. ESTUDO DAS LIGAÇÕES

A distinção entre ligações iônicas e covalentes é um dos conceitos mais fundamentais em química.⁵⁹ Apesar de serem conceitos bem aceitos, sua determinação experimental apresenta certas dificuldades. Indiscutivelmente, a melhor quantificação do caráter covalente é derivada através da diferença de eletronegatividade entre dois átomos ligantes, como proposto por Pauling em 1940.⁵⁹ Apesar de ter uma razoável precisão quando se tratando de elementos do grupo principal, as diferenças de eletronegatividade são menos perspicazes em ligações envolvendo metais de transição. Logo, surgem muitas tentativas em quantificar o caráter covalente das ligações metal–ligante, uma dessas envolve a quantificação do caráter covalente de ligações com ligantes do tipo carboxilatos.

Muitas espécies químicas são estabilizadas por ressonância ou deslocalização de elétrons. Por exemplo, no caso dos ânions carboxilatos^{60,61} as duas ligações C–O são degeneradas a menos que haja um interferente externo que consiga superar a energia de estabilização de ressonância. Ligações covalentes mostram um maior efeito na deslocalização entre as duas ligações. Se um segmento do grupo carboxilato está ligado covalentemente a outro elemento, a deslocalização de carga no sistema poderá ser perdida, resultando na distinção entre ligações duplas e simples, como ilustrado na Figura 3.1(b).



Figura 3.1. Ligações iônicas (a) e covalentes (b) para o ligante carboxilato.⁶²

⁵⁹ Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed.; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.

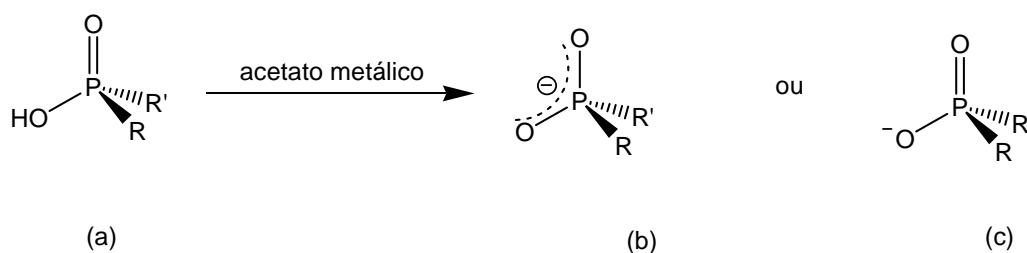
⁶⁰ Exner, O.; Carsky, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9564-9570.

⁶¹ Rablen, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 357-368.

Para tentar esclarecer melhor o caráter covalente das ligações, Hambley⁶² leva em consideração a eletronegatividade dos elementos centrais. Se o elemento tiver a eletronegatividade próxima a do oxigênio, favorecerá o grau covalente da ligação e em conseqüência haverá perda de ressonância e a distinção entre ligações C=O e C-O⁻, conforme Figura 3.1(b). Outra observação importante é obtida analisando ligações com metais de transição, ocorre um aumento do caráter covalente em metais com números de oxidação II < III < IV e uma diminuição com o aumento do número de coordenação 4 > 5 > 6.

Segundo Hambley, as distâncias entre os átomos de carbono e oxigênio no ânion carboxilato sofrem mudanças no seu comprimento quando coordenados a diferentes elementos centrais. A variação no comprimento destas ligações torna-se muitas vezes tão grande que dificulta a confirmação do caráter covalente ou iônico da ligação M-O.⁶²

Devido às semelhanças estruturais entre carboxilatos e fosfinatos e de encontrarmos também diferentes distâncias nas ligações P-O quando coordenados a um metal, tomamos o exemplo proposto por Hambley para uma melhor compreensão do caráter das ligações envolvidas nos compostos discutidos neste trabalho.



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

Normalmente as ligações no grupo ⁻O-P=O, análogas ao grupo ⁻O-C=O, são degeneradas e estabilizadas por ressonância, como mostra o esquema 3.1(b), a menos que uma forte interação externa possa superar esta energia de estabilização. Ligações covalentes exercem um grande efeito na deslocalização da carga no sistema, portanto se um dos

⁶² Hocking, R. K.; Hambley, T. W. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2833-2835

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 as ligações simples e duplas, esquema 3.1(c). Os comprimentos destas ligações nos dois fragmentos O–P, podem sofrer variações independentes uma da outra, tornando-se assim difícil distinguir entre ligações duplas e simples. Nos ácidos fosfínicos as distâncias destas ligações são bem distintas, sendo o comprimento da ligação P–O de 1,527 Å (ácido difenilfosfínico) e de 1,555(3) Å (ácido fenilfosfínico) e o comprimento da ligação dupla P=O de 1,486 Å (ácido difenilfosfínico) e de 1,494(3) Å (ácido fenilfosfínico).^{63,64}

No capítulo 4 da discussão dos resultados, este fator será levado em consideração ao analisar as distâncias de ligação P–O nos fragmentos O–P–O, quando os ligantes coordenam-se aos centros metálicos de Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺.

3.1. Estudo da Distância de Ligação M–O

O objetivo desta seção é fazer um levantamento das médias dos comprimentos de ligações M–O obtidas na literatura, a partir do banco de dados C. S. D,⁶⁵ e assim correlacionar com as estruturas discutidas neste trabalho. Para este fim tomaram-se os centros metálicos e as geometrias adotadas por estes nas estruturas defendidas nesta tese. A partir destes foram gerados histogramas com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação dos compostos defendidos.

Vale salientar que, para ser considerada como uma ligação, a distância encontrada entre os átomos envolvidos deve ser menor ou igual ao valor da soma dos raios covalentes ou iônicos dos mesmos. Se esta distância for maior que a soma dos raios, então é considerada como uma interação como, por exemplo, no caso de forças de van der Waals.⁶² Po-

⁶³ Siqueira, M. R. Dissertação de Mestrado, UFSM, (2003).

⁶⁴ Facco, J. T. Dissertação de Mestrado, UFSM, (2005).

⁶⁵ Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, 2002.

rém existem exceções, como quando distâncias de ligação apresentam valores maiores que a soma de seus respectivos raios e mesmo assim são dadas como ligações. Nestes casos, direção e ângulo da ligação devem ser considerados.

Algumas destas exceções são abordadas no presente estudo, através da construção de tabelas, onde a soma dos raios M–O é comparada às distâncias de ligação encontradas no levantamento de dados para cada centro metálico com uma determinada geometria de coordenação. Também se apresenta a relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos.

Reconhece-se que, na maioria dos cristais contendo ligações iônicas existem alguns elétrons compartilhados, ao passo que alguns compostos covalentes apresentam muitas vezes a presença de cargas eletrostáticas.⁵⁹ 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.⁶⁶

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 será a ligação entre eles.⁵⁹

A seguir, serão apresentados os histogramas das médias dos comprimentos de ligação M–O, para centros metálicos com modos de coordenação semelhantes aos compostos defendidos nesta tese, obtidos na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.⁶⁵

⁶⁶ Shriver, D. F.; Atkins, P. W. "Química Inorgânica", 3ª ed, Bookman, Porto Alegre, 2003.

3.1.1 Estudos das distâncias de ligação para o centro metálico de cádmio(II)

Para o estudo das ligações Cd–O e Cd–N foram gerados histogramas com as mesmas geometrias de coordenação adotadas pelo centro metálico Cd²⁺ nas estruturas discutidas neste trabalho, conforme Figura 3.2.

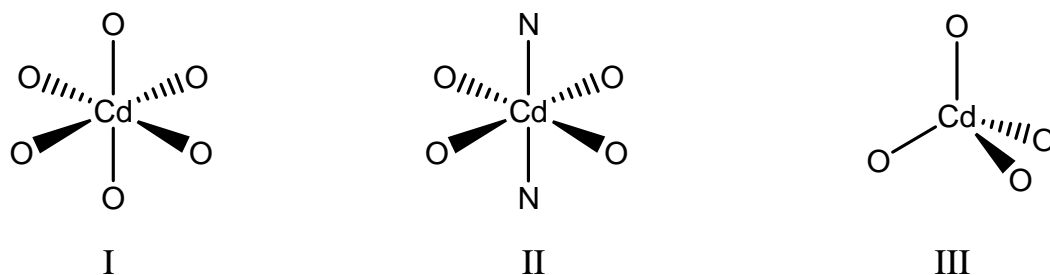


Figura 3.2. Geometrias de coordenação para o centro metálico de cádmio pesquisado na literatura.⁶⁵

A Tabela 3.1 demonstra dados referentes à relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos no estudo das distâncias entre o centro metálico cádmio para o mesmo tipo de geometria dos compostos sintetizados neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha e os resultados apresentados na Tabela 3.1 e nos histogramas a seguir.

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

	Cd–O (O _h)	Cd–O (T _d)	Cd–O (O _h) [*]	Cd–N (O _h) [*]
Soma dos raios covalente ⁶⁷	2,21	2,21	2,21	2,23
Soma dos raios iônico ⁶⁸	2,73	2,73	2,73	2,68
Soma dos raios de van der Waals ⁶⁹	3,75	3,75	3,75	3,80
Diferença de eletronegatividade ⁵⁹	1,8	1,8	1,8	1,3
Número de dados ⁶⁵	714	48	524	262
Média	2,285	2,1861	2,317	2,314
Desvio padrão	0,059	0,14	0,08	0,062
Mínimo	2,149	1,96	1,964	1,962
Máximo	2,787	2,50	2,651	2,55

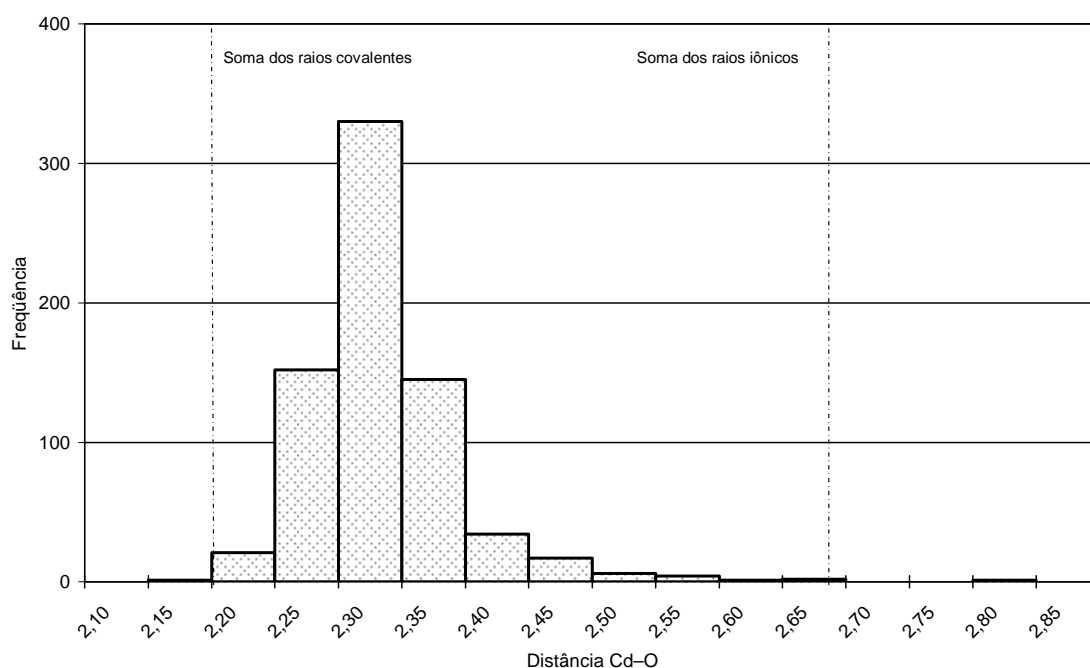
O_h: geometria octaédrica com seis átomos de oxigênio; O_h^{*}: geometria octaédrica com dois átomos de N em posição *trans*; T_d: geometria de coordenação tetraédrica.

O histograma 3.1 mostra a distribuição das distâncias encontradas para Cd–O no centro octaédrico. O valor da soma dos raios iônicos da ligação Cd–O é de 2,73 Å e dos raios covalentes é de 2,21 Å. A média dos dados obtidos é de 2,28(6) Å, próximo ao valor da soma dos raios covalentes. Observa-se que próximo aos valores referentes à soma dos raios iônicos Cd²⁺ e O⁻ a frequência de ligações torna-se bastante escassa.

⁶⁷ Suresh, C. H.; Koga, N. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, N°24, 5940-5944.

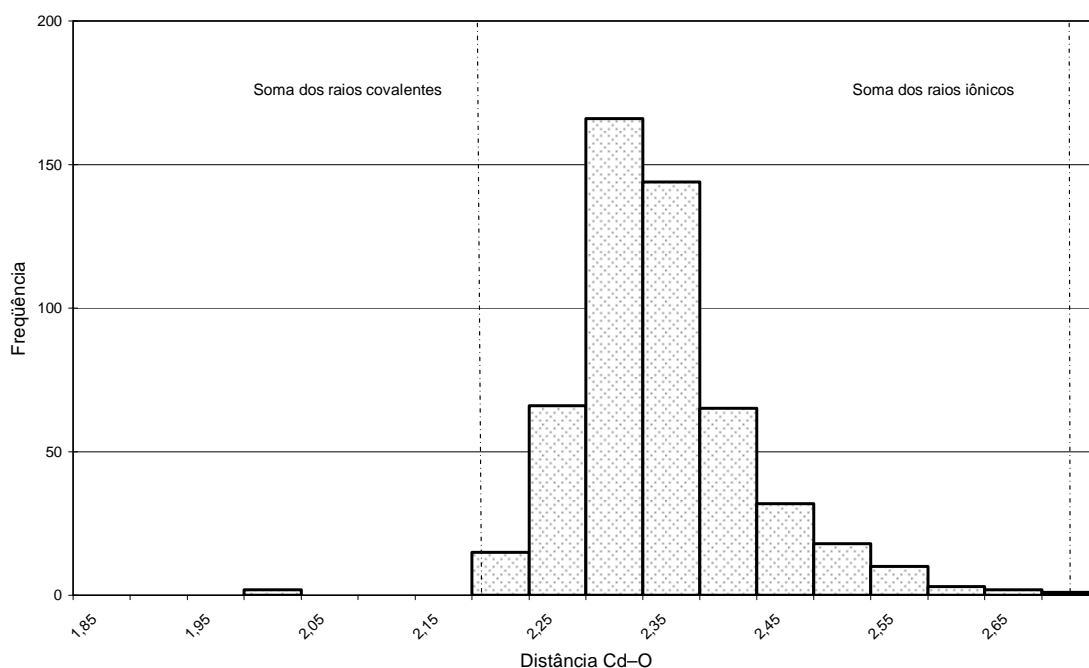
⁶⁸ Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H. "Handbook Chemistry and Physics", Ed. 64°, CRC Press, Florida, **1983**.

⁶⁹ Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, 37, N° 9, 871-885.



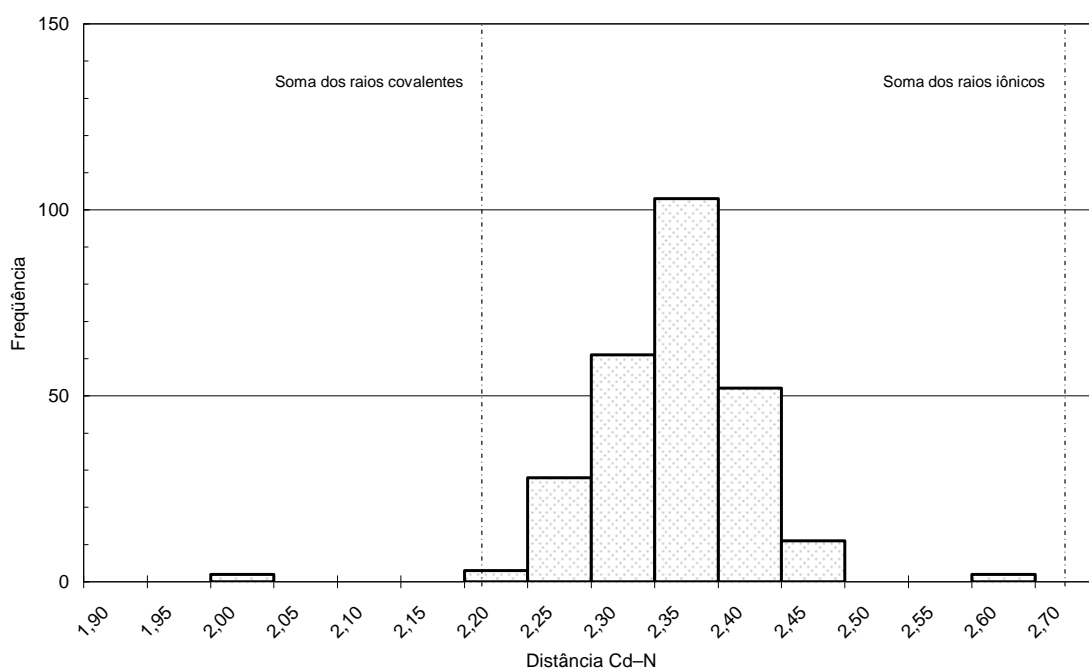
Histograma 3.1. Média das distâncias de ligação Cd–O, buscadas no C. S. D,⁶⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica.

Os histogramas 3.2 e 3.3 demonstram a distribuição das distâncias encontradas para Cd–O e Cd–N em uma geometria de coordenação octaédrica com dois átomos de nitrogênio em posição *trans*. O estudo estatístico do histograma 3.2, revela que a média das distâncias de ligações encontradas para Cd–O é de 2,3170(8) Å, um valor próximo à soma dos raios covalentes. Observa-se também que a maioria das distâncias está entre os valores das somas dos raios iônicos e covalentes, não sendo possível verificar a predominância de um caráter iônico ou covalente.



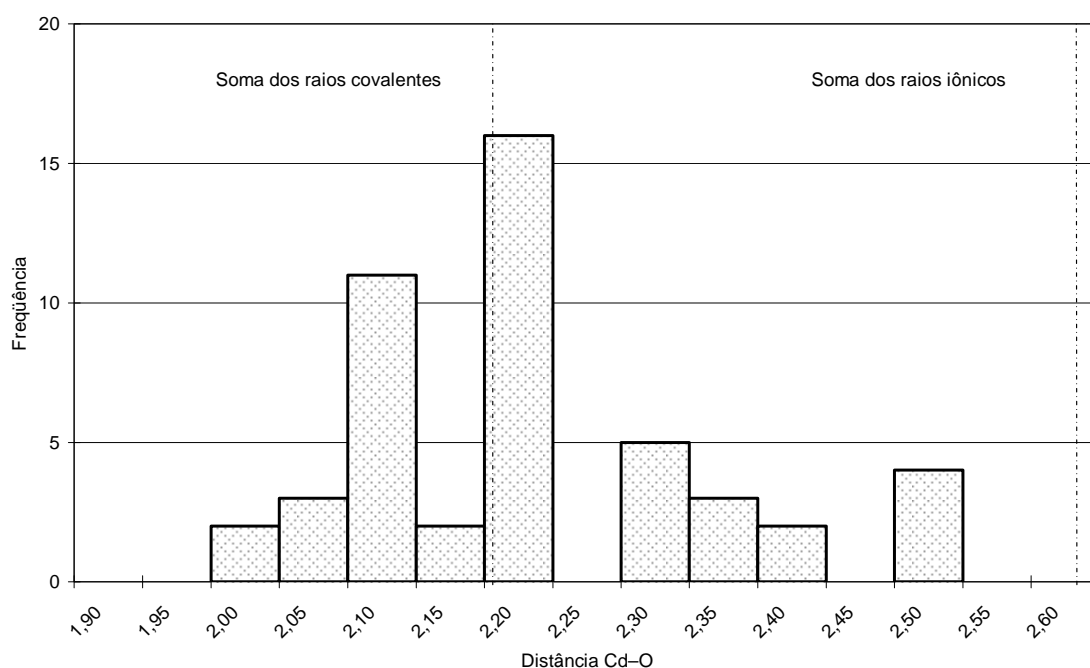
Histograma 3.2. Média das distâncias de ligação Cd–O, buscadas no C. S. D⁶⁵ em compostos com geometria de coordenação O_h^{*}.

O estudo estatístico do histograma 3.3, revela para ligações Cd–N, uma distância média de 2,3138(6) Å, valor próximo ao da soma dos raios covalentes e na medida em que a soma dos raios se aproxima ao valor da soma dos raios iônicos o número de ligações é quase inexistente. Logo, a existência de um caráter iônico neste tipo de ligação é bastante improvável, devido à pequena diferença de eletronegatividade entre os dois átomos envolvidos na ligação.



Histograma 3.3. Média das distâncias de ligação Cd–N, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação O_h^* .⁶⁵

No histograma 3.4 encontra-se a distribuição das distâncias Cd–O para um centro metálico com geometria de coordenação tetraédrico. Quando comparados esses valores com os dados obtidos para um centro octaédrico, nota-se a presença significativa de distâncias abaixo do valor da soma dos raios covalentes. Concluindo-se então que a geometria tetraédrica favorece o caráter covalente de ligações Cd–O em relação a uma geometria de coordenação octaédrica.



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

3.1.2 Estudo das distâncias de ligações para o centro metálico de cobre

Para o estudo das ligações Cu–O foram gerados histogramas com as mesmas geometrias de coordenação adotadas pelo centro metálico Cu^{2+} nas estruturas discutidas neste trabalho, conforme Figura 3.3.

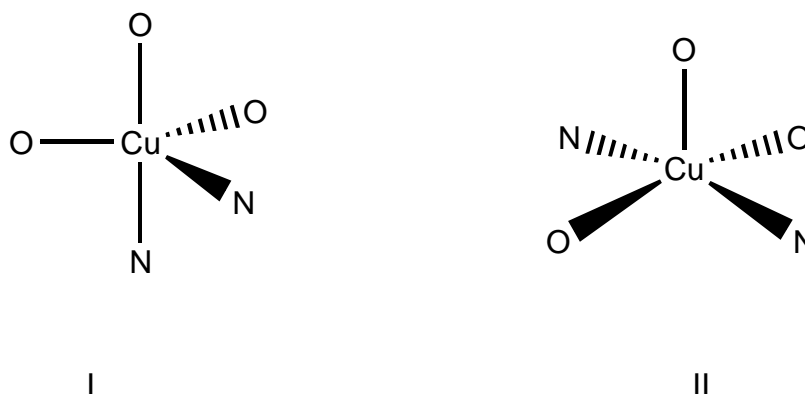


Figura 3.3. Geometrias de coordenação para o centro metálico de cobre pesquisado na literatura.⁶⁵

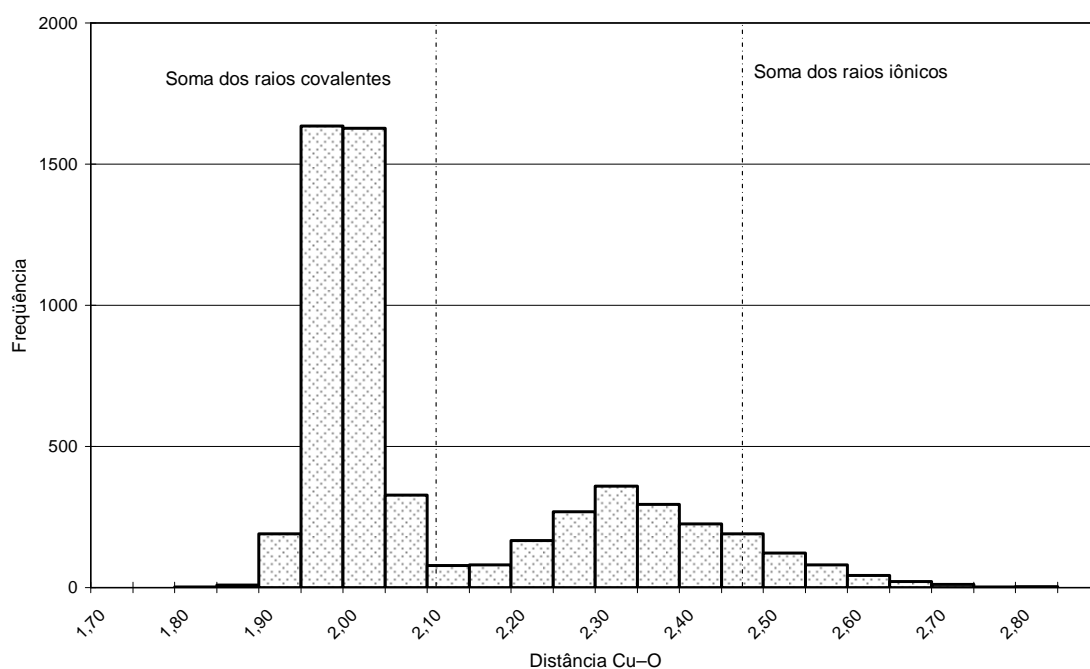
A Tabela 3.2 demonstra alguns dados referentes à relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos no estudo das distâncias entre o centro metálico cobre adotando o mesmo

tipo de geometria dos compostos sintetizados neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha e os resultados estão apresentados na Tabela 3.2 e nos histogramas a seguir.

Tabela 3.2. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Cu–O e Cu–N e dados estatísticos dos histogramas.

	Cu–O	Cu–N
raio covalente ⁶⁷	2,11	2,13
raio iônico ⁶⁸	2,48	2,43
raio van der Waals ⁶⁹	3,55	3,60
Diferença de eletronegatividade ⁵⁹	1,6	1,1
Número de dados ⁶⁵	5733	3822
Média	2,0772	1,9979
Desvio padrão	0,1909	0,060
Mínimo	1,76	1,782
Máximo	3,139	2,69

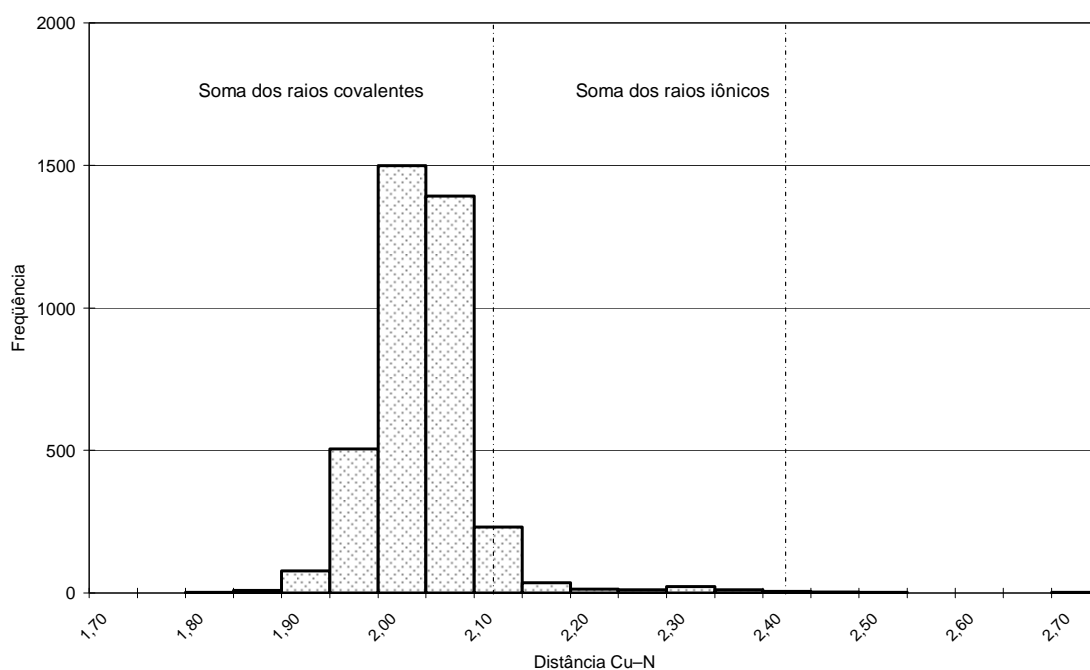
O histograma 3.5 apresenta a distribuição das distâncias de ligação Cu–O encontradas para compostos com número de coordenação igual a cinco e com dois átomos de nitrogênio presentes na esfera de coordenação.



Histograma 3.5. Média das distâncias de ligação Cu–O buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco.

A média de ligações Cu–O obtida através dos dados do histograma 3.5 é de 2,0772(19) Å, ou seja, um valor abaixo da soma dos raios covalentes dos átomos de cobre e oxigênio. Logo, o caráter covalente prevalece na maioria das ligações Cu–O onde o centro metálico adota as características ditadas acima.

No histograma 3.6 estão dispostas as distribuições das distâncias determinadas para as ligações Cu–N, o valor da soma de seus raios iônicos é 2,43 Å, e dos raios covalentes 2,13 Å. A maior parte das distâncias encontradas está abaixo da soma dos raios covalentes confirmando o caráter predominantemente covalente deste tipo de ligação.



Histograma 3.6. Média das distâncias de ligação Cu–N, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco.

3.1.3 Estudo das distâncias de ligações para o centro metálico de mercúrio

Para o estudo das ligações Hg–O e Hg–N foram gerados histogramas com as mesmas geometrias de coordenação adotadas pelo centro metálico Hg²⁺ nas estruturas discutidas neste trabalho, conforme Figura 3.4.



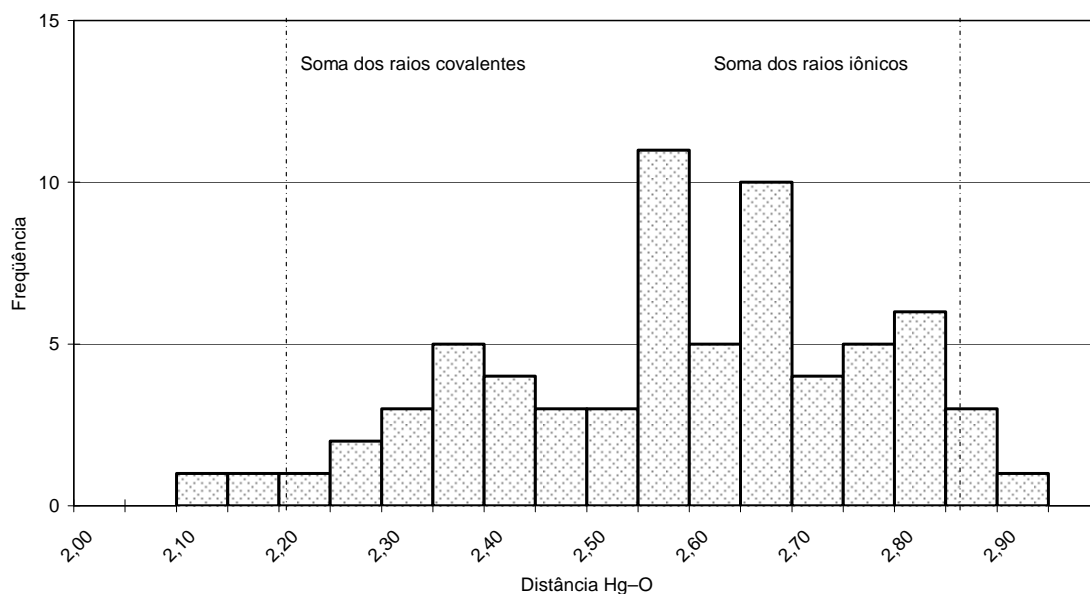
Figura 3.4. Geometrias de coordenação para o centro metálico de mercúrio pesquisadas na literatura.⁶⁵

A Tabela 3.3 demonstra os dados referentes à soma dos raios Hg–O e Hg–N comparados com as distâncias de ligações existentes nos compostos com as mesmas geometrias apresentadas na Figura 3.3., bem como a relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos anteriormente e tratados em planília.

Tabela 3.3. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Hg–O e Hg–N e dados estatísticos dos histogramas.

	Hg–O (O _h)	Hg–N (O _h)	Hg–O (T _h)
raio covalente ⁶⁷	2,22	2,24	2,22
raio iônico ⁶⁸	2,86	2,81	2,86
raio van der Waals ⁶⁹	3,60	3,65	3,60
Diferença eletronegatividade ⁵⁹	1,6	1,1	1,6
Número de dados ⁶⁵	68	34	4
Média	2,5408	2,2304	2,2800
Desvio padrão	0,1835	0,1160	0,1576
Mínimo	2,08	2,038	2,13
Máximo	2,85	2,614	2,45

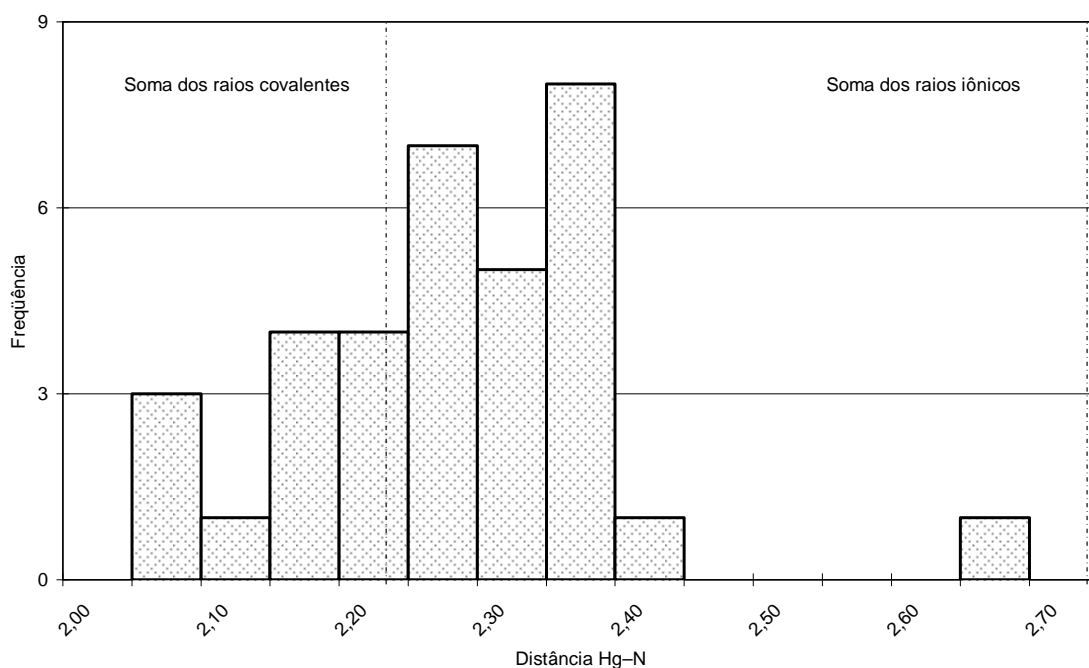
No histograma 3.7 estão dispostas as distribuições das distâncias encontradas para as ligações Hg–O em um ambiente de coordenação conforme Figura 3.3(I). A soma de seus raios iônicos é 2,86 Å, e dos raios covalentes é 2,47 Å. O valor da média obtido para estas distâncias é de 2,5408(18) Å. Observa-se que a maior parte das distâncias encontradas está abaixo da soma dos raios iônicos.



Histograma 3.7. Média das distâncias de ligação Hg–O, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a seis com quatro átomos de oxigênio e com dois átomos de nitrogênio em posição *trans*.

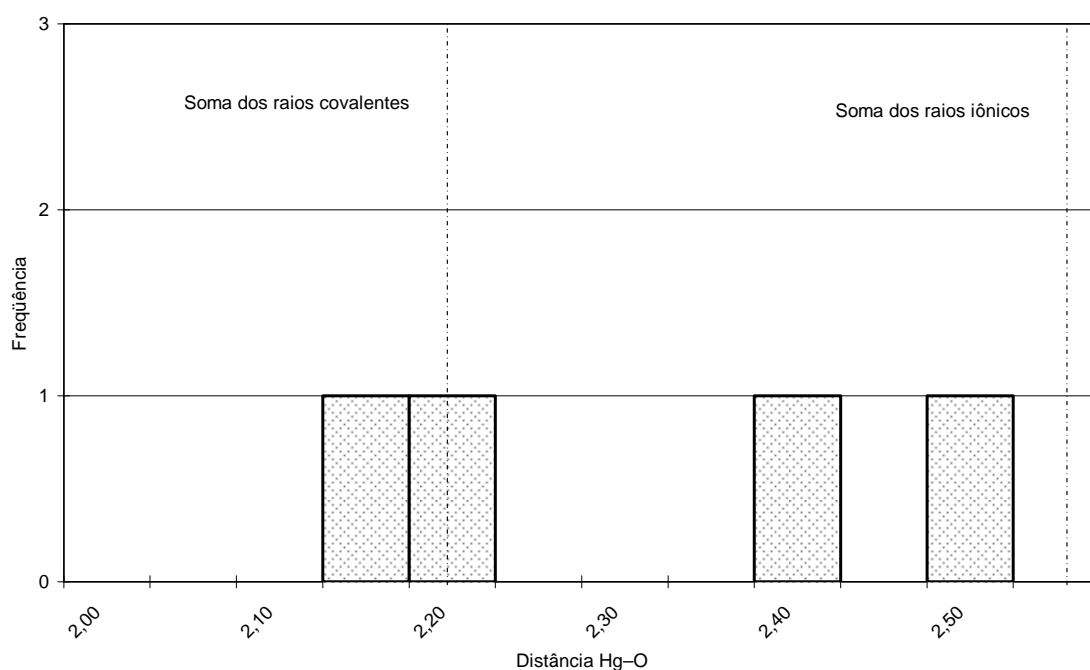
Evidenciou-se pelo Histograma 3.7 que as ligações Hg–O possuem caráter iônico, devido ao íon Hg^{2+} ser pesado e altamente polarizável. Átomos pequenos têm níveis de energia muito espaçados; assim, são menos polarizáveis, logo, favorecem ligações do tipo covalente ao invés de iônica.

O histograma 3.8 mostra a distribuição encontrada para as ligações Hg–N no centro octaédrico. A média dos dados obtidos é de 2,2304(11) Å, muito próximo ao valor da soma dos raios covalentes. E, segundo o histograma, a maior parte das ligações encontra-se próxima ou abaixo da soma dos raios covalentes deixando evidente a natureza covalente desse tipo de ligação.



Histograma 3.8. Média das distâncias de ligação Hg–N, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a oito com quatro átomos de oxigênio e com dois átomos de nitrogênio em posição *trans*.

Já para um ambiente de coordenação tetraédrico, a distribuição das distâncias de ligação Hg–O está representadas no Histograma 3.9. A média para este tipo de ligação é de 2,28(15) Å muito mais próximo à soma dos raios covalentes. Nota-se também a presença significativa de valores abaixo da soma dos raios covalentes.



Histograma 3.9. Média das distâncias de ligação Hg–O, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação tetraédrica.

Comparando-se com o ambiente de coordenação octaédrico discutido anteriormente, verifica-se um aumento no caráter covalente das ligações com um ambiente tetraédrico de coordenação. Logo, o princípio da eletroneutralidade de Pauling⁵⁹ é mantido, ou seja, ocorre um aumento no caráter covalente da ligação com a diminuição do número de coordenação.

3.1.4 Estudo das Ligações para o centro metálico de chumbo(II)

Para o estudo das ligações Pb–O e Pb–N foram gerados histogramas com as mesmas geometrias de coordenação adotadas pelo centro metálico Pb²⁺ nas estruturas discutidas neste trabalho, conforme Figura 3.5.

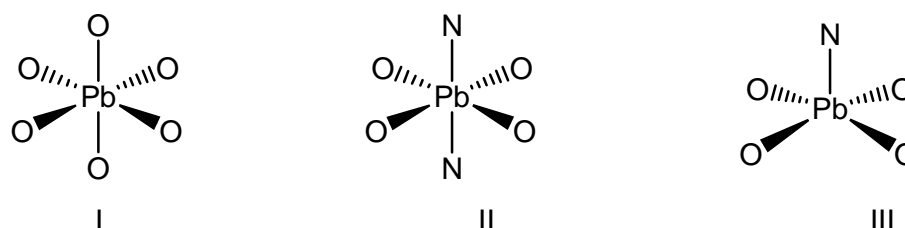


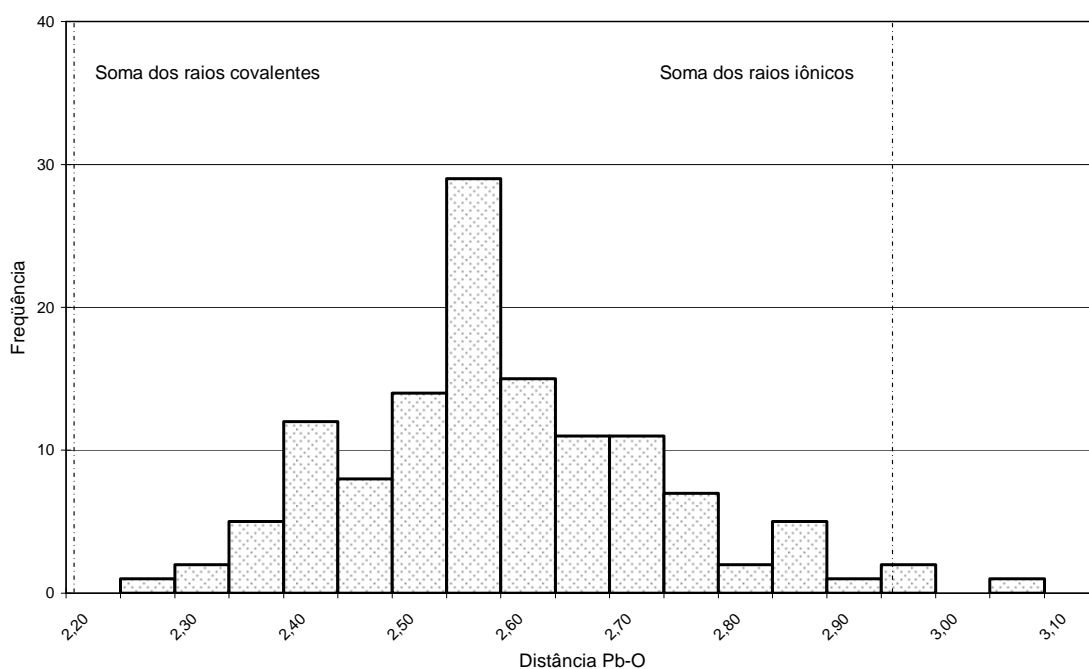
Figura 3.5. Geometrias de coordenação para o centro metálico de chumbo pesquisado na literatura.

Na Tabela 3.4 encontram-se os dados do estudo realizado para os tipos de geometrias de coordenação apresentados na Figura 3.5 e dados referentes à soma dos raios das ligações Pb–O e Pb–N para uma melhor interpretação dos Histogramas que serão apresentados.

Tabela 3.4. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Pb–O e Pb–N e dados estatísticos dos histogramas.

	Pb–O (O _h)	Pb–O N C = 5	Pb–N N C = 5
raio covalente ⁶⁷	2,20	2,20	2,22
raio iônico ⁶⁸	2,96	2,96	2,91
raio van der Waals ⁶⁹	3,91	3,91	3,96
Diferença de eletronegatividade ⁵⁹	1,11	1,11	0,71
Número de dados ⁶⁵	126	8	2
Média	2,5569	2,5225	2,499
Desvio padrão	0,1433	0,2025	0,0763
Mínimo	2,249	2,235	2,445
Máximo	3,038	2,827	2,553

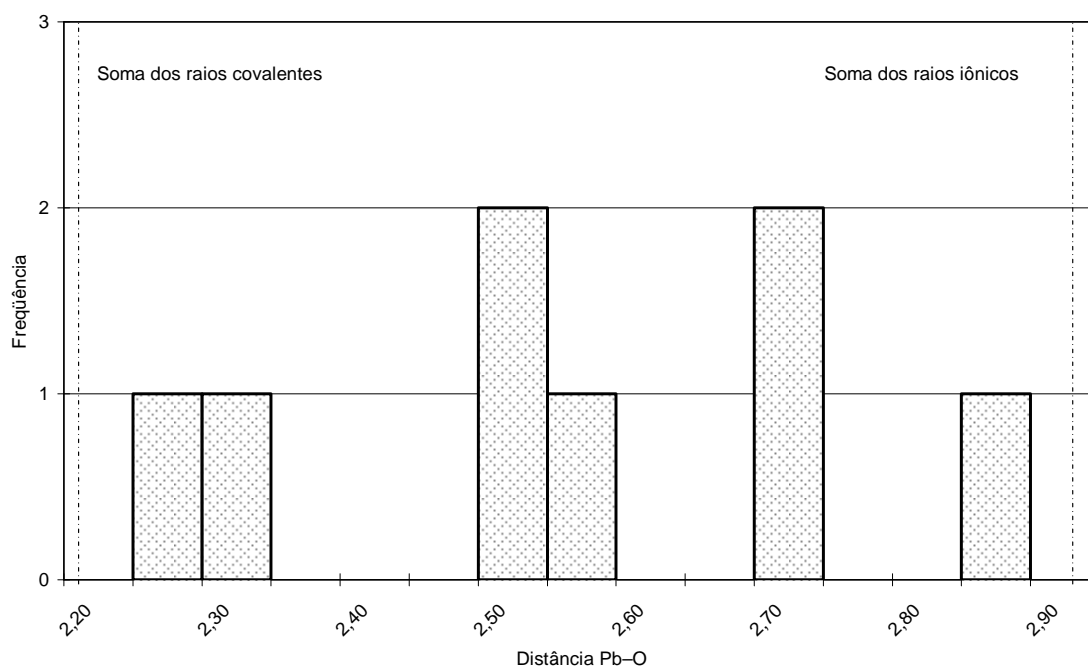
O histograma 3.10 apresenta a distribuição das ligações Pb–O encontradas para um ambiente octaédrico de coordenação conforme Figura 3.4 (I). Conforme dados da Tabela 3.4 a média das ligações é de 2,5569(14) Å, ou seja, um valor intermediário a soma dos raios iônicos e covalentes



Histograma 3.10. Média das distâncias de ligação Pb–O, buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.⁵⁸

Logo, não se pode definir uma natureza exata para a ligação, já que, a maioria das distâncias está entre os valores das somas dos raios iônicos e covalentes e sim, a existência da natureza iônica e covalente junta na mesma ligação.

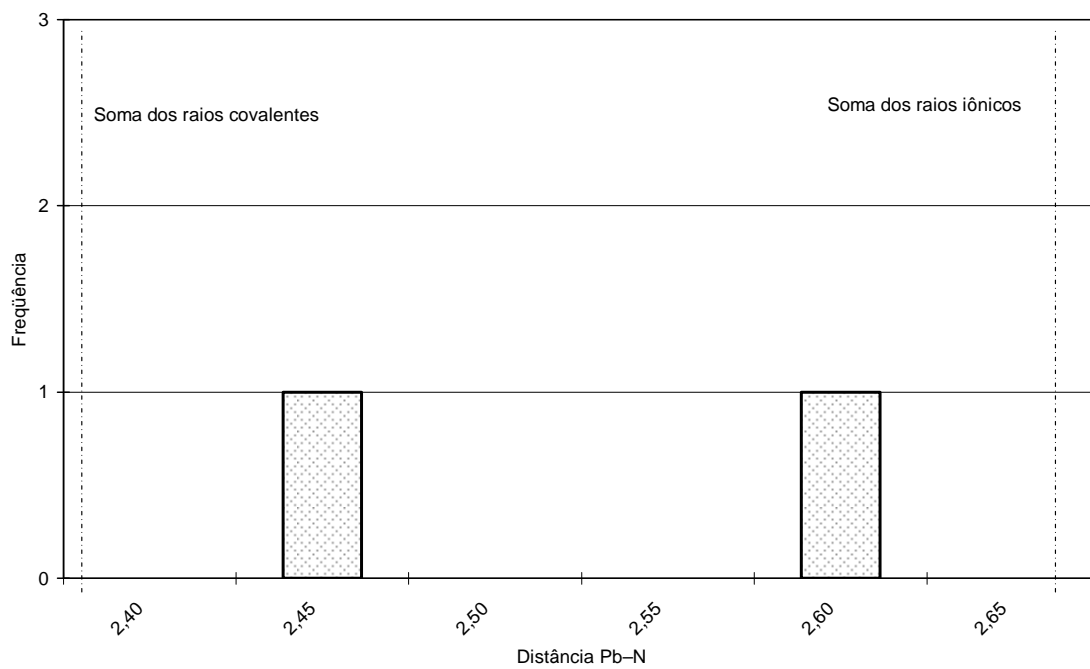
Os Histogramas 3.11 e 3.12 mostram a distribuição das distâncias encontradas para Pb–O e Pb–N para um centro de coordenação penta-coordenado. O valor da soma dos raios iônicos da ligação Pb–O é de 2,96 Å e dos raios covalentes é de 2,20 Å.



Histograma 3.11. Média das distâncias de ligação Pb–O, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco com quatro átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio.⁵⁸

Através da análise do Histograma 3.11, percebe-se uma frequência mais acentuada de ligações próximas à soma dos raios covalentes quando comparado ao Histograma 3.10 que representa um ambiente octaédrico de coordenação.

Para as ligações Pb–N o Histograma 3.12 representa a distribuição das distâncias em um ambiente pentacoordenado. Neste caso, ocorre um fato diferente dos demais, a média das distâncias das ligações é de 2,49(9) Å, dando características iônico-covalentes para este tipo de ligação.



Histograma 3.12. Média das distâncias de ligação Pb–N, buscadas no C. S. D em compostos com número de coordenação igual a cinco com quatro átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio.⁵⁸

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

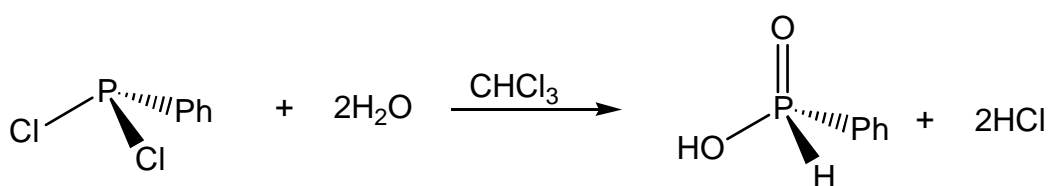
4.1. Metodologias sintéticas

Novos complexos metálicos contendo ligantes do tipo fosfinatos, que são capazes de formar fortes interações intermoleculares ou polímeros de coordenação, foram sintetizados.

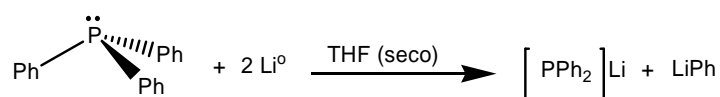
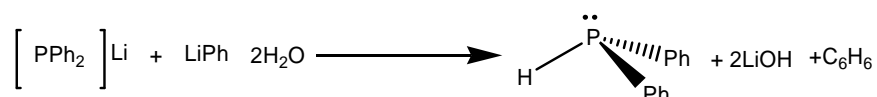
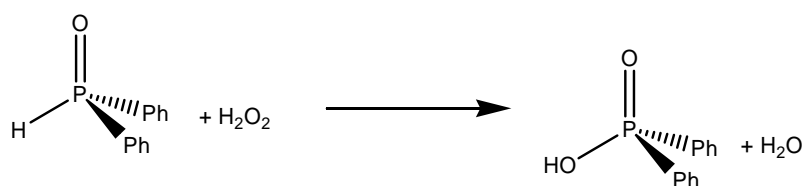
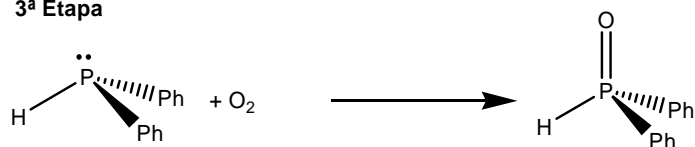
Para a síntese de compostos supramoleculares, o ligante fosfato, $[R_2PO_2]^-$, torna-se ideal: possui dois grupamentos orgânicos que podem ser modificados para controlar o arranjo cristalino; forma fortes ligações com centros metálicos através de um ou dois átomos de oxigênio (uma coordenada e outra dativa) e possui a capacidade em formar ligações secundárias que podem ser de natureza intra ou intermolecular.⁷

Como precursores dos ligantes fosfinatos foram utilizados ácidos fosfínicos do tipo $O=P(OH)RR'$, onde $R = H$ e $R' = Ph$ ou $R = R' = Ph$, cuja síntese segue a química básica das fosfinas já exemplificada no capítulo da revisão bibliográfica, mas com algumas adaptações conforme a disponibilidade de reagentes e o produto desejado.

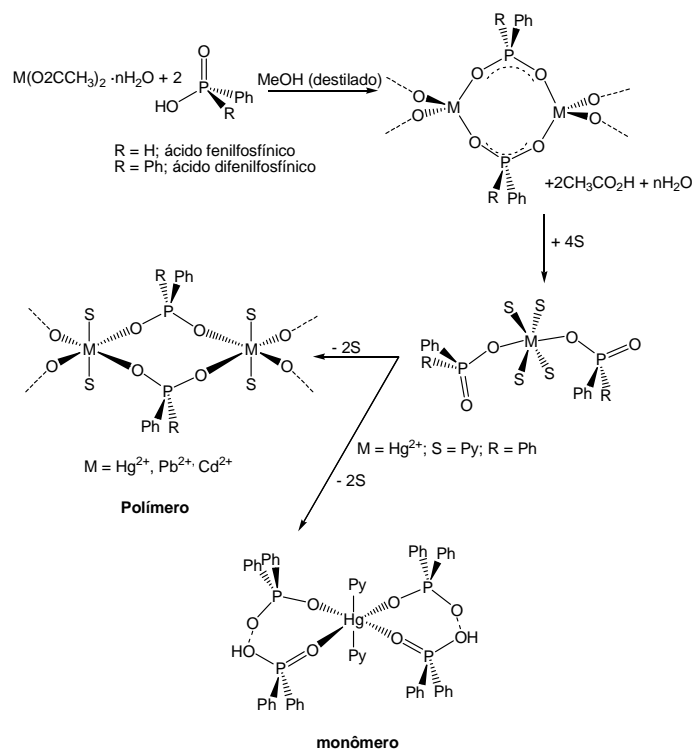
Os esquemas 4.1 e 4.2 demonstram os procedimentos de síntese para os dois ácidos fosfínicos utilizados neste trabalho. Analogamente, o esquema 4.3 apresenta a obtenção dos compostos metálicos incorporando estes ácidos na forma aniônica para formar os compostos de interesse.



Esquema 4.1. Obtenção do ácido fenilfosfínico.

1ª Etapa**2ª Etapa****3ª Etapa****Esquema 4.2.** Síntese do ácido difenilfosfínico.

Após a síntese dos ácidos fosfínicos estes passam a reagir em solução com o acetato do respectivo metal para formar os compostos de interesse, a grande maioria de natureza polimérica, conforme Esquema 4.3. Com exceção, dos compostos com centro metálico de cobre(II) onde todos os compostos com estrutura definida por difração de raios-X foram de natureza monomérica, os quais têm suas etapas de síntese resumidas no Esquema 4.4. E também, no decorrer da cristalização o composto difenilfosfinato de mercúrio(II) em piridina, formou dois tipos de cristais um de natureza polimérica e outro monomérico conforme representado no esquema a seguir.



Esquema 4.3. Reações a partir de acetatos metálicos para a obtenção dos compostos do tipo fosfinatos metálicos, no qual $M = \text{Pb}^{2+}$, Cd^{2+} , Hg^{2+} , $\text{Py} =$ piridina, $\text{tmeda} =$ tetrametilenodiamina e $\text{S} =$ solventes coordenantes.

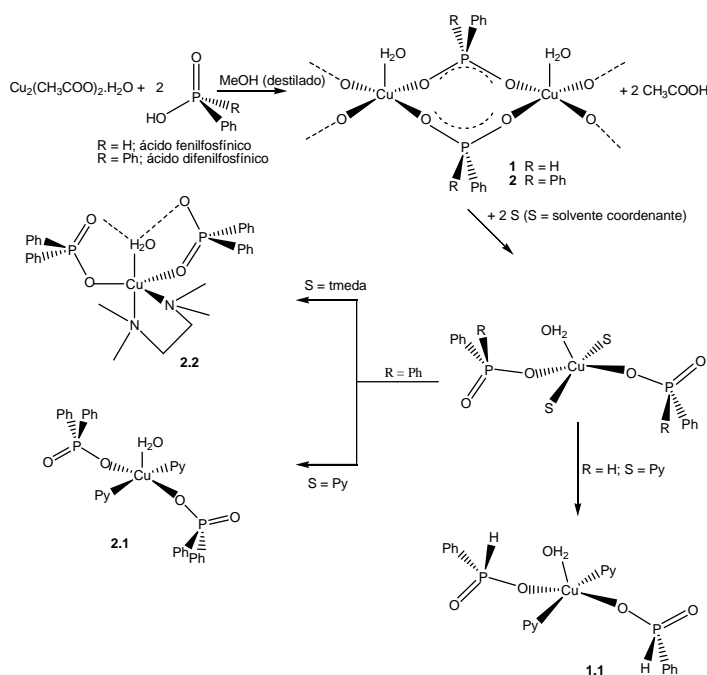
Os compostos formados nesta etapa são de natureza polimérica, sendo necessário à adição de bases de *Lewis* ou solvente coordenante (S) para promover a quebra da cadeia polimérica em solução formando monômeros ou oligômeros. E, quando na formação de cristais, a saída lenta dos solventes coordenantes favorece a reestruturação do polímero incorporando as moléculas de solvente na esfera de coordenação do metal.

A seguir, se fará a discussão dos compostos sintetizados, sendo que serão distribuídos em grupos caracterizados pelo centro metálico utilizado.

4.2. Compostos do tipo $[\text{Cu}\{\text{R}_2\text{P}(=\text{O})\text{OH}\}]$

Serão relatadas a seguir, as características químicas e estruturais de três novos compostos monoméricos formados a partir dos ácidos fosfínicos com o íon cúprico Cu^{2+} na presença de solventes coordenantes do

tipo NC_5H_5 (piridina) e $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (tetrametiletenodiamina) conforme esquema 4.4.



Esquema 4.4. Representação esquemática da obtenção dos compostos monoméricos de cobre com os ácidos fosfínicos.

No esquema 4.4, a presença de água na esfera de coordenação dos compostos $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P(H)Ph}\}_2(\text{OH}_2)]$ (**1**) e $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{OH}_2)]$ (**2**), ambos na forma de pó, foi deduzida através das análises de TGA, nos quais os termogramas de decomposição estão representados nas Figuras 4.64 e 4.65, respectivamente.

Os três novos compostos monoméricos sintetizados: $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P(H)Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ (**2.2**), representam uma contribuição nas pesquisas de compostos do tipo organofosfinatos de Cu^{2+} as quais vêm ganhando destaque devido às características úteis no estado sólido que estes possam vir a ter, como por exemplo, propriedades magnéticas e catalíticas fazendo destes fortes candidatos na síntese de novos materiais.

4.2.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos

$[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P(H)Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1),



O composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ **(1.1)** e o composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ **(2.1)** cristalizam no sistema monoclinico pertencente ao grupo espacial $P21/c$ (N° 14) e $P2_1$ (N° 4) respectivamente.⁸⁰ Ambos, apresentam simetria de Laue $2/m$ e possuem quatro e duas unidades assimétricas em cada cela unitária, respectivamente.

Já o composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ **(2.2)**, cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$ (N° 19),⁸⁰ apresentando uma simetria de Laue mmm . Este grupo espacial não é centrosimétrico, apresenta grupo pontual 222 incluindo quatro unidades assimétricas na cela unitária.

Após uma análise das reflexões coletadas, não foi encontrada nenhuma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) , o que indica a ausência de uma rede centrada e sim de uma cela unitária do tipo Bravais P para os compostos **1.1**, **2.1** e **2.2**. Os dados contidos na Tabela 4.1 resumem as condições de reflexão nas classes integrais, seriadas e zonais, vinculados ao tipo de Bravais P e aos operadores de simetria 2_1 e c para os grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1$. A Tabela 4.2 resume as condições de reflexões observadas para as classes integrais (hkl) e seriadas $(h00, 0k0, 00l)$, vinculadas ao tipo de Bravais e ao operador de simetria 2_1 para o grupo espacial $P2_12_12_1$.

Tabela 4.1. Condições de reflexão pertinentes aos grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1$.

Tipo de classe	Reflexão	Condição geral observada		Informação obtida	
		$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_1/c$	$P2_1$
Integral	hkl	–	–	Bravais P	Bravais P
Zonal	$h0l$	–		$c \perp b$	
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$k = 2n$	$2_1 // b$	

Tabela 4.2. Condições de reflexão pertinentes ao grupo espacial ortorrômbico $P2_12_12_1$.

Classe	Reflexão	Condição de reflexão	Informação Obtida
Integral	hkl	–	Tipo de Bravais - P
Serial	$h00$	$h = 2n + 1$	Oper. de simetria - 2_1
Serial	$0k0$	$k = 2n + 1$	Oper. de simetria - 2_1
Serial	$00l$	$l = 2n + 1$	Oper. de simetria - 2_1

Informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1.1**, **2.1** e **2.2** constam na Tabela 5.1 do capítulo 5.

4.2.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos

$[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (1.1), $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (2.1) e $[Cu(O_2PPh)_2(OH_2)] \{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}$ (2.2)

A Figura 4.1 representa a molécula do composto $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ **1.1**, no qual os átomos estão representados na forma de elipsóides termais com suas respectivas simbologias. Neste caso, a própria molécula é a unidade assimétrica da cela unitária monoclinica.

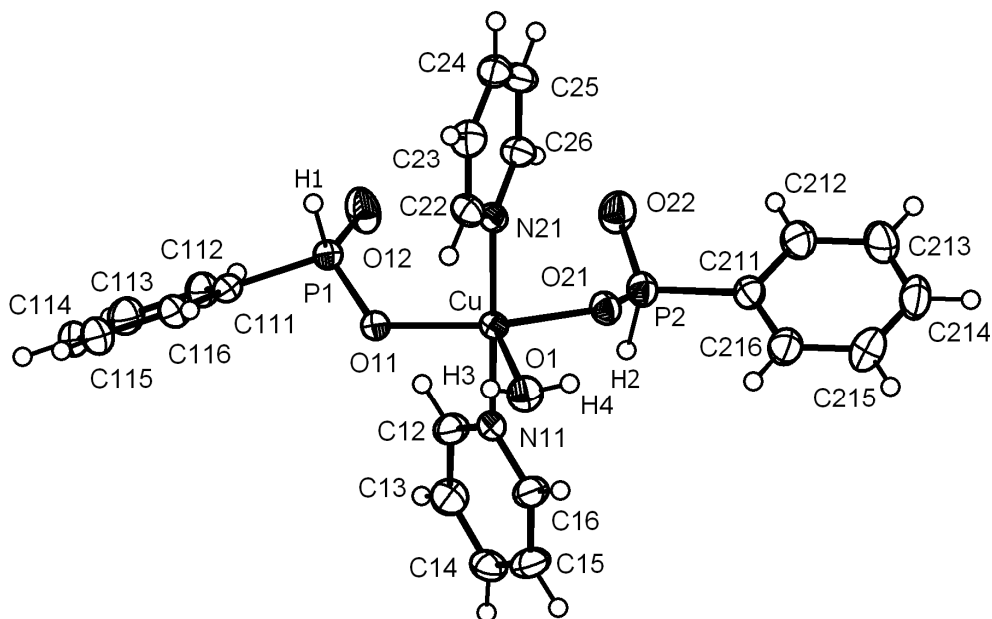


Figura 4.1. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**).

A fórmula mínima do composto **1.1** é constituída por dois ânions do ligante fenilfosfinato, duas moléculas de piridina e uma molécula de água, coordenados a um centro metálico do tipo Cu^{2+} , conforme Figura 4.1, atribuindo-se a molécula do composto um grupo pontual do tipo C_1 .

No composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ **2.1**, a unidade assimétrica é constituída por uma molécula cristalograficamente independente, cuja fórmula mínima é $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$. A Figura 4.2, representa uma projeção dos deslocamentos anisotrópicos de **2.1** com a respectiva simbologia dos átomos. A simetria molecular característica para o composto **2.1** é do tipo C_1 , tendo a identidade (E) como único operador de simetria pontual.

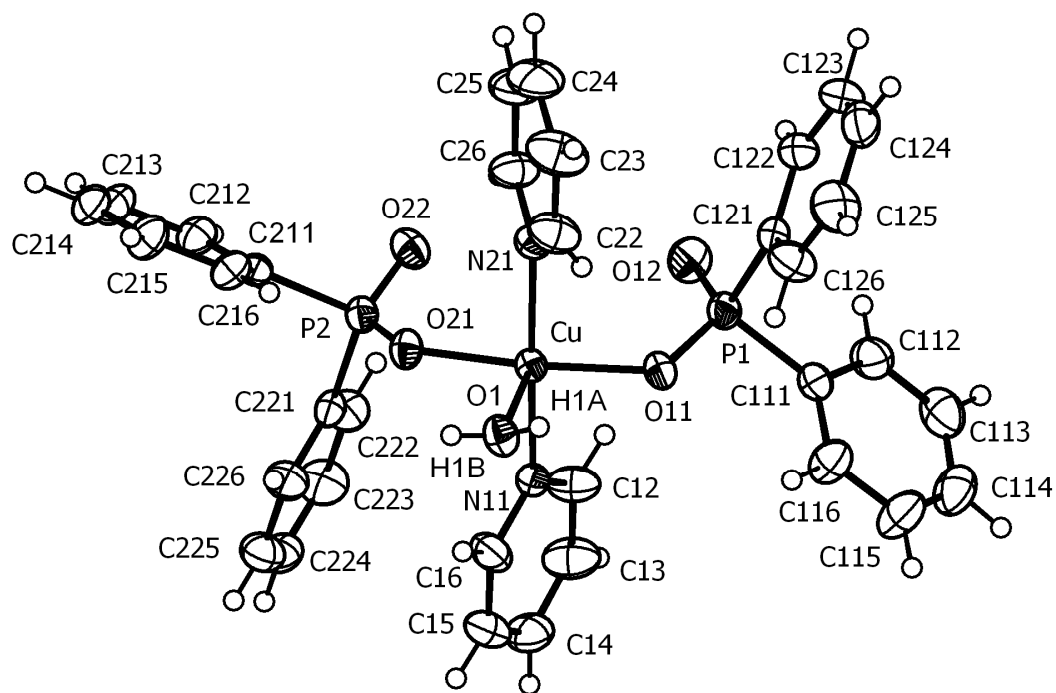


Figura 4.2. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**).

Para o composto **2.2**, a parte assimétrica da cela unitária é constituída por uma molécula inteira do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$. A projeção na forma de elipsóides térmicas correspondentes a unidade assimétrica de **2.2**, com a respectiva simbologia dos principais átomos é apresentada na Figura 4.3.

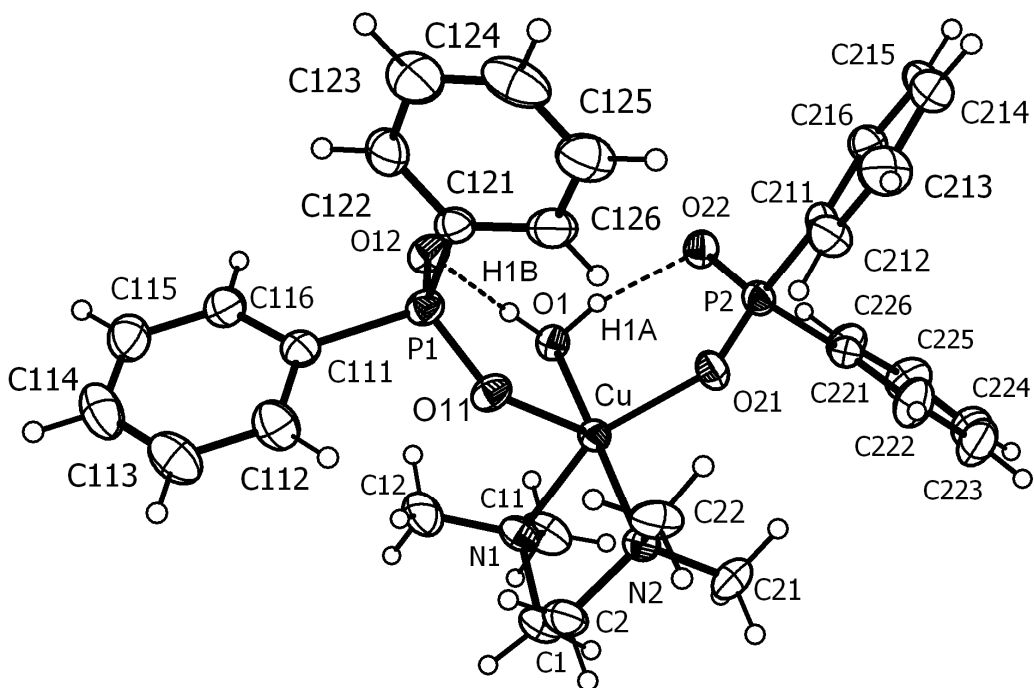


Figura 4.3. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (**2.2**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

A cela monoclinica de $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**) inclui quatro fórmulas elementares do complexo e a disposição espacial do preenchimento da cela unitária de **1.1**, ilustrada na Figura 4.4, exposta no plano cristalográfico ac , em uma tentativa de estabelecer uma comparação com os correspondentes elementos de simetria do grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$.⁸⁰

Para o composto **2.1**, não considerando as operações do tipo translado, a única operação remanescente é um eixo de rotação de ordem 2 (C_2) paralela ao eixo cristalográfico b . A combinação de uma C_2 com as operações de translado geram o operador de simetria 2_1 conhecido como eixo de rotação-translação, na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, que opera a unidade assimétrica da cela unitária, gerando todo o conteúdo de cela para o composto **2.1**, conforme Figura 4.5.

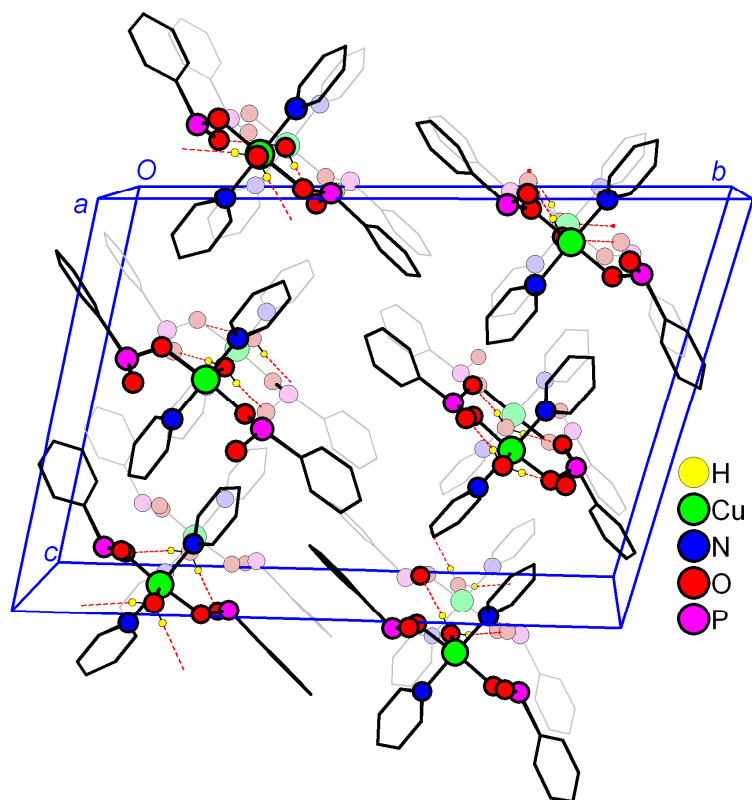


Figura 4.4. Projeção da célula unitária de $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1) no plano cristalográfico ac. Por motivo de clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

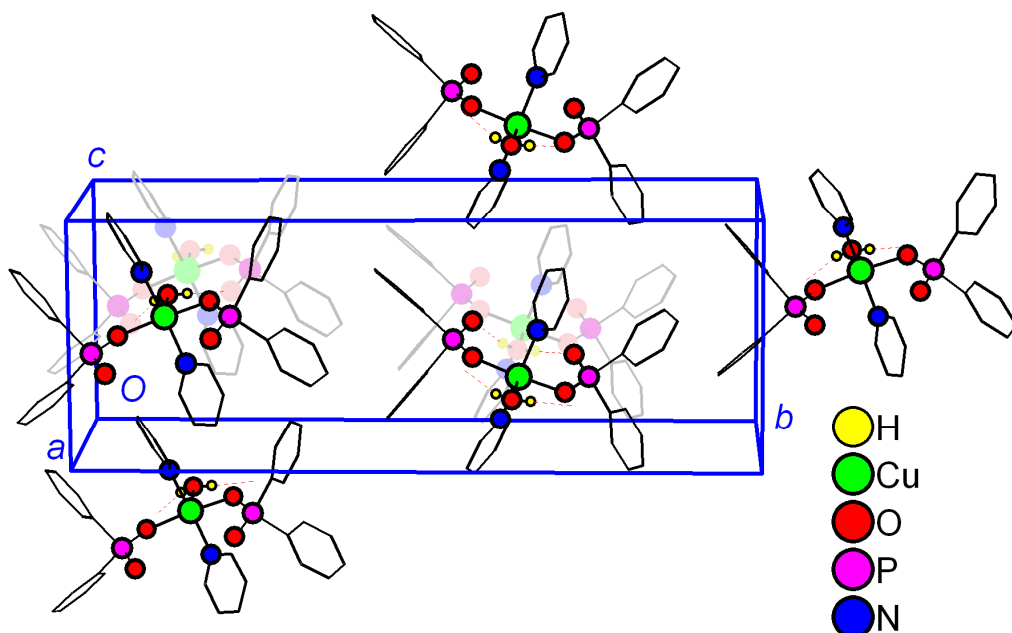


Figura 4.5. Projeção da célula unitária de $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (2.1) na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$. Para maior clareza, excluíram-se os átomos hidrogenóides.

A reprodução sistemática do conteúdo de célula para o grupo espacial $P2_1$ pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, conforme representa a projeção de célula na Figura 4.6.

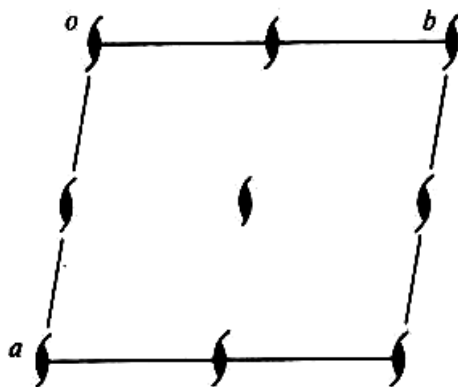


Figura 4.6. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica, vinculados ao grupo espacial $P2_1$ na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$.

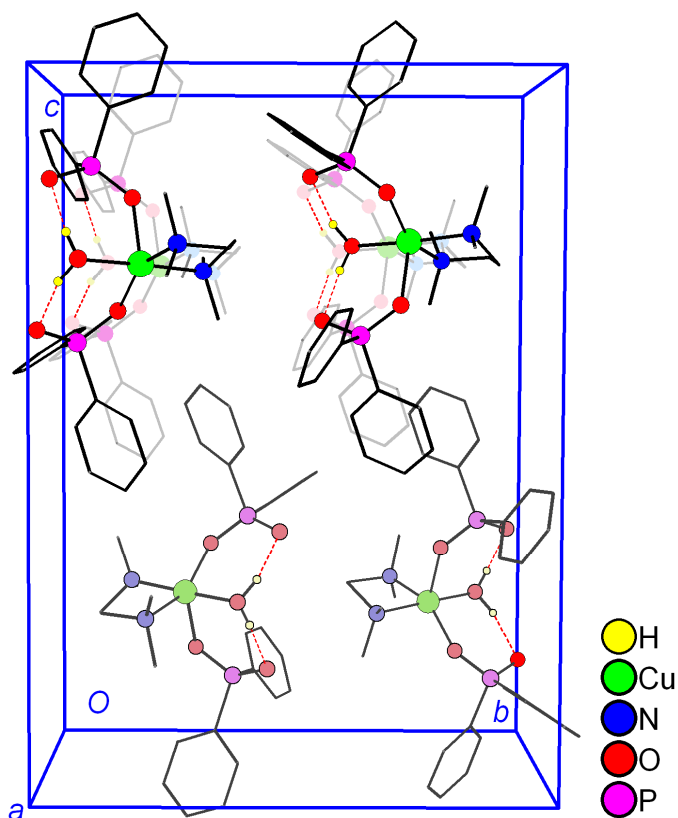


Figura 4.7. Projeção da célula elementar do composto 2.2 em $P2_12_12_1$ na direção cristalográfica $[100]$. Para fins de clareza os átomos hidrogenóides foram omitidos.

A cela unitária ortorrômbica de **2.2**, grupo espacial $P2_12_12_1$, inclui quatro unidades assimétricas, que são relacionadas por três eixos de rotação-translação (2_1), ortogonais entre si. Na Figura 4.7, tem-se a representação do conteúdo da cela elementar em função dos eixos cristalográficos do sistema cristalino ortorrômbico. Nesta projeção, os átomos de hidrogênio foram excluídos a fim de maior clareza para a disposição espacial dos fragmentos que compõem as quatro fórmulas elementares da cela unitária.

A reprodução do conteúdo da cela para o grupo espacial não centrossimétrico $P2_12_12_1$ pode ser vista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede ortorrômbica, conforme mostra a Figura 4.8.

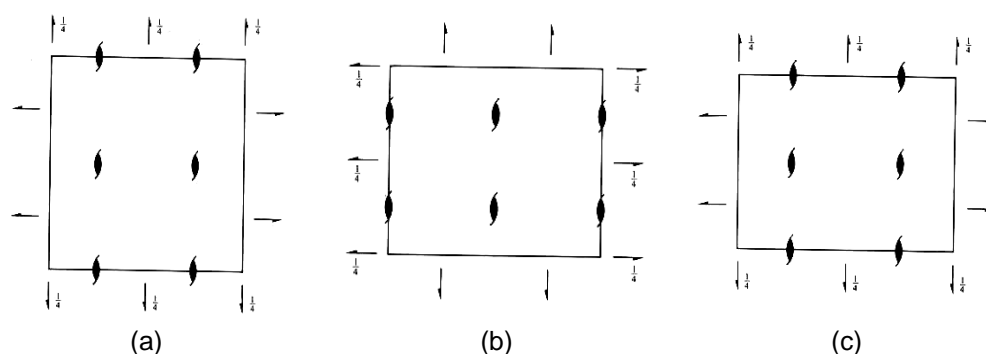


Figura 4.8. Operadores de simetria, contidos na cela unitária ortorrômbica, vinculados ao grupo espacial $P2_12_12_1$. Direções cristalográficas apresentadas: (a) [100], (b) [0 1 0] e (c) [001].

Em $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1) os comprimentos das ligações Cu–O situa-se entre 1,951(2) Å e 2,189(2), dentro do padrão quando comparadas com as médias das distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D para compostos de cobre com geometria similar que é de 2,0772(19) Å, como visto anteriormente no Histograma 3.5, onde estão dispostas às distribuições de dados.⁶⁵

Esta variação nos valores das distâncias de ligação Cu–O pode ser explicada como sendo uma consequência da configuração d^9 para o átomo de cobre com estado de oxidação (+2). Os elétrons d, distribuídos assimetricamente, terão repulsão maior com alguns ligantes do complexo que com outros. Portanto, a estrutura do complexo será distorcida, porque

alguns ligantes não podem se aproximar tanto do metal como os outros. Para o composto **1.1** observa-se este comportamento na distância da ligação Cu–O1 = 2,189(2) Å, distância do centro metálico com a molécula de água presente na esfera de coordenação, esta se apresenta mais longa quando comparada com as demais distâncias da esfera de coordenação do centro metálico Cu²⁺, conforme Tabela 4.3.

Os dois orbitais e_g, o d_{x²-y²} e o d_{z²} são normalmente degenerados. Contudo, se eles estiverem preenchidos assimetricamente, este caráter degenerado é destruído, e os dois orbitais não mais apresentam a mesma energia. Se o orbital d_{z²} tiver um elétron a mais que o orbital d_{x²-y²}, então os ligantes que se aproximam ao longo de +z e -z encontrarão uma repulsão maior que os outros quatro ligantes. A repulsão leva a um alongamento segundo a um determinado eixo de ligação conhecido como distorção de Jahn-Teller.⁸¹

A Tabela 4.3 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **1.1**. Na análise das distâncias de ligação entre os átomos P–O, verifica-se que no átomo P1 elas não são equivalentes, ou seja, quando comparadas com as mesmas distâncias no ácido livre (ácido fenilfosfínico), o qual apresenta ligações bem diferenciadas, logo, grau de covalência 100%, estas apresentam um grau de covalência de 62,20% e, para o átomo P2 observa-se um comportamento diferente, onde as ligações P–O apresentam um grau de covalência de apenas 20,73%, quando comparadas ao ácido livre. Logo, consideram-se ligações mais delocalizadas, com maior caráter iônico, quando comparada às ligações P1–O. No ácido livre estas ligações P–O são localizadas, ou seja, são bem distintas podendo distinguir entre ligações simples e duplas, sendo P–O igual a 1,556(2) e P=O igual a 1,4933(19) para o ácido fenilfosfínico.⁷⁰

⁷⁰ Burrow, R.A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Siqueira, M. R.; Squizani, F. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, 58, e357-e358.

Tabela 4.3. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **1.1**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu–O21	1,951(2)	O21–Cu–O11	163,28(9)
Cu–O11	1,974(2)	O21–Cu–N21	89,54(9)
Cu–N21	2,031(2)	O11–Cu–N21	89,34(9)
Cu–N11	2,033(2)	O21–Cu–N11	89,67(9)
Cu–O1	2,189(2)	O11–Cu–N11	89,47(9)
P1–O12	1,476(2)	N21–Cu–N11	173,18(10)
P1–O11	1,515(2)	O21–Cu–O1	93,65(10)
P1–H1	1,38(3)	O11–Cu–O1	103,06(10)
P2–O22	1,498(2)		
P2–O21	1,511(2)		
P2–H2	1,29(3)		

Quanto à coordenação, o átomo de cobre no composto [Cu{O₂P(H)Ph}₂(NC₅H₅)₂(OH₂)] (**1.1**) possui número de coordenação cinco com dois ligantes fenilfosfinatos coordenados de forma monodentada através de seus átomos de oxigênio (O21 e O11), duas moléculas de piridina coordenadas através de seus átomos de nitrogênio (N11 e N21) e uma molécula de água (O1) completando a esfera de coordenação como mostra a Figura 4.9. De acordo com os procedimentos descritos por Addison⁷¹ o átomo de Cu²⁺ no composto **1.1** tem o parâmetro $\tau = 0,16$. Átomos de cobre(II) com número de coordenação cinco têm distorções nos valores do parâmetro τ , ($\tau = (\theta_1 - \theta_2)/60$, sendo θ_1 e θ_2 são os maiores ângulos na esfera de coordenação), onde $\tau = 0$ para uma geometria piramidal quadrada e $\tau = 1$ para trigonal plana.

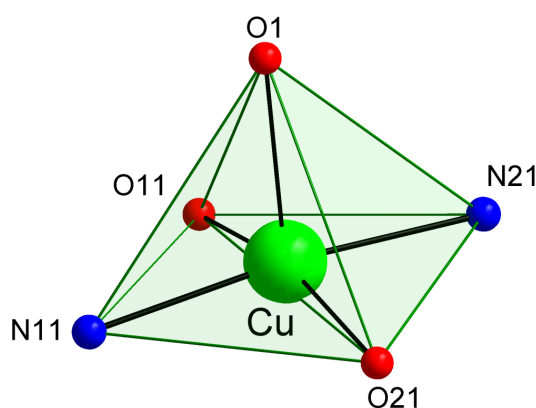


Figura 4.9. Geometria de coordenação do centro metálico de Cobre no composto **1.1**.

⁷¹ Addison, A. W.; Rao, T. N.; Redi, J. K.; van Riju, J.; Vershoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

Isto indica que a geometria de coordenação para o átomo de Cu^{2+} no composto **1.1** é mais bem descrita como uma pirâmide de base quadrada distorcida, devido à proximidade do valor do parâmetro $\tau = 0,16$, ao valor ideal a uma geometria piramidal de base quadrada perfeita.

A análise do plano formado pelos dois átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio ligados ao átomo de Cu (II) no composto **1.1**, revelou distorções da geometria piramidal quadrada. Neste, o átomo de cobre encontra-se afastado, a uma distância de 0,2831(6) Å abaixo do plano médio calculado. Neste mesmo plano os átomos de oxigênio e nitrogênio também se encontram afastados, ora acima, ora abaixo, do plano médio existente. A Tabela 4.4 apresenta a distância entre o centro metálico Cu(II) e também a distância para cada átomo de oxigênio e nitrogênio e o respectivo plano médio, bem como a direção de afastamento dos átomos segundo o plano calculado.

Tabela 4.4. Distâncias: átomo X–plano médio (Å) para os compostos **1.1** e **2.1**.

X = O, N, Cu Átomo X	Plano (011, 021, N11, N21) Distância	
	1.1	2.1
O11	0,0938(5)	0,0234(12)
O21	0,1126(6)	0,0236(12)
N11	0,0967(5) ^ψ	0,0235(13) ^ψ
N21	0,1097(5) ^ψ	0,0235(12) ^ψ
Cu	0,2831(6) ^ψ	0,1790(13) ^ψ

Por convenção, valores com um símbolo sobrescrito (ψ) indica um afastamento do plano médio em posição contrária ao ápice (O1), os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo O1.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os comprimentos das ligações e os ângulos mais relevantes para o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**). Em $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**), as distâncias de ligações entre o átomo do metal e os átomos de oxigênio do ligante difenilfosfinato, $\text{Cu-O21} = 1,943(2)$ Å e $\text{Cu-O11} = 1,945(2)$ Å, são menores que o comprimento de ligação do átomo de cobre com o átomo de oxigênio proveniente da molécula de água, $\text{Cu-O1} = 2,205(2)$ Å. Um comportamento similar ao observado para o composto **1.1**.

As distâncias Cu–O encontradas no centro piramidal quadrado situam-se entre 2,205(2) Å e 1,945(2) Å, dentro do padrão quando comparadas com as médias das distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D para compostos com centro metálico Cu com geometria similar que é de 2,0772(19) Å, como visto anteriormente no Histograma 3.5.⁶⁵

Na análise das distâncias de ligação P–O para os dois ligantes difenilfosfinatos coordenados ao centro metálico, verifica-se que no ligante representado pelo átomo P1; P(1)–O(12)= 1,491(2) Å e P(1)–O(11) = 1,509(2) Å; quando comparado ao ácido difenilfosfínico (grau de covalência 100%), este possui um caráter covalente de 43,90% e para o ligante difenilfosfinato representado pelo átomo P2; P(2)–O(21)= 1,517(2) Å e P(2)–O(22)= 1,490(2) Å; o caráter covalente é de 65,85%. Logo, no ligante difenilfosfinato representado pelo átomo P1 existe um caráter iônico mais acentuado, ou seja, a carga negativa do ânion difenilfosfinato sofre uma delocalização e no outro ligante representado pelo átomo P2 por possuir um grau covalente mais acentuado é possível diferenciar entre ligações duplas e simples P–O e concluir que a coordenação ao centro metálico se dá via átomo de oxigênio desprotonato O21. No ácido difenilfosfínico livre estas distâncias são de P–O igual a 1,527 Å e P=O igual a 1,486 Å.⁷²

⁷² Fenske, D. *Chem. Ber.* **1973**, 106,1139.

Tabela 4.5. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **2.1**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu–O21	1,943(2)	O21–Cu–O11	168,06(9)
Cu–O11	1,945(2)	O21–Cu–N21	89,88(11)
Cu–N21	2,045(3)	O11–Cu–N21	89,80(11)
Cu–N11	2,057(3)	O11–Cu–N11	89,52(10)
Cu–O1	2,205(2)	O21–Cu–O1	97,78(10)
P1–O12	1,491(2)	O11–Cu–O1	94,13(10)
P1–O11	1,509(2)	N11–Cu–N21	171,32(11)
P2–O22	1,490(2)		
P2–O21	1,517(2)		

No composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**), o átomo de cobre apresenta número de coordenação cinco e poliedro de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada levemente distorcida ($(\tau = (171,3 - 168,06)/60 = 0,05)$). A esfera de coordenação do centro metálico é composta por dois ligantes difenilfosfinatos e duas moléculas de piridina ocupando as posições equatoriais (base da pirâmide) e uma molécula de água ocupando a posição axial como mostra a Figura 4.10.

O átomo de cobre apresenta um desvio de planaridade com valor de $0,1790(13)$ Å na direção abaixo do plano médio calculado. A Tabela 4.4 traz os desvios de cada átomo que constituem o plano do poliedro em relação ao plano médio formado para o composto **2.1**.

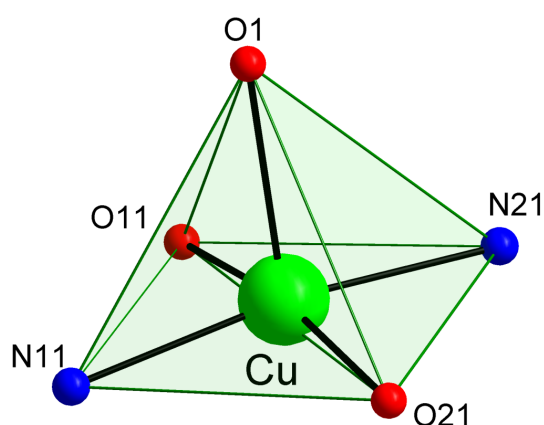


Figura 4.10. Geometria de coordenação do centro metálico de cobre no composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**).

Para uma melhor análise da estrutura do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ **2.2**, suas distâncias e ângulos de ligação mais relevantes estão agrupados na Tabela 4.6. No composto

[Cu(O₂PPh₂)(OH₂){(CH₃)₄N₂C₂H₄}] **2.2** os comprimentos de ligação Cu–O estão na faixa de 1,9607(17) Å a 2,1280(17) Å, dentro dos parâmetros encontrados no estudo CSD para compostos com geometria similar, que é de 2,0772(19) Å. Sendo que o maior comprimento de ligação relatado é Cu–O11 = 2,1280(17) Å. A deslocalização da carga negativa do átomo O11 deste ligante é a responsável pelo enfraquecimento da ligação com o centro metálico quando comparada ao segundo ânion difenilfosfinato(P2) o qual não apresenta carga deslocalizada, com comprimento de ligação Cu–O21 = 1,9607(17) Å. O estudo a seguir esclarece este fato.

A comparação dos comprimentos de ligação P–O dos ligantes difenilfosfinatos para o composto **2.2** com os mesmos comprimentos de ligação para o ácido difenilfosfínico, cujas ligações P–O são bem diferenciadas, propiciou uma análise do grau de covalência dos ligantes no composto **2.2**. Para o primeiro ânion difenilfosfinato representado pelo átomo de fósforo (P1), com distâncias de P1–O11 = 1,4993(17) e P1–O12 = 1,5082(18); o grau de covalência é de 21,70%, considera-se então, uma deslocalização de carga não havendo uma diferenciação em ligação simples ou dupla entre as duas ligações P–O deste ligante, atribuindo-se uma natureza iônica para o ânion difenilfosfinato P1.

Entretanto, para o segundo ânion difenilfosfinato coordenado ao centro metálico Cu(II), representado pelo átomo de fósforo P2, com distâncias de P2–O21 = 1,5143(18) e P2–O22 = 1,4880(18); o grau de covalência ficou na ordem de 64,14% podendo então haver uma distinção entre a ligação dupla (P2=O22) e a simples (P2–O21) para este ligante.

Tabela 4.6. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **2.2**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu–O21	1,9607(17)	O21–Cu–O1	91,99(8)
Cu–O1	2,0097(18)	O21–Cu–N2	89,54(8)
Cu–N2	2,032(2)	O1–Cu–N2	174,88(9)
Cu–N1	2,0961(19)	O21–Cu–N1	149,85(9)
Cu–O11	2,1280(17)	O1–Cu–N1	91,04(8)
P(1)–O11	1,4993(17)	N2–Cu–N1	85,20(9)
P(1)–O12	1,5082(18)	O21–Cu–O11	110,56(8)
P(2)–O22	1,4880(18)	O1–Cu–O11	92,30(8)
P(2)–O21	1,5143(18)	N2–Cu–O11	91,73(8)
		N1–Cu–O11	99,28(8)

A esfera de coordenação pentacoordenada para o composto **2.2**, é formada por uma molécula de *N, N, N', N'* tetrametiletilenodiamina, a qual ocupa dois sítios de coordenação via seus átomos de nitrogênio [N1–Cu–N2 = 85,20(9)°], formando um quelato de cinco membros com o centro metálico Cu²⁺. Os demais sítios de coordenação são ocupados por dois átomos de oxigênio provenientes de dois ligantes difenilfosfinatos (O11 e O21) e um átomo de oxigênio proveniente de uma molécula de água (O1). O valor do parâmetro τ é 0,42, isto indica que a geometria de coordenação para o átomo de Cu(II) é melhor descrita como pirâmide de base quadrada distorcida com O1, O21, N1 e N2, ocupando o plano basal, sendo o ângulo de ligação O1–Cu–O21 = 91,99(8)°, conforme Figura 4.11(a). O desconhecimento do parâmetro τ poderia levar a uma interpretação errônea da geometria, como sendo bipirâmide trigonal distorcida, onde valores de τ acima de 0,5, já apontam para este tipo de geometria. Para essa geometria, tmeda (*N, N, N', N'* tetrametiletilenodiamina) coordena-se ao centro metálico através de seus átomos de nitrogênio N1 e N2 em posição equatorial e axial respectivamente. As duas posições equatoriais remanescentes são ocupadas por dois grupamentos difenilfosfinatos onde um grupamento coordena-se através do átomo de oxigênio O11 e o outro difenilfosfinato coordena-se via oxigênio O21 [O11–Cu–O21 = 110,56(8)°]. A outra posição axial é ocupada por uma molécula de água (O1) com ângulo de ligação O1–Cu–N1 de 91,04(8)°, conforme Figura 4.11(b).

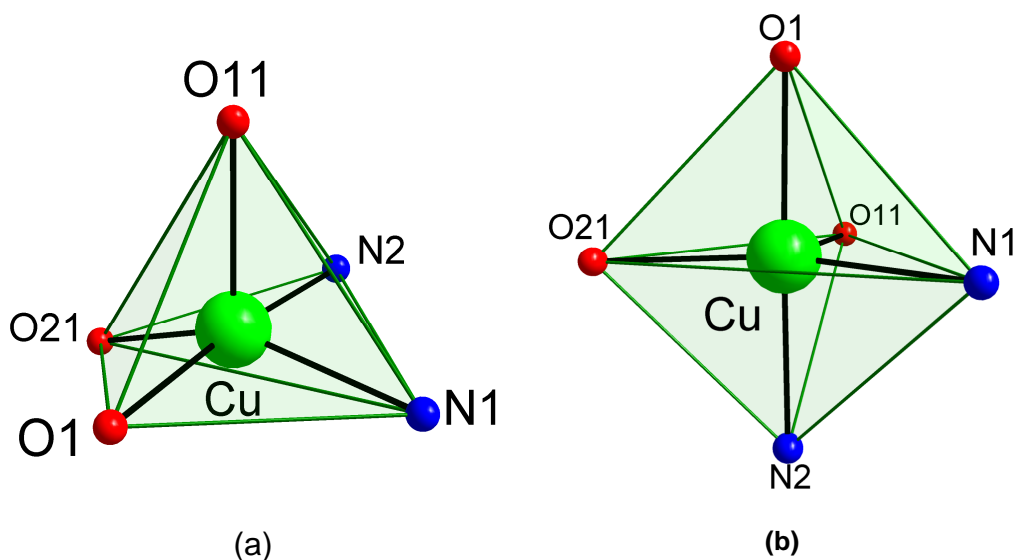


Figura 4.11. Em (a) poliedro de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada e em (b) poliedro do tipo bipirâmide trigonal do átomo de cobre(II) no composto **2.2**.

Ao analisar a ocorrência de ligações secundárias no composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ **1.1**, ou seja, ligações caracterizadas por distâncias interatômicas com valores que se situam entre os comprimentos de ligações covalentes e distâncias de van der Waals,⁷³ tornam-se evidentes interações do tipo intermoleculares do tipo O...H, entre os átomos O12i...H3 e O22i...H4 e seus equivalentes em simetria. Estas se formam a partir dos átomos de hidrogênio da molécula de água presente na esfera de coordenação do centro metálico com átomos de oxigênio não coordenados dos grupamentos fenilfosfinatos das moléculas vizinhas. Na Figura 4.12 estas interações secundárias estão indicadas por linhas pontilhadas e apresentam distâncias de 1,8722(3) e 1,9306(29) Å, como mostra a Tabela 4.7. Estas são em torno de 0,67 Å mais curtas do que a soma dos raios de van der Waals dos átomos de oxigênio e hidrogênio [2,60 Å],⁷⁴ sendo classificadas como do tipo ligações de hidrogênio. A ocorrência destas interações leva à formação de uma rede de ligações intermoleculares ao longo do eixo cristalográfico *b*, envolvendo moléculas individu-

⁷³ Alcock, N. W. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15,1.

⁷⁴ Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 871-885.

ais operadas por um translado ao longo do eixo *b* conforme operador de simetria *x, y-1, z*.

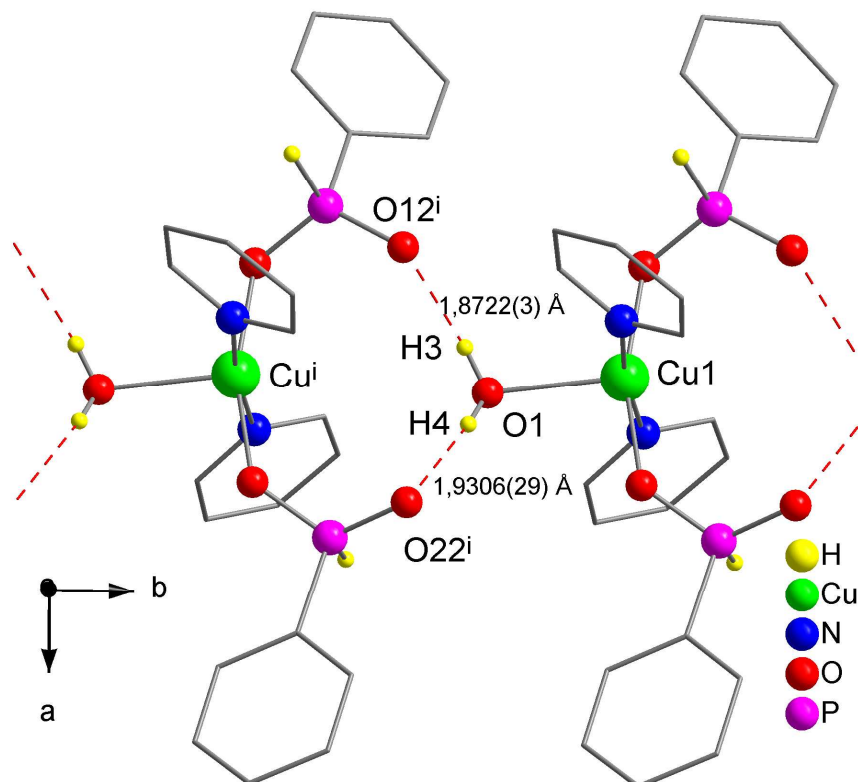


Figura 4.12. Interações intermoleculares do tipo H...O em $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1).

Operação de simetria utilizada $\bar{1}:x, y-1, z$.

Tabela 4.7. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (1.1).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1-H3...O12 ⁱ	0,8101(3)	1,8722(3)	2,6780(4)	172,90(3)
O1-H4...O22 ⁱ	0,8163(27)	1,9306(29)	2,7381(3)	169,95(3)

Da mesma forma que em **1.1**, a presença de uma molécula de água na esfera de coordenação do centro metálico permite com que o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ **2.1** apresente interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio das moléculas de água interagem com os átomos de oxigênio não coordenados (O12 e O22) dos ânions difenilfosfinatos das moléculas vizinhas, formando ligações de hidrogênio com distâncias de 1,9462(3) e 1,9651(3) Å (Tabela 4.8). Em relação à soma dos raios de van der Waals dos átomos de oxigênio

gênio e hidrogênio [2,60 Å],⁷⁴ considera-se uma distância relativamente curta, indicando uma forte interação do tipo ligação de hidrogênio que vem a formar uma rede de ligações intermoleculares ao longo do eixo cristalográfico *a*, envolvendo translações conforme operador de simetria *x*-1, *y*, *z* e unidas por ligações de hidrogênio intermoleculares do tipo O1–H1A...O22ⁱⁱ e O1–H1B...O12ⁱⁱ como mostra a Figura 4.13.

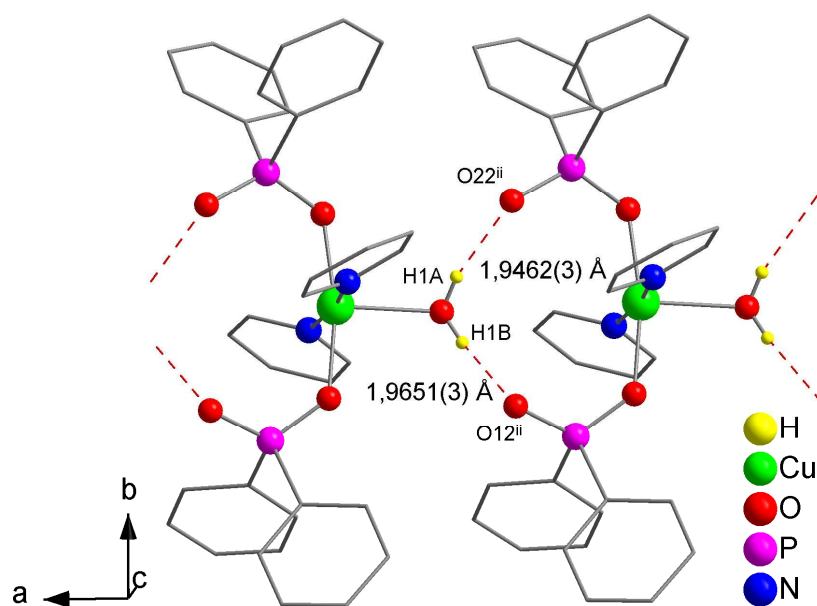


Figura 4.13. Interações intermoleculares no composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**).

Operação de simetria utilizada ⁱⁱ: *x*-1, *y*, *z*.

Tabela 4.8. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1–H1A...O22 ⁱⁱ	0,781(19)	1,9462(3)	2,717(4)	167,55(5)
O1–H1B...O12	0,795(18)	1,9651(3)	2,748(3)	167,15(5)

No composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ **2.2**, não existem interações do tipo O...H intermoleculares com átomos pertencentes a moléculas vizinhas e com isto, o composto é descrito como uma molécula discreta e não como um composto supramolecular como nos compostos **1.1** e **2.1**.

A presença de um ligante bidentado (tetrametiletenodiamina) ocupando duas posições equatoriais na forma *cis*, vez com que os dois grupos volumosos remanescentes (ânions difenilfosfinatos), ocupassem uma posição equatorial e outra axial respectivamente devido ao volume de cada um deles. Logo, restou à molécula de água ocupar a última posição equatorial, a qual favoreceu apenas interações do tipo intramoleculares entre átomos de hidrogênio da molécula de água, com átomos de oxigênio não coordenados dos ânions difenilfosfinatos (Figura 4.14), com distâncias de $O12\cdots H1B = 1,799(18)$ Å e $O22\cdots H1A = 1,785(18)$ Å, (Tabela 4.9).

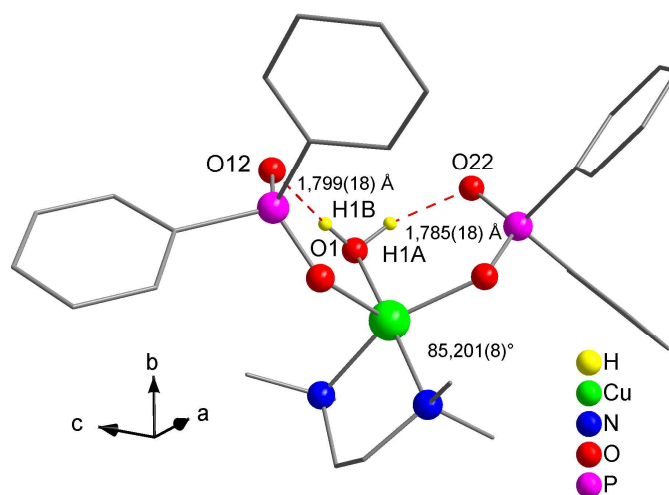


Figura 4.14. Projeção de $[Cu(O_2PPh_2)(OH_2)\{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}]$ (**2.2**) evidenciando a interação intramolecular.

Tabela 4.9. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[Cu(O_2PPh_2)(OH_2)\{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}]$ (**2.2**).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1–H1A...O22	0,923(17)	1,785(18)	2,676(3)	161,46(3)
O1–H1B...O12	0,855(16)	1,799(18)	2,636(3)	165,70(3)

4.2.3 Discussão do espectro de i.v. dos compostos

$[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (**1.1**), $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (**2.1**) e $[Cu(O_2PPh_2)(OH_2)\{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}]$ (**2.2**)

Nos espectros de infravermelho para os compostos $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ **1.1**, $[Cu(O_2PPh_2)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ **2.1** e $[Cu(O_2PPh_2)(OH_2)\{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}]$ **2.2**, registrados em uma janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , verificou-se as principais frequências de absorção

da radiação infravermelha segundo a literatura.⁷⁵ Estes espectros são mostrados na parte A dos Anexos. A seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção encontradas para estes compostos.

Região de absorção 1200-1100 cm^{-1} : Nesta região observam-se as bandas de intensidade forte, características do estiramento das ligações O–P–O. É importante destacar que em compostos no qual o grupamento P=O está envolvido em ligações de hidrogênio, costuma aparecer uma banda de intensidade forte próxima a 1216 cm^{-1} para o estiramento da ligação P=O, sendo então possível à análise da presença de ligações intermoleculares através desta região. Vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupamento P–O⁻ aparecem em uma região de intensidade mais baixa próxima a 1100 cm^{-1} . Observaram-se as seguintes frequências: [1147,68; 1039,31] em **1.1**; [1054,02; 1026,22] em **2.1**; e [1134,79; 1049,66] em **2.2**.

Bandas largas de alta frequência 3225-3117 cm^{-1} podem ser atribuídas às moléculas de água coordenadas. A banda de deformação correspondente δ (HOH) aparece em 1638 cm^{-1} . Estas bandas apresentam-se nas frequências: [3446,73] em **1.1**, [3417,18] em **2.1**; e [3375,61] em **2.2**.

Região de absorção em torno de 2360 cm^{-1} : presença da banda característica do estiramento da ligação P–H. Para o composto **1.1** é bastante utilizada na verificação da não oxidação do grupamento fenilfosfinato a fenilfosfonato, muito freqüente em compostos com cobre(II), pois este metal age como catalisador nas reações de oxidação deste tipo de ácido.

Região de absorção (3100-3000 cm^{-1}): Série de bandas originadas por vibrações de estiramento (C–H) de anéis aromáticos. Estas bandas apresentam-se nas frequências [3051,19] em **1.1**, [3053,55] em **2.1** e [3053,0] em **2.2**.

Região de absorção (1500 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos (C–H) e deformações (C–C–H) de anéis aromáticos. Bandas de absorção características para benzenos mono substituídos apresentam a

⁷⁵ Nakamoto, K.; “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, V.1 e V.2, 5th ed, Oxford University Press, Oxford, **1984**.

primeira componente entre (1510-1470) e a segunda entre (1465-1430). Estas bandas apresentam-se nas frequências de: [1438,34] em **1.1**, [1437,51] em **2.1** e [1437,40] em **2.2**.

Região de absorção ($900-700\text{ cm}^{-1}$): Para grupos fenílicos contendo cinco átomos hidrogenóides, observa-se uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, originando uma banda aguda e de relativa intensidade na região de 750 cm^{-1} .

Região de absorção (700 cm^{-1}): característico para deformações de anéis fora do plano. Em benzenos monossubstituídos observa-se uma banda entre $730-685\text{ cm}^{-1}$.

A Tabela 4.10 resume as principais frequências no infravermelho observadas para os compostos **1.1**, **2.1** e **2.2**.

Tabela 4.10. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos $\text{H}_2\text{OP(=O)Ph}$ (**1L**), $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P(H)Ph}\}_2(\text{OH}_2)]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), HO(P=O)Ph_2 (**2L**), $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P(Ph)}_2\}_2(\text{OH}_2)]$ (**2**), $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (**2.2**).

	1L	1	1.1	2L	2	2.1	2.2
ν P–H	2406,7F	2360	2342,4 F	-	-	-	-
ν_s O–P–O	1197,5F	1115	1141,9 MF	1112,02	1053,09 MF	1171,9 MF	1090,79 F
ν_{as} O–P–O	1312,7f	1150	1158,9 MF	1139,85	1130,25F	1197,5 F	1137,92 MF
δ_s O–P–O	463,2F	550	481,5 F	472,74	545,83 f	504,1 F	411,13 F
δ_{as} O–P–O	533,8F	585	550 MF	554,66	574,76 MF	545,3 MF	495,41 F
ν C–H	2406,7m	3049,35f	3052,9 m	3033,44; 3049,33	3051,28; 2916,57	3075,1 m	2961,78 m
δ_{out} C–H	692,7; 707,6	698,20m 692,42	692,42m 690,46m	711,43; 712,65	729,06; 752,21	756f; 730f	769,34m; 723,53m
ν C(Ph)–H	1439,2F	1438,84m	1436,91m	1576,35	1450,24	1449,5f	
ν OH(água)	-	3425,46 m	337,24f		3408,10		

F: forte; MF: muito forte; m: média; f: fraca.

4.2.4 Aspectos gerais das estruturas

Uma análise geral das três estruturas, com centro metálico de cobre(II), discutidas anteriormente, $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (**2.2**) levaram a observação dos seguintes aspectos mais relevantes:

- Variação das distâncias dos comprimentos de ligação Cu–O, presentes na esfera de coordenação do centro metálico;
- Análise das distâncias P–O dos ligantes fenilfosfinatos e difenilfosfinatos;
- Presença de interações intermoleculares ou intramoleculares;
- A forma do empacotamento adotada por estes compostos;

A seguir cada um destes itens será abordado de uma forma simplificada e relevante.

Em todos os compostos sintetizados, na série dos fosfinatos de Cu^{2+} , verificou-se a influência do preenchimento assimétrico dos orbitais d no valor das distâncias dos comprimentos de ligação Cu–O da esfera de coordenação do centro metálico. Tal distorção é causada por uma repulsão maior aos ligantes em um determinado eixo de ligação segundo teoria de Jahn Teller.⁸¹ Estas variações podem ser mais bem analisadas através da Tabela 4.11, que traz um resumo das distâncias Cu–O nos compostos **1.1**, **2.1** e **2.2**.

Tabela 4.11. Distâncias de ligações da esfera de coordenação do centro Cu^{2+} nos compostos **1.1**, **2.1** e **2.2**.

Ligações	1.1	2.1	2.2
Cu–O11	1,974(2)	1,944(2)	2,1280(17)
Cu–O21	1,951(2)	1,943(2)	1,9607(17)
Cu–O1	2,189(2)	2,204(2)	2,0097(18)
Cu–N21	2,031(2)	2,045(3)	–
Cu–N11	2,033(2)	2,058(3)	–
Cu–N1	–	–	2,0961(19)
Cu–N2	–	–	2,032(2)

Na análise das distâncias das ligações P–O dos ligantes fosfinatos, chegou-se em cada um dos compostos da série, $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (**2.2**), ao grau de covalência apresentada pelo ligante, através do estudo comparativo com o ácido livre correspondente, o qual atribuiu-se grau de covalência de 100%. Em todos os compostos da série o comportamento foi similar, com um equivalente do respectivo ligante com caráter iônico e o outro equivalente com caráter covalente, logo, o ânion do respectivo ácido ora coordena-se via deslocalização da carga negativa através da ressonância com os elétrons π (π) da ligação dupla com caráter iônico mais acentuado, ora coordena-se via oxigênio desprotonado, com caráter covalente acentuado. A Tabela 4.12 traz as distâncias no fragmento O–P–O dos ligantes em cada composto da série.

Tabela 4.12. Resumo das distâncias de ligação para o fragmento O–P–O para os compostos **1.1**, **2.1** e **2.2**.

Ligações	1.1	2.1	2.2
P1–O11	1,515(2)	1,509(2)	1,4993(17)
P1–O12	1,476(2)	1,491(2)	1,5082(18)
P2–O21	1,511(2)	1,517(2)	1,5143(18)
P2–O22	1,498(2)	1,490(2)	1,4880(18)

Em relação à presença de interações do tipo intra ou intermoleculares, verificou-se que a presença de água na esfera de coordenação teve grande relevância em todos os compostos da série dos fosfinatos de cobre. Nos compostos **1.1** e **2.1** as interações são intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio, com distâncias $O12^i \cdots H3 = 1,8722(3)$ Å e $O22^i \cdots H4 = 1,9306(29)$ Å para o composto **1.1**; $O22^{ii} \cdots H1A = 1,9462(3)$ Å e $O12^{ii} \cdots H1B = 1,9651(3)$ Å para o composto **2.1**. No composto **2.2** o uso de uma base de Lewis bidentada possibilitou apenas interações intramolecular do tipo ligações de hidrogênio entre átomos de oxigênio não coordenados dos ligantes difenilfosfinatos com os átomos de hidrogênio da molécula de água presente na esfera de coordenação do centro metálico com distâncias de $O12 \cdots H1B = 1,786(24)$ Å e $O22 \cdots H1A = 1,800(22)$ Å.

O parâmetro τ foi de fundamental importância na definição da geometria do centro metálico de Cu(II) para os compostos da série. Para os compostos $[Cu(O_2PPh)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (**1.1**), $[Cu(O_2PPh_2)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (**2.1**), valores de τ iguais a 0,16 e 0,05 respectivamente, definiram uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada. Já o composto $[Cu(O_2PPh_2)(OH_2)\{(CH_3)_4N_2C_2H_4\}]$ (**2.2**) apresentou valor de 0,42 para o parâmetro τ sendo considerada uma geometria ainda pirâmide de base quadrada, mas agora altamente distorcida por apresentar um valor muito próximo a fronteira da geometria bipirâmide de base trigonal. Sem o conhecimento deste parâmetro uma geometria do tipo bipirâmide trigonal poderia ser adotada de forma errônea para o composto **2.2**.

Outro aspecto relevante é a análise do empacotamento adotado pelos diferentes compostos da série. Observa-se que os anéis das fenilas tendem a se empacotar juntos nos compostos **1.1** ao longo do eixo cristalográfico *b*, **2.1** e **2.2** ao longo do eixo cristalográfico *a* provavelmente inte-

ragindo através de fracas ligações do tipo forças de van der Waals. A Figura 4.15 representa a forma de empacotamento adotada por estes compostos, com as interações existentes representadas por ligações pontilhadas.

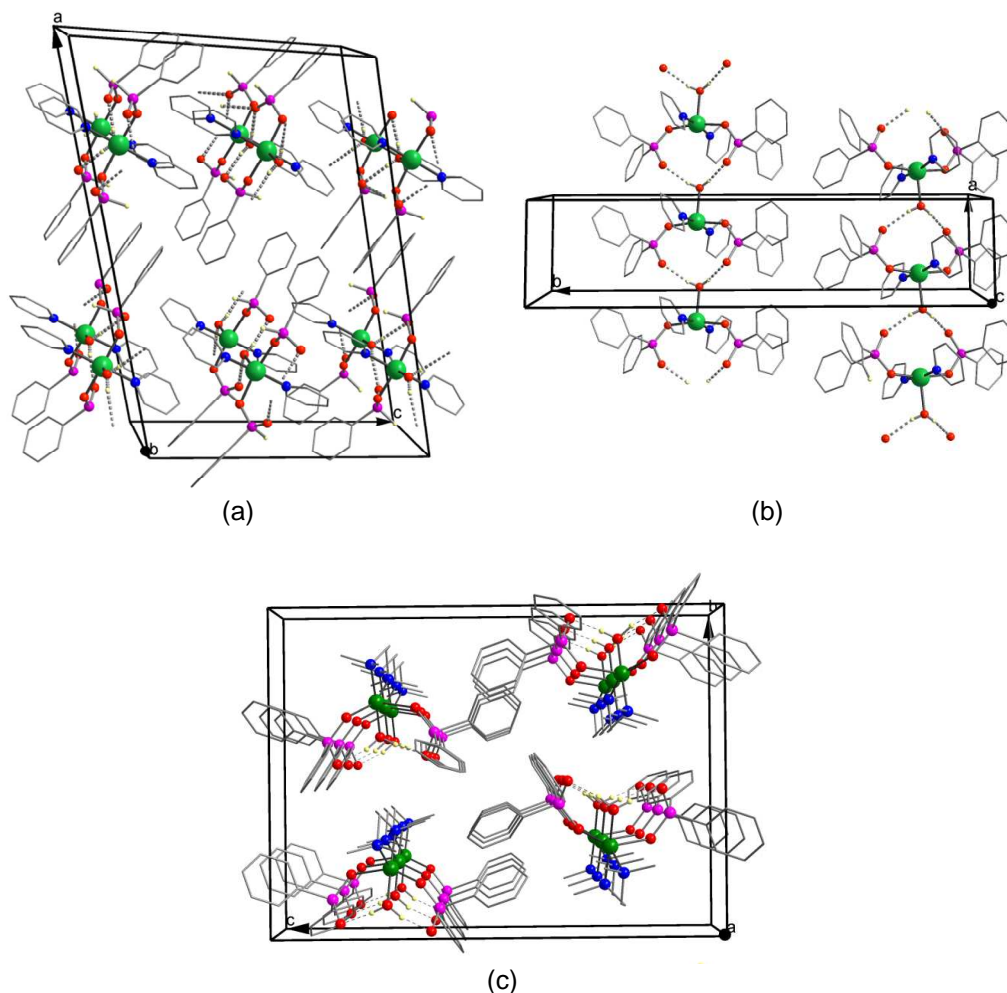
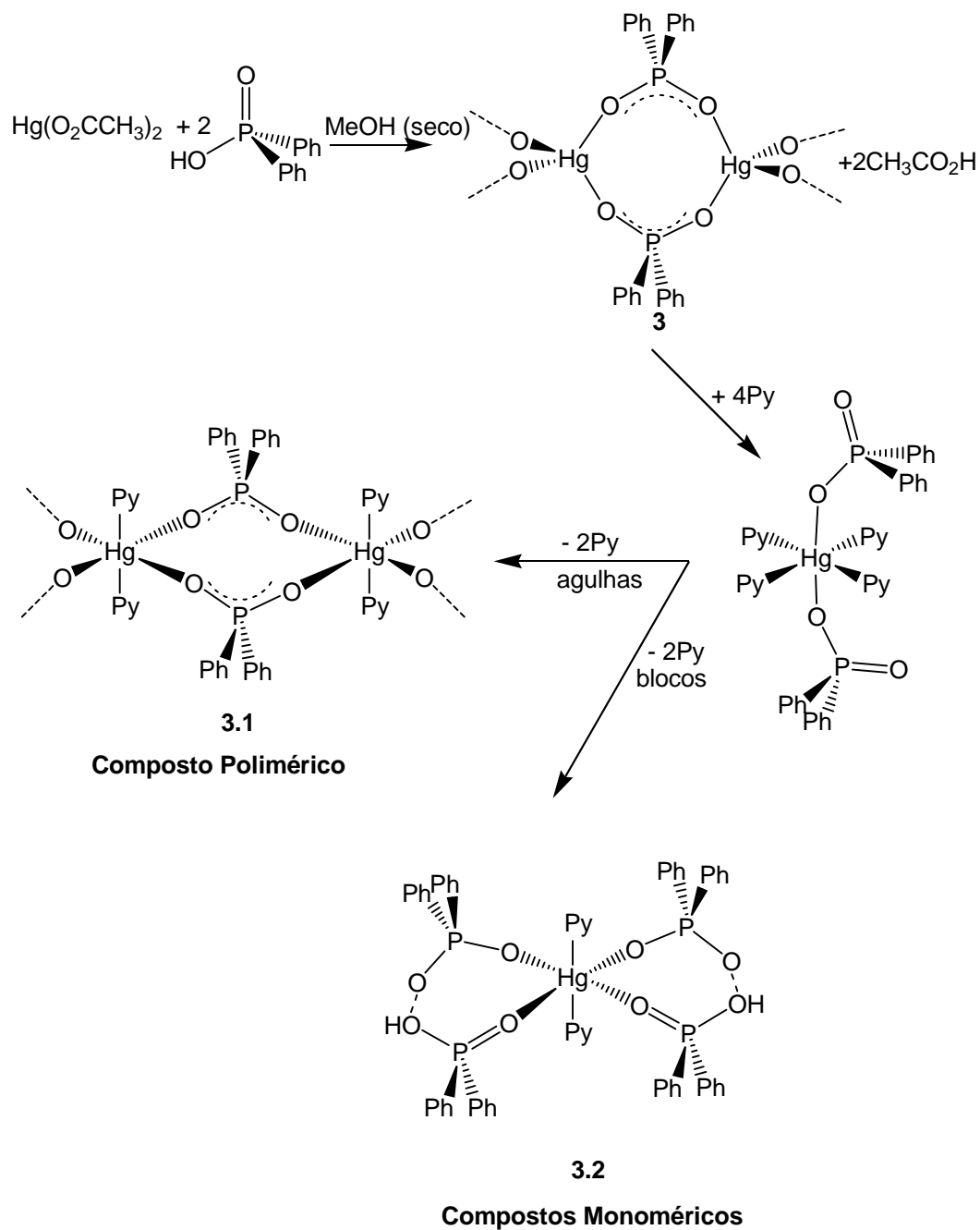


Figura 4.15. Forma de empacotamento adotada pelos compostos da série $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PRR}')_2]_n$: (a) $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), (b) $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e (c) $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (**2.2**).

4.3. Fosfinatos de Mercúrio(II)

Dando continuidade à síntese de novos materiais envolvendo ligantes fosfinatos, aborda-se neste item, três novos compostos do tipo organofosfinatos tendo o átomo de Hg(II) como centro metálico. São eles: compostos poliméricos *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1** e o composto molecular

[Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] **3.2**. A síntese dessa série de compostos está simplificada no esquema 4.5.



Esquema 4.5. Representação esquemática da obtenção dos compostos da série dos difenilfosfinatos de mercúrio(II).

4.3.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] (3), catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] (3.1) e [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] (3.2).

Os compostos catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **3** e catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] **3.1** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial P21/c (N° 14).⁸⁰ Após uma análise das reflexões coletadas, não foi encontrada nenhuma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (*hkl*), o que indica a ausência de uma rede centrada e sim uma cela unitária do tipo Bravais *P*. As condições de reflexão observadas nas classes: integral (*hkl*), zonal (*h0l*) e serial (*h00*, *0k0*, *00l*), são mostradas na Tabela 4.13, vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria 2₁ e *c*.

Tabela 4.13. Condições de reflexão observadas e elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial P21/c.

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria
Integral	<i>hkl</i>	–	Tipo de Bravais <i>P</i>
Zonal	<i>h0l</i>	<i>l = 2n+1</i>	<i>c perpendicular b</i>
Serial	<i>0k0</i>	<i>k = 2n+1</i>	2 ₁ // <i>b</i>

O composto [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] **3.2**, apresenta uma estrutura cristalina com simetria triclinica referente ao grupo espacial *P*-1 (N° 2).⁸⁰ O grupo espacial é centrossimétrico e apresenta a simetria de Laue -1, não existindo evidências de simetria superior. A cela unitária triclinica inclui duas unidades assimétricas na cela unitária, sendo que a parte assimétrica inclui uma fórmula elementar completa do composto **3.2**. As informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas **3**, **3.1** e **3.2** constam na Tabela 5.2 do capítulo 5.

4.3.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] (3), catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] (3.1) e [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] (3.2).

No composto [Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **3**, a unidade assimétrica está constituída por uma fórmula mínima elementar do composto, ou seja, [Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂]. A Figura 4.16, mostra a projeção da unidade assimétrica do

composto **3** na forma de elipsóides térmicos, juntamente com a numeração dos principais átomos.

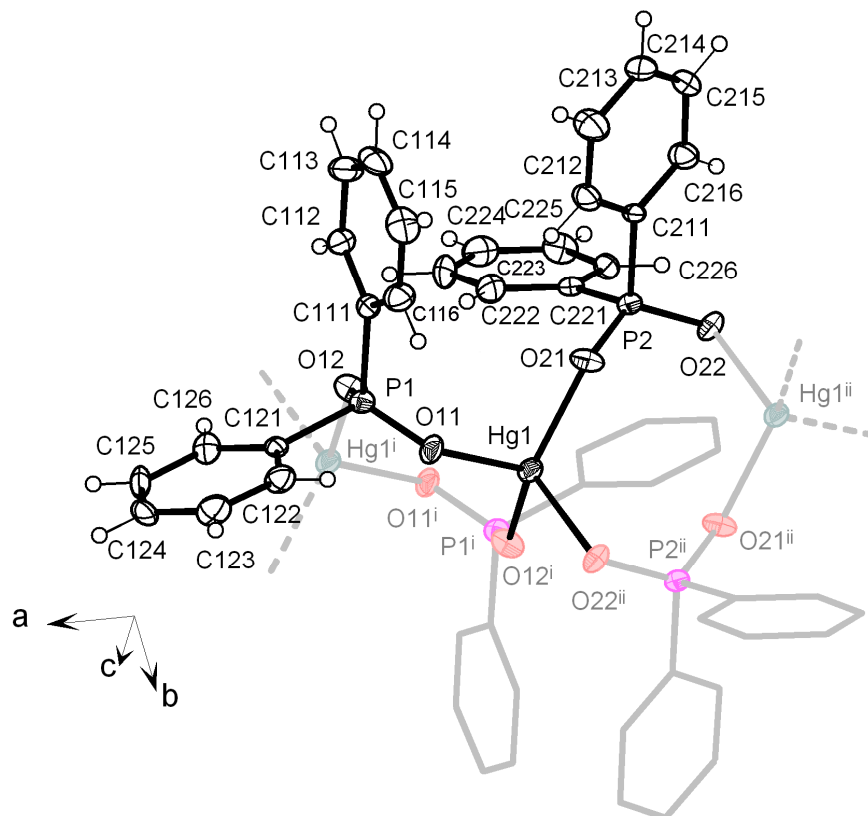


Figura 4.16. Projeção da estrutura do composto catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] (**3**). Elipsóides térmicos representados com um nível de probabilidade de 50%.

Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, 1-z, ⁱⁱ-x, 1-y, 1-z.

O composto **3** apresenta no estado sólido uma estrutura na forma de um polímero unidimensional que, devido a presença de centros de inversão(i) localizados no centro dos anéis de oito membros formados pelas duplas pontes que os ligantes difenilfosfinatos realizam com dois centros metálicos adjacentes, ou seja, na metade da distância entre íons Hg²⁺ ao longo da cadeia, representados pelos códigos de simetria ⁱ:1-x, 1-y, 1-z e ⁱⁱ: -x, 1-y, 1-z, faz com que o polímero se estenda ao longo do eixo cristalográfico a, conforme mostra a Figura 4.17(a).

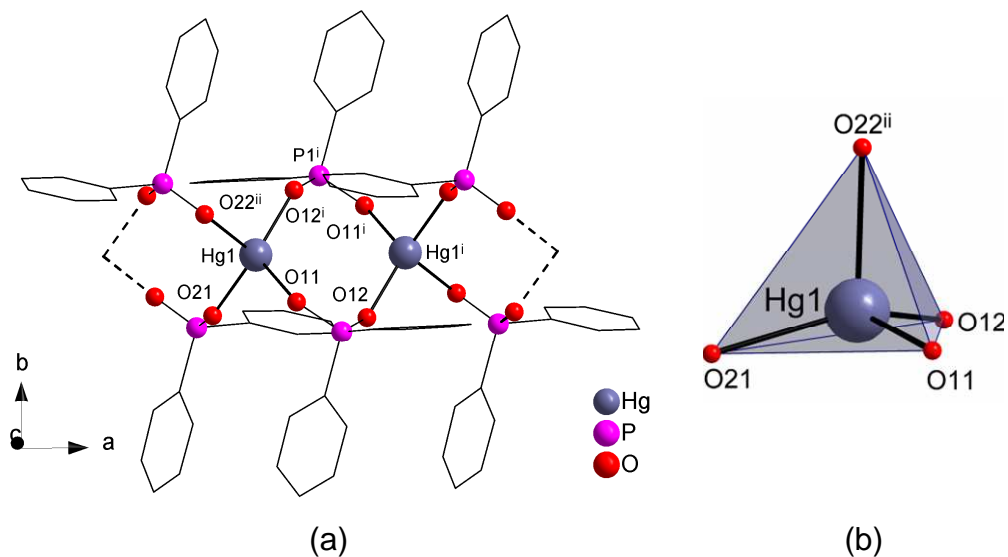


Figura 4.17. (a) Cadeia polimérica unidimensional formada pelo composto $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**3**), ao longo do eixo cristalográfico *a* e (b) geometria do centro metálico Hg(II). Operadores de simetria ⁱ1-*x*, 1-*y*, 1-*z*; ⁱⁱ-*x*, 1-*y*, 1-*z*.

Distâncias e ângulos de ligação mais relevantes para o composto **3** estão agrupados na Tabela 4.14. O centro metálico mercúrio(II) no composto **3** apresenta uma geometria tetraédrica, com as quatro posições de coordenação ocupadas por pontes assimétricas formadas por dois ligantes difenilfosfinatos formando uma cadeia polimérica paralela ao eixo cristalográfico *a* conforme mostrado na Figura 4.17 (b). Os ângulos de ligação ao redor do centro metálico Hg(II) estão na faixa de $95,55(11)^\circ$ a $136,91(10)^\circ$ comprovando uma geometria tetraédrica altamente distorcida.

Os comprimentos de ligação Hg–O no composto **3** estão na faixa de $2,146(3)\text{--}2,251(3)\text{ \AA}$, sendo próximas ao valor correspondente a soma dos raios covalentes dos elementos ($2,22\text{ \AA}$)⁷⁶, assim estas ligações podem ser consideradas de natureza covalente simples. Consideram-se também estas distâncias similares ao estudo anterior CSD para compostos de mercúrio com geometria tetraédrica de coordenação, que foi de $2,28(15)\text{ \AA}$.

As distâncias P–O nos dois ligantes fosfinatos dentro do erro experimental são equivalentes, $\text{P1–O11} = 1,513(3)\text{ \AA}$ e $\text{P1–O12} = 1,518(3)\text{ \AA}$;

⁷⁶ Suresh, C. H., Koga, N., *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 5940-5944.

P2–O21 = 1,529(3) Å e P2–O22 = 1,511(3) Å, indicando uma deslocalização da carga negativa entre os dois átomos de oxigênio responsáveis pela formação da ligação em ponte entre dois centros metálicos de Hg(II) adjacentes.

Tabela 4.14. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados para o composto **3**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg1–O12 ⁱ	2,146(3)	O12 ⁱ –Hg1–O21	136,91(10)
Hg1–O21	2,160(3)	O12 ⁱ –Hg1–O11	116,73(11)
Hg1–O11	2,234(3)	O21–Hg1–O11	95,55(11)
Hg1–O22	2,251(3)	O12 ⁱ –Hg1–O22 ⁱⁱ	97,09(10)
P1–O11	1,513(3)	O21–Hg1–O22 ⁱⁱ	105,86(11)
P1–O12	1,518(3)	O11–Hg1–O22 ⁱⁱ	105,86(1)
P2–O22	1,511(3)	O11–Hg1–O22 ⁱⁱ	98,63(10)
P2–O21	1,529(3)		
O12–Hg1 ⁱ	2,146(3)		
O22–Hg1 ⁱⁱ	2,251(3)		

ⁱ: -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ: -x, -y+1, -z+1.

A fórmula mínima dos compostos **3.1** é formada por dois ânions difenilfosfinatos coordenados em ponte a partir de seus átomos de oxigênio ao íon Hg²⁺, e duas moléculas de piridina coordenadas ao centro metálico a partir de seus átomos de nitrogênio, sendo que a unidade assimétrica está constituída por ½ fórmula mínima. Na unidade assimétrica, o centro metálico Hg²⁺ esta localizado sobre um centro de inversão (i) que operando através do operador ^a: 1-x, 1-y, 1-z gera a fórmula mínima elementar do composto **3.1**, conforme Figura 4.18.

Observa-se também a existência de um segundo centro de inversão localizado na metade da distância entre os centros metálicos Hg^a...Hg^d, operando através do operador ^c: -x, 1-y, 1-z. Logo, os dois centros de inversão, representados pelos códigos a e c, bem como as operações de translação, representadas pelos códigos b e d, são as responsáveis pelo crescimento do polímero ao longo do eixo cristalográfico a.

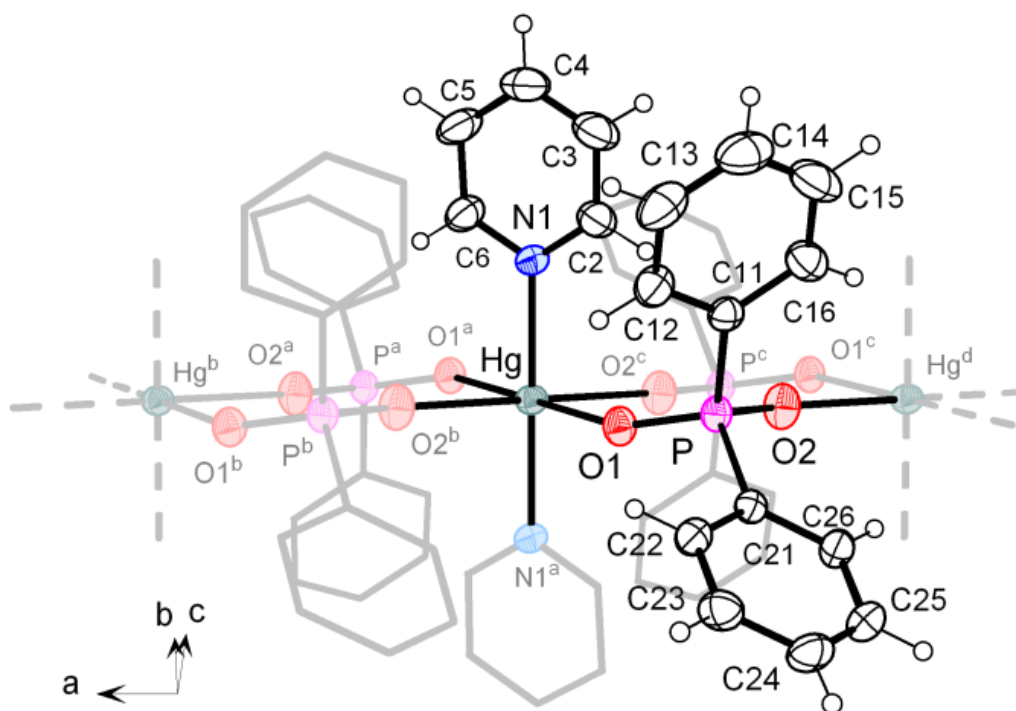


Figura 4.18. Projeção da estrutura do composto catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] (**3.1**). Elipsóides termais com 30% de probabilidade.

Operadores de simetria: ^a1-x, 1-y, 1-z; ^b1+x, y, z; ^c-x, 1-y, 1-z; ^dx-1, y, z.

A análise estrutural do composto [Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] **3.1** revela uma estrutura polimérica semelhante ao composto [Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **3**, com os ligantes difenilfosfinatos formando pontes assimétricas entre os centros metálicos mercúrio(II), conforme mostra a Figura 4.19(a).

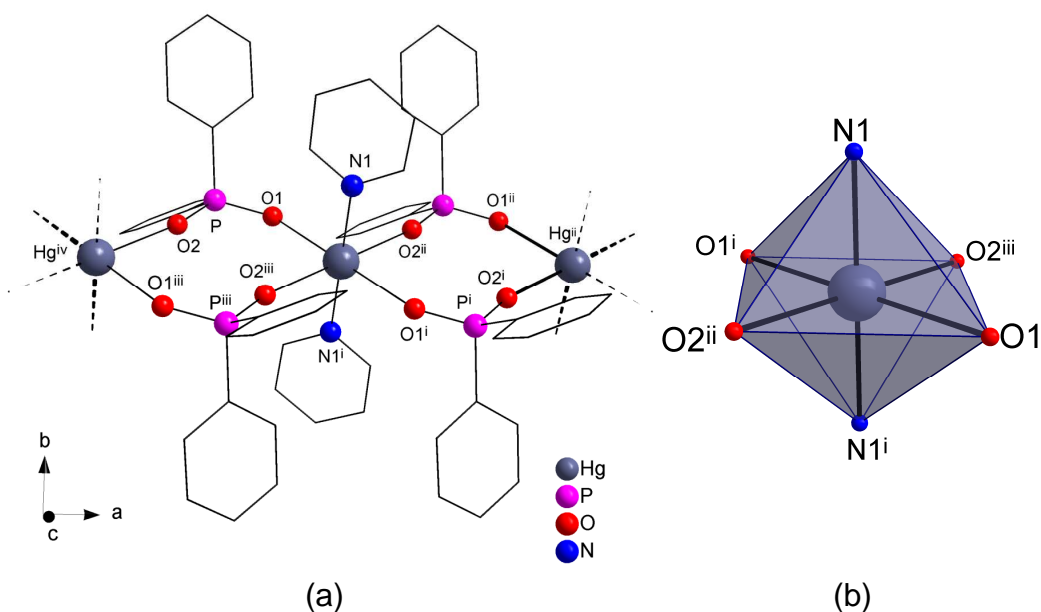


Figura 4.19. Cadeia polimérica unidimensional formada pelo composto catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] (**3.1**) ao longo do eixo cristalográfico *a*.

Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱx+1, y, z; ⁱⁱⁱ-x, 1-y, 1-z; ^{iv}x-1, y, z.

A Tabela 4.15 reúne os comprimentos das ligações e ângulos mais relevantes do composto **3.1**. Quanto à coordenação o átomo de mercúrio(II) no composto **3.1** apresenta uma geometria octaédrica com quatro posições equatoriais ocupadas por oxigênios dos grupamentos difenilfosfinatos e duas posições apicais por moléculas de piridina trans completando a esfera de coordenação conforme mostrado na Figura 4.19(b). A linearidade do ângulo N1–Cu–N1ⁱ = 180° é devido ao centro de simetria (-1) coincidente com o átomo de cobre. Com relação aos ângulos de ligação no plano equatorial formado pelos quatro átomos de oxigênio, os valores apresentam-se na faixa de 89,80(10)° a 90,20(10)°, novamente muito próximos ao ângulo ideal.

Tabela 4.15. Distância e ângulos de ligação para o composto $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg–O2 ⁱⁱ	2,441(3)	N1 ⁱ –Hg–N1	180
Hg–O1	2,529(3)	N1–Hg–O2 ⁱⁱ	89,06(13)
Hg–N1	2,190(3)	O2 ⁱⁱ –Hg–O2 ⁱⁱⁱ	180
P1–O2	1,492(3)	N1–Hg–O1	92,68(1)
P1–O1	1,500(3)	O2 ⁱⁱ –Hg–O1	89,80(10)
		O2 ⁱⁱⁱ –Hg–O1	90,20(10)
		O2 ⁱⁱ –Hg–O1 ⁱ	90,20(10)
		O2 ⁱⁱⁱ –Hg–O1 ⁱ	89,80(10)
		O1–Hg–O1 ⁱ	180

ⁱ: -x+1, -y+1, -z+1; ⁱⁱ: x+1, y, z; ⁱⁱⁱ: -x, -y+1, -z+1

O composto polimérico $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1** pode ser considerado como constituído por unidades $[\text{Hg}(\text{Py})_2]^{2+}$ ligadas através de duas pontes formadas pelos grupamentos Ph_2PO_2^- . Apesar dos grupamentos fosfinatos formarem pontes assimétricas, a geometria ao redor do centro metálico é próxima a um octaedro perfeito devido à simetria cristalográfica imposta ao átomo de mercúrio, o qual se apresenta sobre um centro de inversão. Assim como em $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, as distâncias P–O dos grupos fosfinatos são praticamente as mesmas. As distâncias Hg–O são relativamente diferentes com Hg–O1 [2,529(3) Å] maior que Hg–O2 [2,441(3) Å]. As distâncias Hg–O são consideravelmente maiores que aquelas em $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, mas mais curtas que a soma dos raios de van der waals (2,97 Å)⁷⁷. A distância Hg–N1 [2,190(3) Å] está no limite da soma dos raios covalentes (2,24 Å).⁷⁵ A densidade eletrônica extra doada pelas moléculas de piridina faz com que haja um enfraquecimento considerável das ligações Hg–O quando comparadas com o composto $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, cujas distâncias Hg–O encontram-se na faixa de 2,146(3) Å a 2,251(3) Å.

⁷⁷ Bondi, A., *J. Phys. Chem.* 68(1964) 441-451.

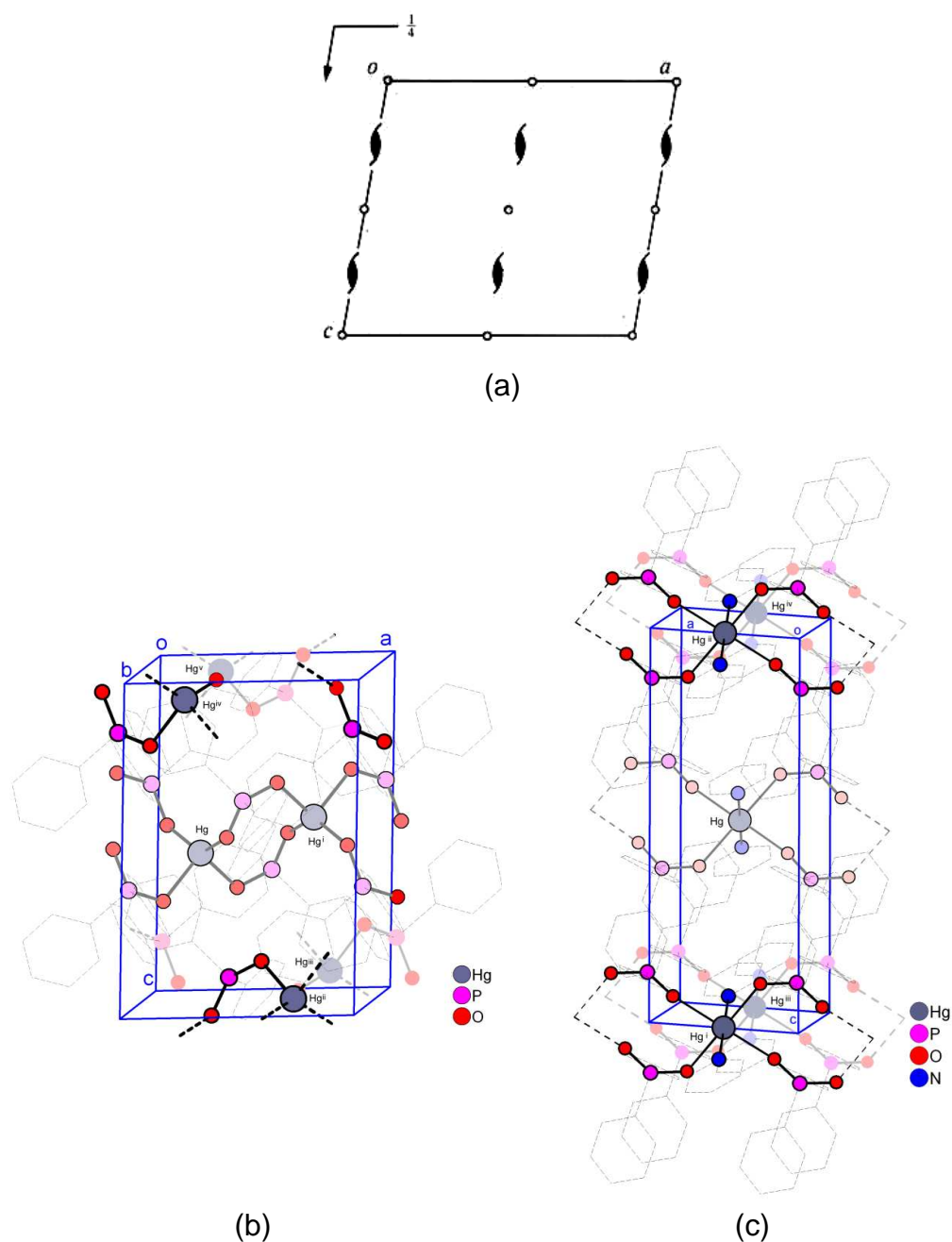


Figura 4.20. (a) Diagrama para o grupo espacial P21/c e projeções no plano ac do conteúdo de célula do composto **3** (b) e **3.1** (c). Para maior clareza, excluíram-se os átomos hidrogenóides e as fenilas foram representadas com ligações tracejadas.

Códigos de simetria: (a) ⁱ: 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ: 1-x, 1/2 +y, 1.5-z; ⁱⁱⁱ: 1-x, y- 1/2, 1.5-z; ^{iv}: x, 1.5-y, z- 1/2; ^v: x, 1/2 -y, z- 1/2; (b) ⁱ: 1-x, y- 1/2, 1.5-z; ⁱⁱ: 1-x, y- 1/2, 1/2 -z; ⁱⁱⁱ: 1-x, y+ 1/2, 1.5-z; ^{iv}: 1-x, y+ 1/2, 1/2 -z.

Na Figura 4.20 estão representadas as projeções das células unitárias dos compostos **3** e **3.1** paralelas ao plano cristalográfico bc, com o diagrama contendo os operadores de simetria presentes na célula unitária mo-

noclínica (grupo espacial $P2_1/c$).⁸⁰ O conteúdo de cela monoclinica inclui quatro fórmulas elementares para o composto **3** e duas fórmulas elementares para o composto **3.1**.

Através da comparação do diagrama para o grupo espacial $P2_1/c$ com as projeções de cela dos compostos **3** e **3.1** mostradas na Figura 4.20 é possível verificar a presença dos elementos de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$: eixos de rotação translação (2_1) e centros de inversão localizados no centro da face *ac* e na metade dos segmentos *ac*.

No decorrer da cristalização, uma amostra formou cristais na forma de blocos, em vez da morfologia habitual na forma de agulhas característica do composto polimérico *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (**3.1**). Análise de raios-X em monocristal revelou que se tratava do composto molecular centrossimétrico $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**3.2**), ao invés de um composto polimérico como os análogos $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**3**) e $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (**3.1**).

A unidade assimétrica do composto **3.2** inclui meia molécula completa de difenilfosfinato de mercúrio com uma molécula de piridina coordenada. A fórmula mínima completa é gerada através de um centro de inversão localizado sobre o centro metálico de mercúrio(II), que opera através do operador de simetria representado pela letra i : $-x, -y, 1-z$. A projeção na forma de elipsóides térmicos é mostrada na Figura 4.21, juntamente com a numeração dos principais átomos.

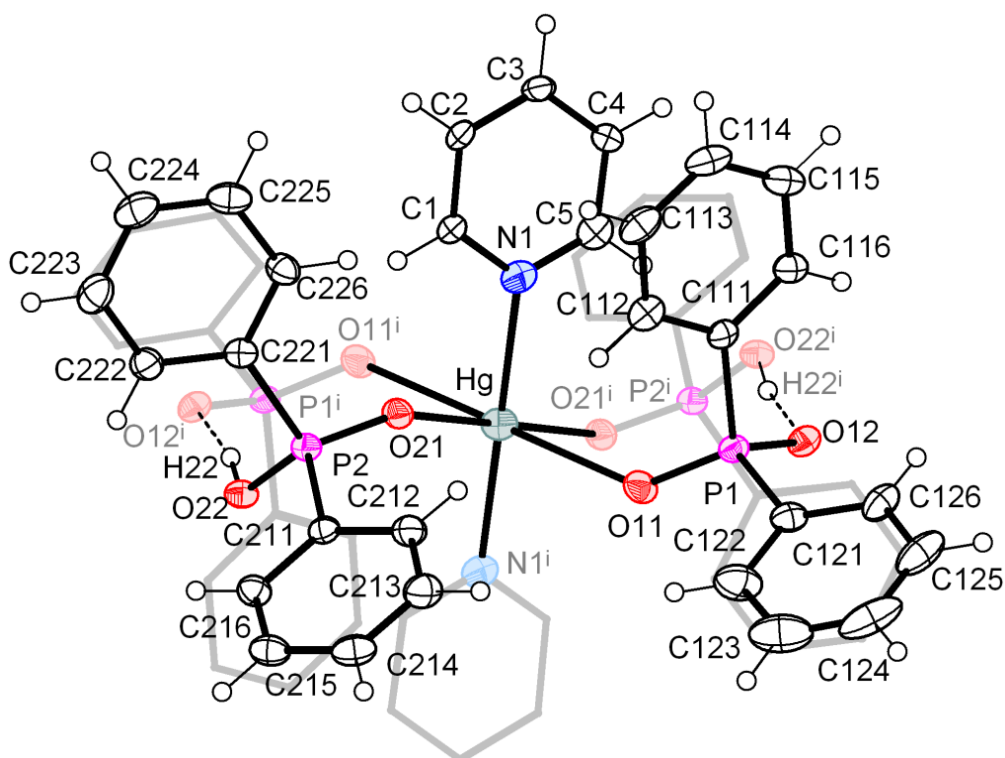


Figura 4.21. Representação do composto **3.2** na forma de elipsóides térmicos com probabilidade de 30%.

Operador de simetria: i -x, -y, 1-z.

A geometria de coordenação adotada pelo átomo de mercúrio(II) é octaédrica, formada por quatro átomos de oxigênio equatoriais provenientes de dois ligantes difenilfosfinato monocoordenados e dois ligantes do tipo ácido difenilfosfínico em posição *trans* e dois átomos de nitrogênio nas posições axiais provenientes de duas moléculas de piridina. A linearidade dos ângulos $N1-Hg-N1^i = 180^\circ$, revela a aproximação da geometria a um octaedro perfeito devido à localização do íon Hg^{2+} sobre um centro de inversão. No plano equatorial os ângulos de ligação do centro metálico com os átomos de oxigênio estão na faixa de $84,98(12)^\circ$ a $95,02(12)^\circ$.

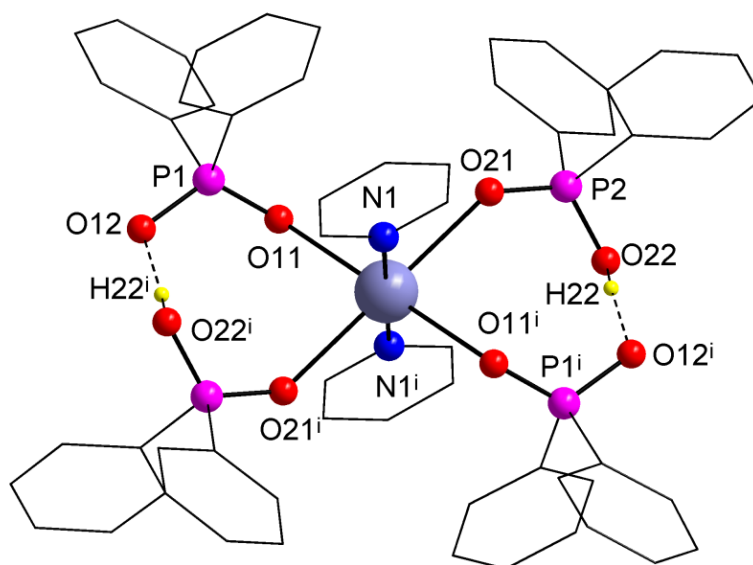


Figura 4.22. Representação do composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**3.2**).

Operador de simetria: $\bar{1}-x, -y, 1-z$.

As distâncias $\text{Hg}-\text{O11} = 2,549(4) \text{ \AA}$, $\text{Hg}-\text{O21} = 2,561(3) \text{ \AA}$ e $\text{Hg}-\text{N1} = 2,168(4)(3)$ são similares aquelas previamente descritas para a espécie polimérica $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1**, as quais são $\text{Hg}-\text{O2} = 2,441(3)$, $\text{Hg}-\text{O1} = 2,529(3)$ e $\text{Hg}-\text{N1} = 2,190(3) \text{ \AA}$.

Para ambos ligantes, difenilfosfinato e ácido difenilfosfínico, a distância $\text{P}-\text{O}$ para o átomo de oxigênio ligado ao centro metálico é menor que aquela ao átomo de oxigênio não coordenado. Isto indica, que a coordenação ao centro metálico se dá via átomo de oxigênio da dupla ligação mesmo para o ligante desprotonado difenilfosfinato. Outros comprimentos de ligações e também ângulos selecionados para o composto **3.2** encontram-se citados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16. Distância e ângulos de ligação para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **3.2**

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg–O11	2,549(4)	N1–Hg–N1 ⁱ	180
Hg–O11 ⁱ	2,549(4)	N1–Hg–O11 ⁱ	79,77(13)
Hg–O21	2,561(3)	N1 ⁱ –Hg–O11 ⁱ	100,23(13)
Hg–N1	2,168(4)	N1–Hg–O11	100,23(13)
P1–O11	1,487(4)	O11 ⁱ –Hg–O11	180
P1–O12	1,534(4)	O11 ⁱ –Hg–O21 ⁱ	95,02(12)
P2–O21	1,493(4)	O11–Hg–O21 ⁱ	84,98(12)
P(2)–O(22)	1,527(4)	N1–Hg–O21	84,29(13)
		O11–Hg–O21	95,02(12)
		O21 ⁱ –Hg–O21	180

ⁱ: -x, -y, -z+1

No composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3.2** observa-se a formação de uma ligação intramolecular entre os pares dos ligantes difenilfosfinatos e ácido difenilfosfínico. Suponha-se que este tipo de interação seja a responsável pela estabilização do composto através da formação de um anel de oito membros com o centro metálico (ver Figura 4.22).

Ao analisar as ligações de hidrogênio intramoleculares entre os átomos H22 e O12 e seus equivalentes por simetria (-x, -y, -z+1), observou-se uma distância de ligação igual a 1,62 Å. Este valor distancia-se apreciavelmente da soma dos raios covalentes dos átomos envolvidos [H = 0,320 Å, O = 0,660 Å],⁷⁶ mas apresenta-se significativamente mais curta que a soma dos raios de van der waals [2,6 Å].⁷⁴ Como já discutido anteriormente, o átomo de oxigênio da dupla ligação do ligante difenilfosfinato liga-se ao centro metálico, logo a localização da carga formal negativa no átomo de oxigênio livre pode ser considerada a grande responsável por uma ligação intramolecular tão intensa da qual este átomo participa. Dados referentes à geometria deste tipo de interação estão contidos na Tabela 4.17.

Tabela 4.17. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3.2**.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O22–H22...O12 ⁱ	0,84	1,62	2,447 (5)	

Código de simetria: ⁱ-x, -y, -z+1.

No composto **3.2**, a cela unitária triclinica inclui uma fórmula elementar, e a disposição espacial do conteúdo de cela segundo o plano cristalográfico *bc* está ilustrada na Figura 4.23(b). Nesta figura também é possível

vel observar o centro de inversão cristalográfico no centro da cela conforme diagrama estabelecido para o grupo $P-1$.⁶⁶ As linhas pontilhadas demonstram as interações intramoleculares entre H22 e O12, os demais átomos de hidrogênio não envolvidos em interações foram omitidos. Os operadores de simetria presentes na cela unitária do composto **3.2**, podem ser relacionados com a representação da cela triclinica padrão juntamente representado na Figura 4.23 (a).⁶⁶

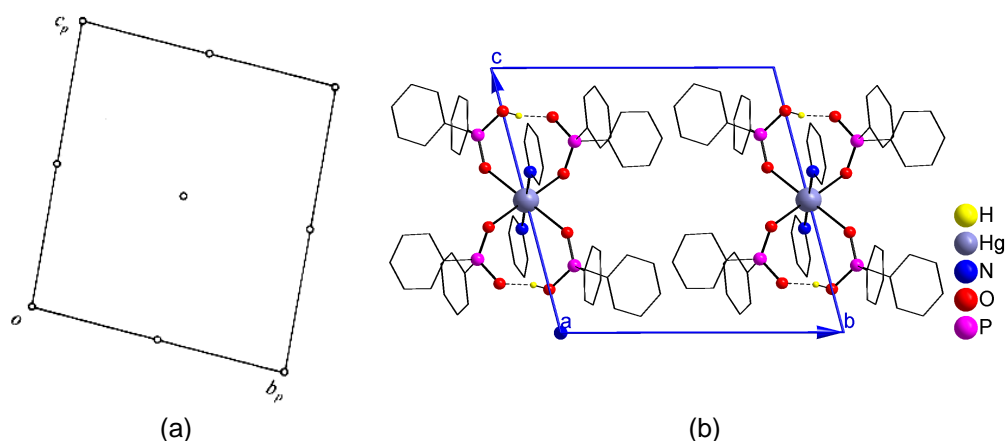


Figura 4.23. (a) Representação padrão da cela triclinica $P-1$ e (b) projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto **3.2** na direção do eixo cristalográfico **a**.

4.3.3 Espectroscopia no i.v para os compostos catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **3**, catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] **3.1** e [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] **3.2**.

Os espectros de infravermelho foram registrados numa janela espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura:

a) Região de absorção (1200-1100 cm⁻¹): Nesta região as bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação (O–P–O). Estas bandas apresentam-se nas frequências [1164 – 1039 cm⁻¹] em **3**; [1130-1037 cm⁻¹] em **3.1**; [1112-1129; 1011-1110 cm⁻¹] em **3.2**. A multiplicidade de bandas na região de estiramento PO₂ no composto **3.2** se dá devido à presença do ligante em ambas as formas, neutra (ácido difenilfosfínico) e aniônica (difenilfosfinato).

b) Região de absorção (550-400 cm^{-1}): Nesta região localizam-se as bandas de deformação angular simétrica e assimétrica da ligação (O–P–O). Estas bandas apresentam-se nas frequências [561-470 cm^{-1}] em **3**; [557-437 cm^{-1}] em **3.1**; [559-457 cm^{-1}] em **3.2**.

c) Região de absorção (3100-3000 cm^{-1}): série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento (C–H) do anel aromático. Esta banda apresenta-se nas seguintes frequências para os compostos discutidos: [3085-3068 cm^{-1}] em **3**; [3078 cm^{-1}] em **3.1**; [3066,7 cm^{-1}] em **3.2**.

A Tabela 4.18 apresenta a ordenação das principais bandas de absorção no infravermelho para os compostos HOP(=O)Ph₂ **2L**, catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **3**, catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] **3.1** e o composto molecular [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] **3.2**.

Tabela 4.18. Frequências de infravermelho selecionadas para os compostos **2L**, **3**, **3.1** e **3.2**.

Atribuição	Frequência (cm-1)			
	2L	3	3.1	3.2
ν_s O–P–O	1112,0	1039,4m	1037,6m	1011,5m
ν_{as} O–P–O	1139,8	1164,2F	1130,2m	1112,7m
δ_s O–P–O	472,7	470,5f	437,8f	457,6f
δ_{as} O–P–O	554,6	561,2m	557,3m	559,2m
δ_{in} C–H	3033,4;	3068,5f;	3078,1f	3066,7f
	3049,3			
δ_{out} C–H	711,4;	723,2F;	756,04;	745,06;
	712,6			
ν C(Ph)–H	1576,3	1436,8F	1436,8F	1439,7F
ν O–H(água)	-	3396,3F	-	-

F: forte, m: média, f: fraca

4.3.4 Aspectos gerais dos compostos do tipo fosfinatos de mercúrio

Para os compostos sintetizados na série dos fosfinatos de mercúrio, o íon Hg^{2+} adotou no composto [Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **3**, geometria tetraédrica de coordenação, geometria esta esperada para compostos de mercúrio tetracoordenados. A adição de uma base de Lewis ao composto **3** após cristalização resultou em duas espécies hexacoordenadas: um composto polimérico [Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] **3.1**, e um monomérico, [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] **3.2**, ambos com geometria de coordenação octaédrica.

O potencial de redução positivo para a reação $\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}^0$ ($E^\circ = +0,854 \text{ V}$) impossibilitou a formação de compostos do tipo fenilfosfinato de mercúrio(II). A reação leva a precipitação de Hg^0 e a oxidação do ácido fenilfosfínico a ácido fenilfosfônico.

Um aspecto importante é a variação nas distâncias de ligação do fragmento O–P–O do ânion difenilfosfinato. Nos compostos poliméricos, **3** e **3.1**, onde os dois átomos de oxigênio coordenam-se formando pontes, estas distâncias são praticamente equivalentes dentro do erro experimental, ou seja, há uma delocalização da carga negativa e uma ressonância dos elétrons pi da dupla ligação.

A forma do empacotamento dos compostos **3**, **3.1** e **3.2**, revelam as fenilas empacotadas juntas nos compostos **3** e **3.2**. Já no composto **3.1** o empacotamento adotado fez com que as fenilas empacotassem próximas aos anéis piridínicos e, apesar de favorável, não há nenhum tipo de interação entre estes grupos.

A Figura 4.24 mostra as formas de empacotamento adotadas pelos compostos da série dos fosfinatos de mercúrio(II).

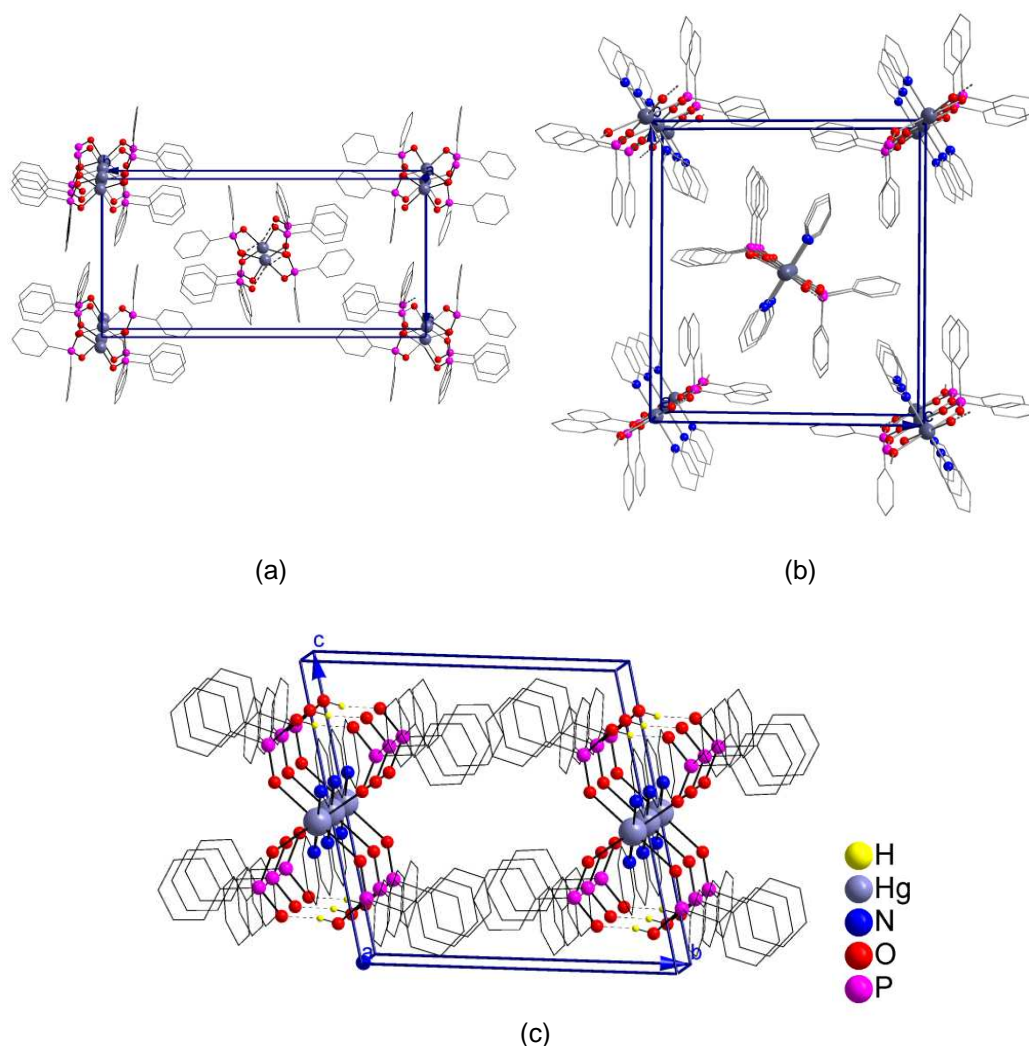
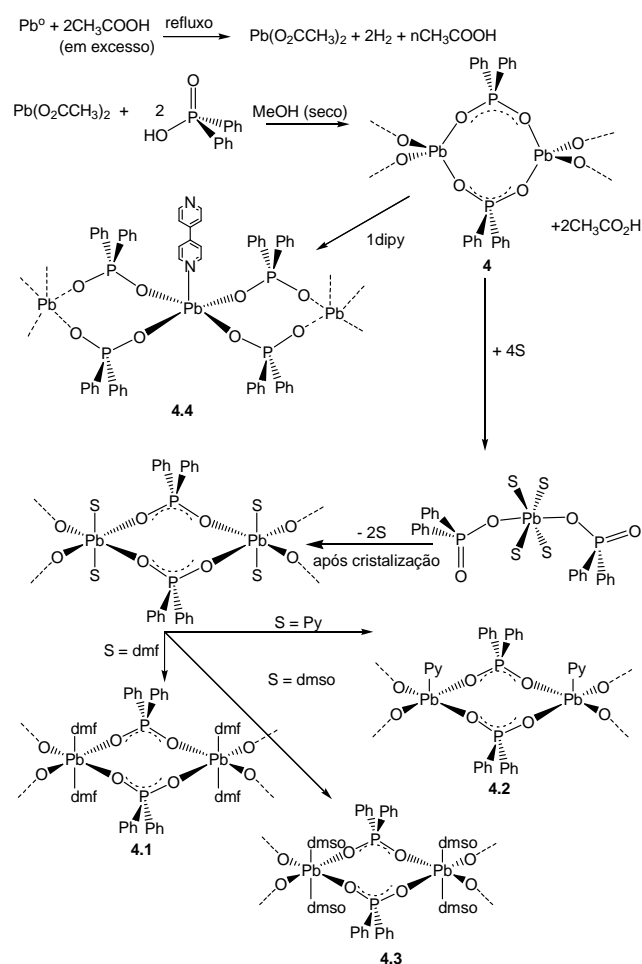


Figura 4.24. Diferentes formas de empacotamento adotadas pelos compostos da série dos fosfinatos de mercúrio(II): (a) $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ (**3**), (b) $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (**3.1**) e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**3.2**).

4.4. Fosfinatos de Chumbo(II)

Dando continuidade a série de compostos do tipo metalfosfinatos com diferentes íons metálicos, serão relatadas as características químicas e estruturais de três novos compostos poliméricos, resultantes através da reação do íon Pb^{2+} e ácido difenilfosfínico com solventes coordenantes do tipo dmf (dimetilformamida) para o composto poli-*catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, **4.1**, (Py) piridina para o poli-*catena* $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ **4.2**, dmsO (dimetilsulfóxido) para o poli-*catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$, **4.3**, como demonstrado no Esquema 4.6. Destaca-

se também a síntese e característica estrutural do composto poli-catena- $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})$ **4.4**, representando o sucesso na tentativa em expandir os compostos poliméricos unidimensionais sintetizados nas demais dimensões.



Esquema 4.6. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos **4.1**, **4.2**, **4.3** e **4.4**.

4.4.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4.1**), catena- $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (**4.2**), catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (**4.3**) e catena- $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})$ (**4.4**).**

O composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ **4.1** e o composto catena- $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ **4.2** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P21/c$ (Nº 14).⁸⁰ Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $2/m$ e grupo pontual $2/m$. Os dois operadores de simetria

contidos no grupo (21 e i), referem-se a um eixo de rotação-translação (21) na direção cristalográfica [0 1 0] e ao centro de inversão respectivamente. Os dados contidos na Tabela 4.19 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes aos operadores de simetria 21 e i.

Tabela 4.19. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica de **4.1** e **4.2**, pertinente ao grupo espacial $P2_1/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria	Direção cristalográfica
Integral	hkl	nenhuma	Tipo de Bravais P	-
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	C perpendicular b	[0 1 0]
Serial	$0k0$	$k = 2n$	$2_1//b$	[0 1 0]
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1//c$	[0 0 1]

Os cristais do composto *catena*- $[Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(OS(CH_3)_2)_2]$ **4.3** possuem cela monoclinica e pertencem ao grupo espacial $P2_1$ (N° 4).⁸⁰ Este grupo espacial não é centrossimétrico, apresenta grupo pontual 2 incluindo duas unidades assimétricas na cela unitária.

O composto *catena*- $Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(4,4'$ -bipy) **4.4** cristaliza no sistema ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12$ (N° 18).⁸⁰ Este grupo espacial não é centrossimétrico, apresenta simetria de Laue mmm incluindo duas unidades assimétricas na cela unitária.

As informações complementares referentes à coleta de dados e refinamento das estruturas **4.1**, **4.2**, **4.3** e **4.4** constam no Capítulo 5 referente à parte experimental.

4.4.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos *catena*- $[Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2\{OCHN(CH_3)_2\}_2]$ (4.1), *catena*- $Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(NC_5H_5)$ (4.2), *catena*- $[Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(OS(CH_3)_2)_2]$ (4.3) e *catena*- $Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(4,4'$ -bipy) (4.4).

A fórmula mínima do composto *catena*- $[Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2\{OCHN(CH_3)_2\}_2]$ **4.1** é formada por dois ânions dos ligantes difenilfosfinatos e duas moléculas de dimetilformamida, coordenados a partir dos átomos de oxigênio ao centro metálico Pb^{2+} . A parte assimétrica do

composto 4.1 é formada por meia fórmula mínima, ou seja, um ânion do ligante difenilfosfinato, uma molécula de dimetilformamida e metade do centro metálico Pb^{2+} , que através do operador de simetria $-x, -y, 1-z$ gerado por um centro de inversão localizado sobre o íon metálico central Pb^{2+} , reproduz a molécula inteira. A Figura 4.25 mostra a projeção na forma de elipsóides térmicos para a parte assimétrica do composto 4.1, com a respectiva simbologia dos principais átomos.

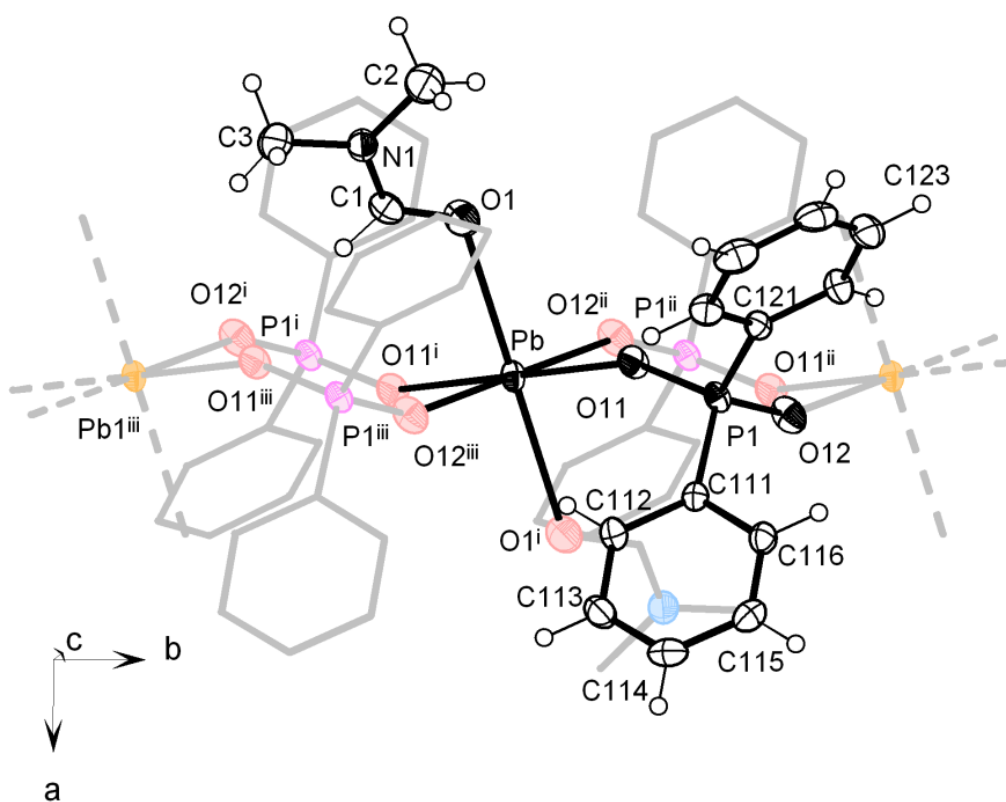


Figura 4.25. Projeção na forma de elipsóides térmicos da parte assimétrica do composto (4.1).

Operadores de simetria: ⁱ $-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ $-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $x, y-1, z$.

A estrutura do composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ 4.1 é uma espécie centro simétrica, como podemos observar na Figura 4.26, com dois centros de inversão (-1): um localizado sobre os átomos de chumbo e o outro no centro do anel de oito membros que se forma através da ponte dupla dos ligantes difenilfosfinatos conectando dois centros metálicos.

No estado sólido, o composto se apresenta como um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias ao longo do eixo cristalográfico *b* através de elementos de simetria do tipo centro de inversão, já discutidos anteriormente e operações do tipo translados, representado pelo operador $x, 1-y, z$, por uma unidade ao longo do eixo cristalográfico *b*, conforme Figura 4.26.

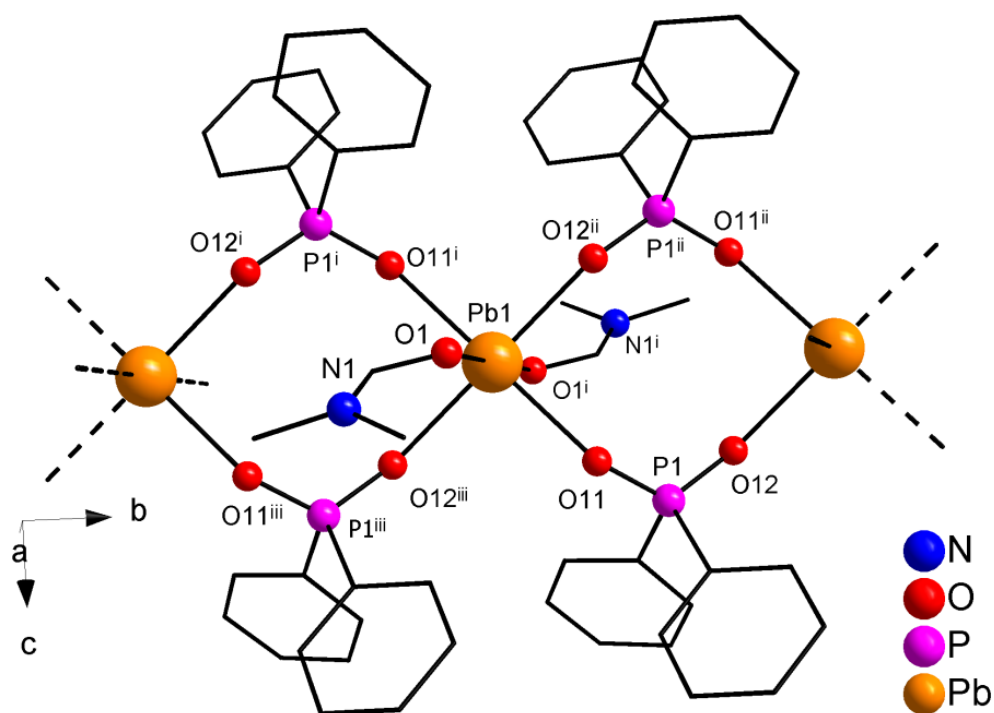


Figura 4.26. Estrutura polimérica do composto $\text{catena-}[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (4.1).

Operadores de simetria: $^i-x, -y, 1-z$; $^{ii}-x, 1-y, 1-z$; $^{iii}x, -1+y, z$.

A Tabela 4.20 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto $\text{catena-}[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ 4.1. Em $\text{catena-}[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ 4.1 os comprimentos das ligações Pb–O situam-se entre 2,4805(19) e 2,566(2) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D em compostos com centro metálico Pb^{2+} com número de coordenação igual a seis que é de 2,5569(14) Å.⁶⁵ Os dados completos foram mostrados no Histograma 3.10 no capítulo 3. Na análise das distâncias de liga-

ção entre os átomos de P–O, P1–O11 = 1,503(2) Å e P1–O12 = 1,504(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. As distâncias Pb...Pb de 5,7855(2) Å entre dois centros metálicos adjacentes, comprovam a não existência de interações do tipo metal–metal.

Tabela 4.20. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OCHN(CH₃)₂}₂] **4.1**.

Pb1–O12 ⁱⁱ	2,4805(19)	Pb1–O1 ⁱ	2,596(2)
Pb1–O12 ⁱⁱⁱ	2,4805(19)	Pb1–Pb1	5,9059(3)
Pb1–O11	2,4923(18)	P1–O11	1,503(2)
Pb1–O11 ⁱ	2,4923(18)	P1–O12	1,504(2)
Pb1–O1	2,596(2)		
Pb...Pb	5,7855(2)		
O12 ⁱⁱ –Pb1–O12 ⁱⁱⁱ	180,00(0)	O11 ⁱ –Pb1–O1	86,80(7)
O12 ⁱⁱ –Pb1–O11	88,48(7)	O12 ⁱⁱ –Pb1–O1 ⁱ	85,99(7)
O12 ⁱⁱⁱ –Pb1–O11	91,52(7)	O12 ⁱⁱⁱ –Pb1–O1 ⁱ	94,01(7)
O12 ⁱⁱ –Pb1–O11 ⁱ	91,52(7)	O11–Pb1–O1 ⁱ	86,80(7)
O12 ⁱⁱⁱ –Pb1–O11 ⁱ	88,48(7)	O11 ⁱ –Pb1–O1 ⁱ	93,20(7)
O11–Pb1–O11 ⁱ	180,00(0)	O1–Pb1–O1 ⁱ	180,00(0)
O12 ⁱⁱ –Pb1–O1	94,01(7)		
O12 ⁱⁱⁱ –Pb1–O1	85,99(7)		
O11–Pb–O1	93,20(7)		

Operadores de simetria: ⁱ-x, -y, 1-z; ⁱⁱ-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱⁱx, -1+y, z.

O composto catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OCHN(CH₃)₂}₂] **4.1** possui o centro metálico hexacoordenado com quatro átomos de oxigênio de dois ligantes difenilfosfinatos formando pontes entre os centros metálicos ocupando as posições equatoriais e duas moléculas de dimetilformamida, coordenadas nas posições axiais formando uma geometria octaédrica conforme mostrado na Figura 4.27. Analisando-se a linearidade dos ângulos formados para as ligações O1–Pb–O1ⁱ ficou evidenciada a exatidão em relação ao ângulo ideal de 180°. Com relação aos ângulos do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio, onde se espera ângulos de 90° os valores apresentam-se na faixa de 88,48(7)° a 91,52(7)°, como mostrado na Tabela 4.20. Logo, o composto **4.1**, apresenta uma geometria muito próxima a um octaedro perfeito, comprovada pelo menor ângulo O12ⁱ–Pb–O1 de 85,99(7)° e o maior O1–Pb–O1ⁱ de 180,00°.

Por definição, o plano formado pelos quatro átomos de oxigênio, ligados ao átomo central, não apresenta nenhum tipo de distorção. Isso se dá pelo fato do átomo de chumbo situar-se em um centro de inversão, logo, faz com que não haja desvios dos átomos formadores do plano em relação ao plano médio.

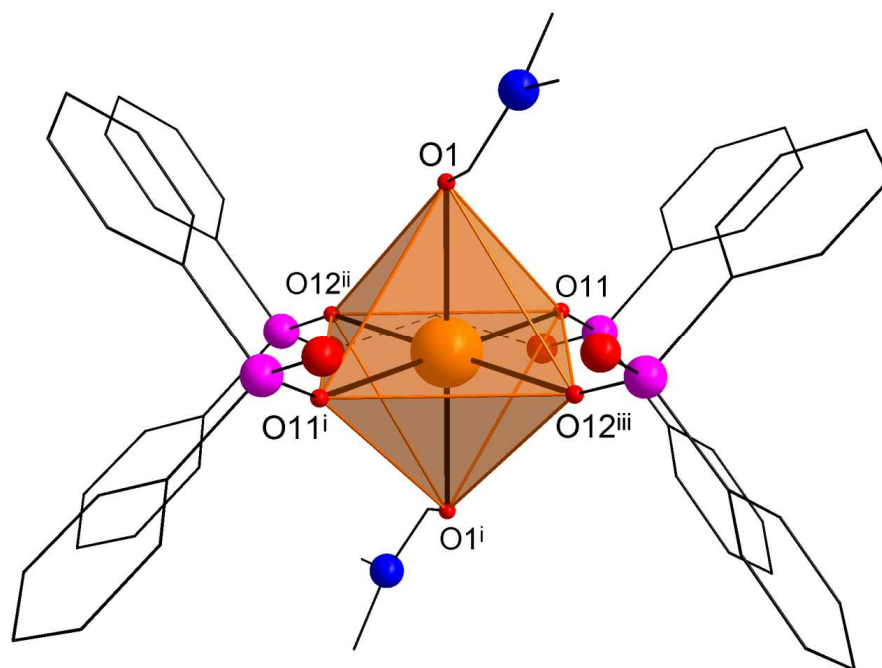


Figura 4.27. Geometria de coordenação do átomo de Pb^{2+} no composto catena-[$Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2\{OCHN(CH_3)_2\}_2$] (**4.1**).

Simetria: ⁱ-x, -y, 1-z; ⁱⁱx, y-1, z; ⁱⁱⁱ-x, 1-y, 1-z.

A fórmula mínima do composto $Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(NC_5H_5)$ **4.2** é formada por dois ânions difenilfosfinatos coordenados através dos seus átomos de oxigênio e por uma molécula de piridina coordenada através de seu átomo de nitrogênio ao centro metálico Pb^{2+} . A unidade assimétrica da célula unitária corresponde a uma fórmula mínima do composto catena- $Pb(\mu_2-O_2PPh_2)_2(NC_5H_5)$ **4.2**. A projeção na forma de elipsóides térmicos da parte assimétrica correspondente ao composto **4.2**, com a respectiva simbologia dos átomos está representada na Figura 4.28.

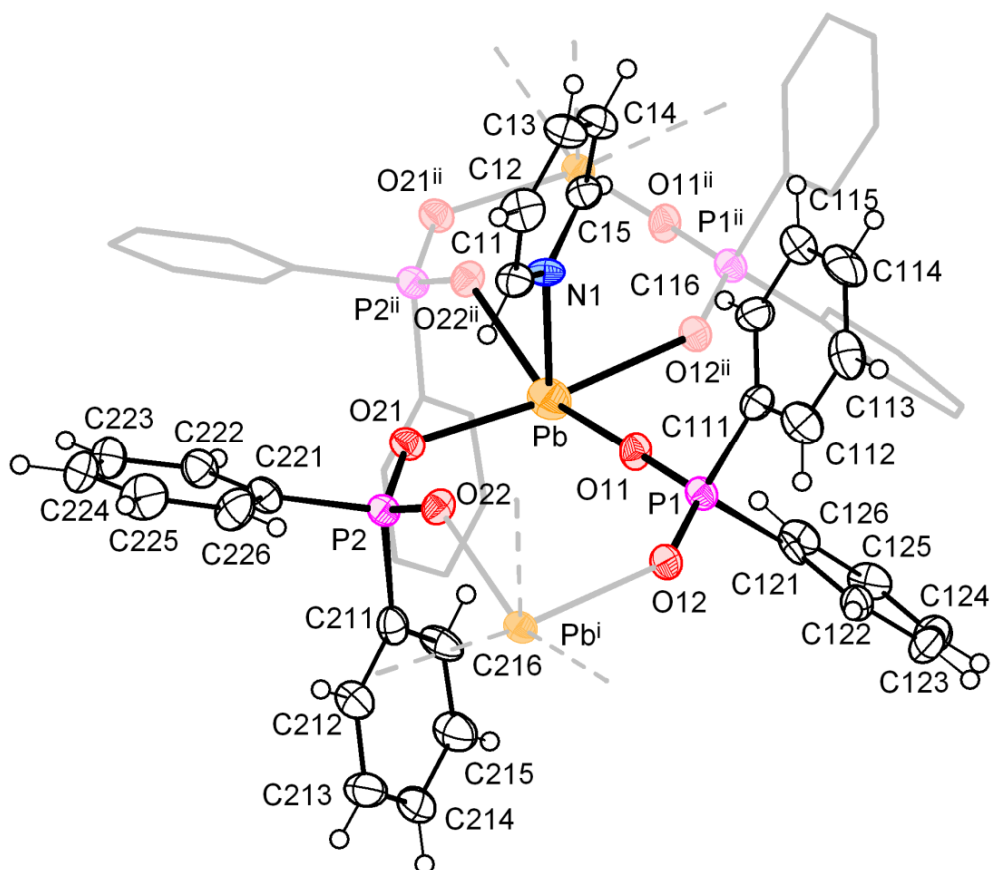


Figura 4.28. Projeção na forma de elipsóides térmicos do composto *catena*-Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅) (**4.2**). Probabilidade de 50%.

Operadores de simetria: ⁱx+1, y, z; ⁱⁱx-1, y, z

O composto *catena*-Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅) **4.2** trata-se de um polímero unidimensional que se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*, através de pontes assimétricas formadas pelos ligantes difenilfosfinatos entre os centros metálicos de Pb²⁺. A geração do polímero a partir da unidade assimétrica de **4.2** se dá através dos seguintes operadores de simetria: ⁱx+1, y, z; ⁱⁱx-1, y, z, gerados a partir das operações de translação por uma unidade ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme Figura 4.29.

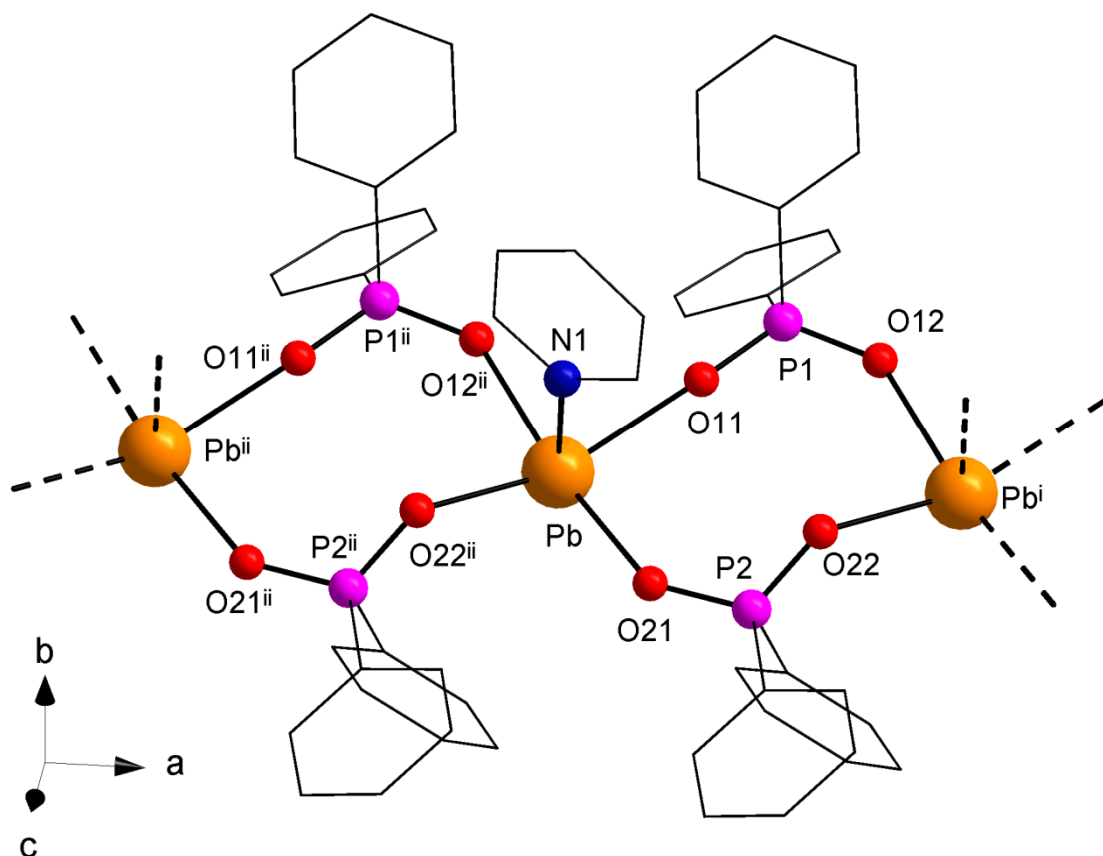


Figura 4.29. Estrutura polimérica do composto $\text{catena-Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (**4.2**). Operadores de simetria: $^i x+1, y, z$; $^{ii} x-1, y, z$.

Em $\text{catena-Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ **4.2** as distâncias de ligações Pb–O situam-se entre 2,419(4) Å e 2,563(4) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias, buscadas no estudo anterior C.S.D para compostos com centro metálico de chumbo(II) com geometria similar que é de 2,5225(2) Å.⁵⁸ O resultado completo da busca está disposto no histograma 3.11 do capítulo 3.

Ao analisar as distâncias de ligação entre os átomos de P–O, verifica-se que nos átomos P1 e P2 elas são equivalentes, dentro do erro experimental: P1–O11 = 1,499(4) Å; P1–O12 = 1,499(5) Å; P2–O22 = 1,497(4) Å; P2–O21 = 1,505(5) Å; indicando a deslocalização da carga e ressonância da dupla ligação. A Tabela 4.21 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **4.2**.

Tabela 4.21. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (**4.2**).

Pb1–O11	2,456(4)	P1–O11	1,499(4)
Pb1–O21	2,492(5)	P1–O12	1,499(5)
Pb1–O22 ⁱⁱ	2,419(4)	P2–O21	1,505(5)
Pb1–O12 ⁱⁱ	2,563(4)	P2–O22	1,497(4)
Pb1–N1	2,394(5)		
Pb1–Pb1 ⁱ	5,7958(5)		
<hr/>			
N1–Pb1–O22 ⁱⁱ	74,19(16)	O11–Pb1–O12 ⁱⁱ	89,28(15)
N1–Pb1–O11	75,75(16)	N1–Pb1–O21	83,16(7)
O22 ⁱⁱ –Pb1–O11	149,89(14)	O22 ⁱⁱ –Pb1–O21	90,69(15)
N1–Pb1–O12 ⁱⁱ	85,75(17)	O11–Pb1–O21	87,58(14)
O22 ⁱⁱ –Pb1–O12 ⁱⁱ	89,68(15)	O12 ⁱⁱ –Pb1–O21	168,36(15)

Operador de simetria: ⁱ x+1, y, z, ⁱⁱ x-1, y, z.

O átomo de chumbo, no composto **4.2**, possui uma coordenação piramidal quadrada distorcida, com os quatro átomos de oxigênio de dois ligantes difenilfosfinatos ocupando a base e o átomo de nitrogênio de uma molécula de piridina a posição apical como mostra a Figura 4.30.

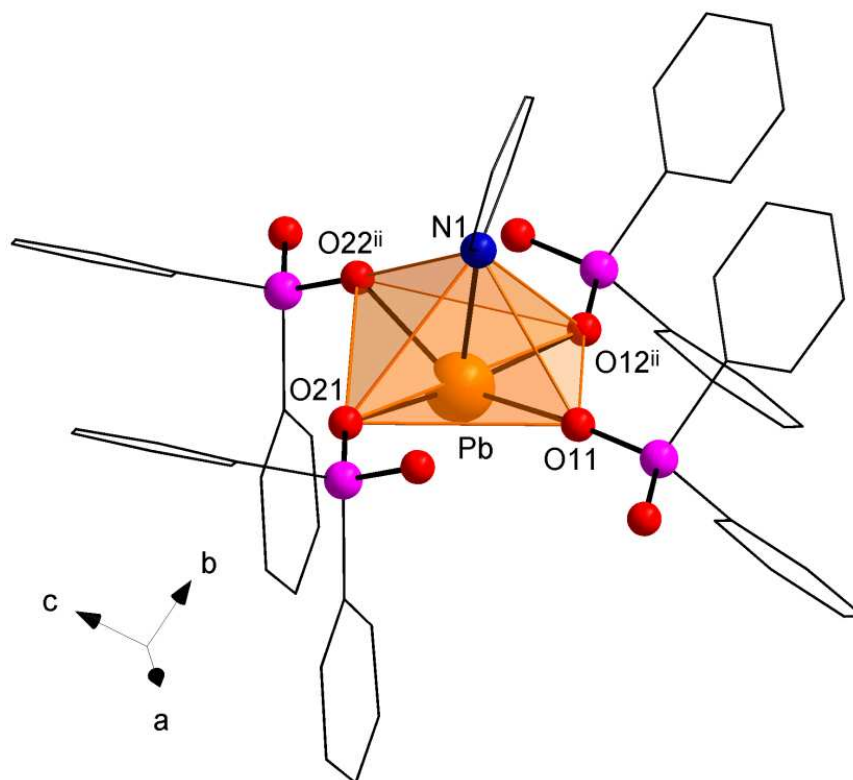


Figura 4.30. Geometria de coordenação piramidal quadrada distorcida para o centro metálico Pb^{2+} no composto **4.2**.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio ligados ao átomo de chumbo revelou distorções da geometria piramidal quadrada. O átomo de chumbo encontra-se a uma distância de 0,4366 Å do plano médio calculado, em direção contrária ao ápice representado pelo átomo N1. Neste mesmo plano os átomos de oxigênio também se encontram afastados do plano médio existente.

A Tabela 4.22 apresenta a distância entre o átomo de chumbo e o plano médio e também à distância para cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio. Por convenção, o valor com um símbolo sobrescrito (ψ) indica um afastamento do plano médio em posição contrária ao átomo N1, os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo N1. [Simetria: ii : x-1, y, z].

Tabela 4.22. Distâncias: átomo X – plano médio (Å) para o composto $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ **4.2**.

Plano (O11, O12 ⁱⁱ , O21, O22 ⁱⁱ)	
X = O, Pb	Distância
O11	0,2003(23)
O12 ⁱⁱ	0,1988(22) ^{ψ}
O21	0,1925(22) ^{ψ}
O22 ⁱⁱ	0,1910(22)
Pb	0,4366(23) ^{ψ}

Estes dados demonstram que os quatro átomos de oxigênio da base da pirâmide estão levemente deslocados do seu plano médio, provavelmente como resultado do efeito estérico provocado pela molécula de piridina em posição axial. Outro fator que deve ser levado em consideração é a presença de um par de elétrons livres na esfera de coordenação do centro metálico de Pb^{2+} contribuindo para a distorção do plano médio.

Na análise dos ângulos das ligações para o composto **4.2**, onde se espera ângulos de 90°, correspondentes a uma geometria de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada, estes se encontram na faixa de 83,16(7)° a 90,69(15)°.

Para o grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$ a reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos opera-

dores de simetria contidos nesta rede monoclinica. A Figura 4.31 (a) ilustra a projeção de cela monoclinica na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.⁸⁰

Comparando-se o diagrama da Figura 4.31(a) com as projeções do conteúdo de cela para os compostos $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ **4.1**, Figura 4.31(b) e $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ **4.2**, Figura 4.31(c), é possível encontrar uma relação entre ambas e verificar a presença dos elementos de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$: eixo de rotação-translação (2_1) e centros de inversão localizados no centro da face ac e na metade dos segmentos ac . Na Figura 4.31, observa-se também na projeção do conteúdo completo das celas unitárias dos compostos **4.1** e **4.2** na direção do eixo cristalográfico a , duas e quatro fórmulas elementares por cela unitária, respectivamente.

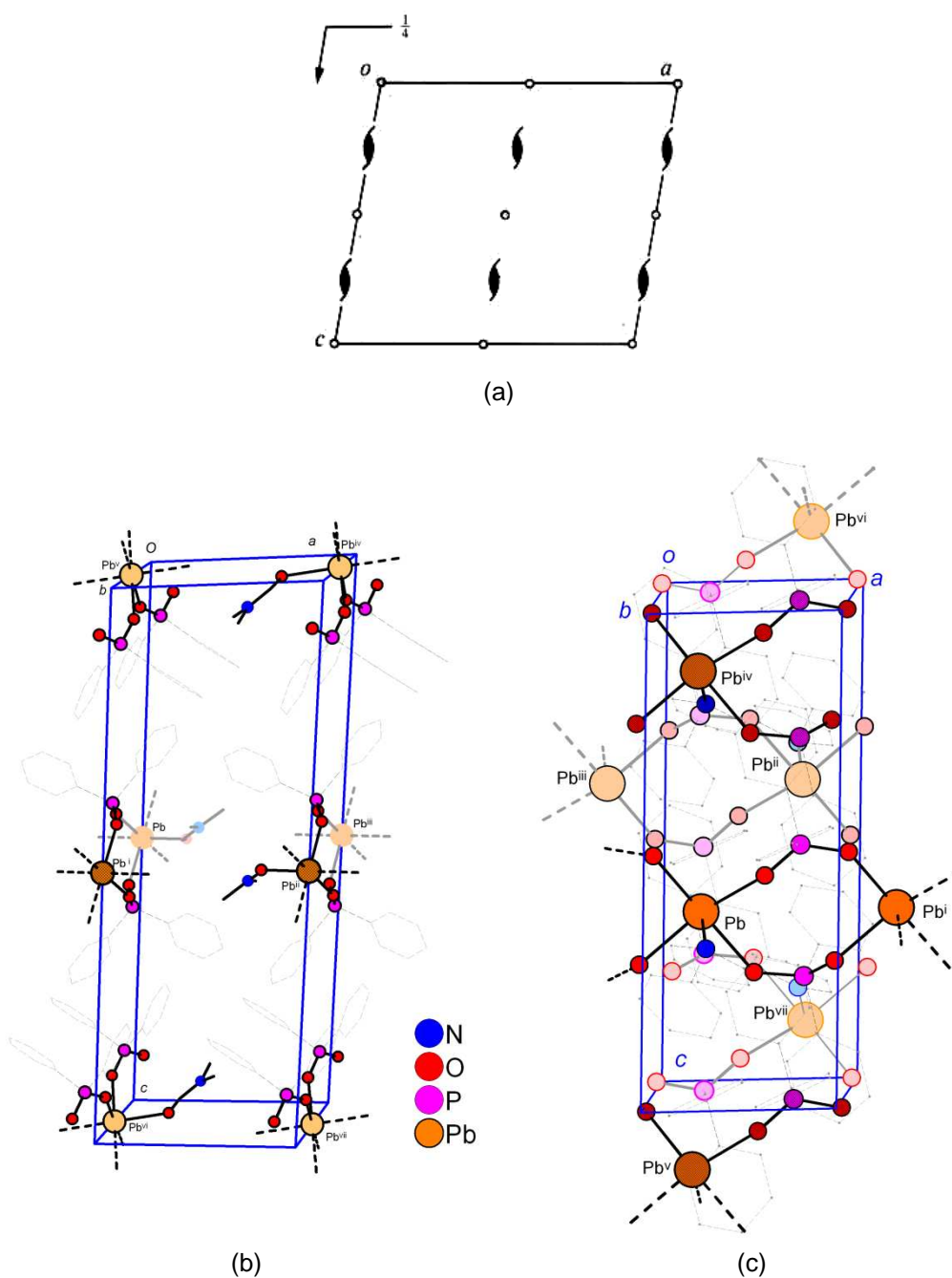


Figura 4.31. (a) Projeção no plano ac da célula unitária genérica, correspondente ao grupo espacial $P2_1/c$; (b) Projeção da célula unitária do composto $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (**4.1**); e (c) projeção da célula unitária do composto $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (**4.2**). Para maior clareza, excluíram-se os átomos hidrogenóides.

Operadores de simetria em (b): i : $x, y+1, z$; ii : $x+1, y+1, z$; iii : $x+1, y, z$; iv : $1-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$; v : $-x, y+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$; vi : $-x, y+\frac{1}{2}, 1.5-z$; vii : $1-x, y+\frac{1}{2}, 1.5-z$; e em (c): i : $x+1, y, z$; ii : $1-x, 1-y, 1-z$; iii : $-x, 1-y, 1-z$; iv : $x, 1.5-y, z-\frac{1}{2}$; v : $x, 1.5-y, z+\frac{1}{2}$; vi : $1-x, y-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-z$; vii : $1-x, y-\frac{1}{2}, 1.5-z$.

O composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (**4.3**), apresenta simetria local 1 – nenhum átomo encontra-se em posição cristalográfica

especial. A parte assimétrica da cela é constituída pelo grupamento $\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2$, o qual também corresponde a fórmula mínima do composto. O composto **4.3** adota no estado sólido uma estrutura do tipo polímero unidimensional que se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*. A Figura 4.32 mostra a projeção do composto com a unidade assimétrica na forma de elipsóides térmicos e a numeração dos principais átomos.

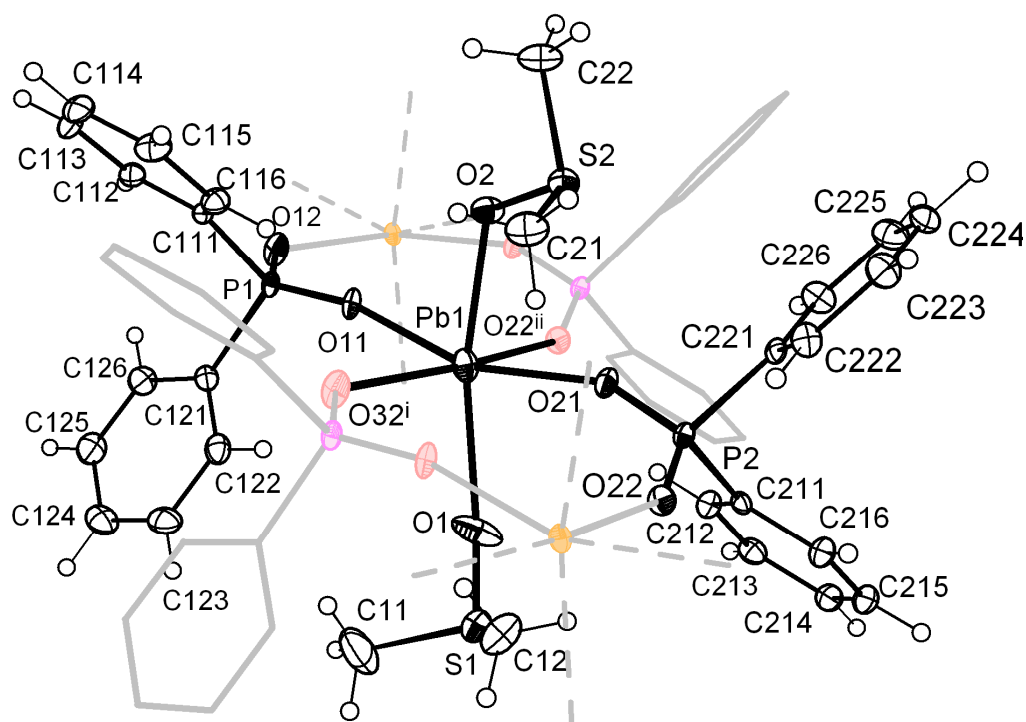


Figura 4.32. Projeção da unidade assétrica do composto $\text{catena-}[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (**4.3**).

Operadores de simetria: ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $x-1, y, z$; ⁱⁱⁱ $x+2, y, z$.

No composto **4.3**, a geração do polímero se dá basicamente pelas operações de translado ao longo do eixo cristalográfico *a*, representadas pelos operadores ⁱ $x+1, y, z$ e ⁱⁱ $x-1, y, z$ quando for um translado de uma unidade ao longo do eixo *a* e pelo operador ⁱⁱⁱ $x+2, y, x$, representando o translado por duas unidades. Assim como nos compostos **4.1** e **4.2**, os grupamentos fosfinatos formam pontes assimétricas unindo os centros metálicos de chumbo(II), como mostrado na Figura 4.33. Observa-se que

à distância Pb...Pb é de 5,7855(2) Å ao longo do eixo cristalográfico *a*, logo, não havendo quaisquer tipos de interações metal-metal.

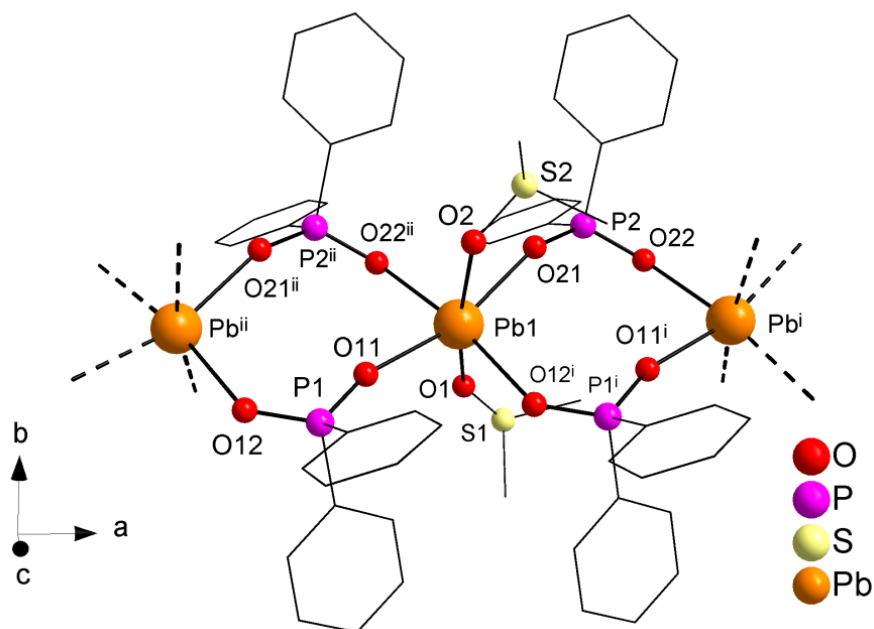


Figura 4.33. Estrutura polimérica do composto $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (4.3).

Operadores de simetria: ⁱ $x+1, y, z$, ⁱⁱ $x-1, y, z$, ⁱⁱⁱ $x+2, y, z$.

O composto catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ 4.3 possui a mesma geometria básica que o composto 4.1, uma esfera de coordenação octaédrica ao redor do centro metálico formada por duas pontes assimétricas de ligantes difenilfosfinatos ocupando o plano equatorial e duas moléculas de solventes coordenadas nas posições axiais, agora, dimetilsulfóxido (Figura 4.34).

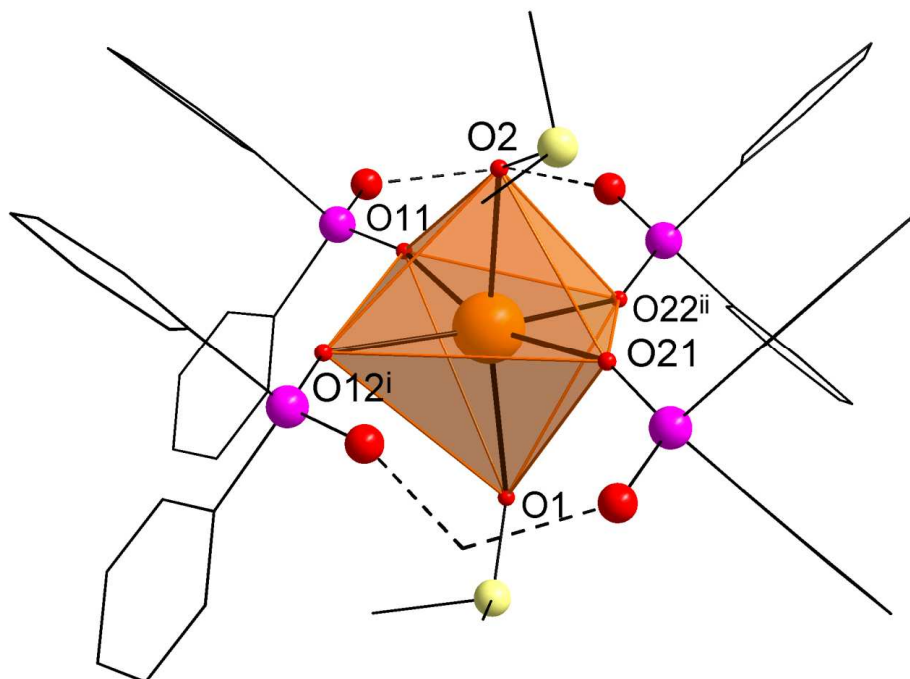


Figura 4.34. Poliedro de coordenação do átomo de chumbo em catena-[Pb(μ -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] (**4.3**).

Operadores de simetria: ⁱx+1, y, z; ⁱⁱx-1, y, z; ⁱⁱⁱx+2, y, z.

Outra característica estrutural a ser analisada é o desvio quadrático médio dos átomos de oxigênio que formam o plano equatorial em cada estrutura. Para isso, foi calculado o afastamento de cada átomo de oxigênio que forma o plano equatorial do composto **4.3** da coplanaridade e os resultados são mostrados na Tabela 4.23. A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio dos grupamentos difenilfosfinatos que ocupam as posições equatoriais é útil na verificação das distorções em relação a um octaedro ideal para o composto **4.3**. Observa-se uma distorção na geometria octaédrica pelo fato de que o átomo de chumbo encontra-se levemente abaixo do plano equatorial formado pelos quatro átomos de oxigênio coordenados nas posições equatoriais, a uma distância do plano médio de 0,1618 Å em direção contrária ao átomo de oxigênio O2. O plano formado pelos quatro átomos de oxigênio nas posições equatoriais está também ligeiramente distorcido, com os átomos em questão localizados alternadamente acima e abaixo do plano.

A Tabela 4.23 apresenta a distância entre o átomo de chumbo e o plano médio e também à distância para cada átomo de oxigênio e o res-

pectivo plano médio. Por convenção, o valor com um símbolo sobrescrito (ψ) indica um afastamento do plano médio em posição contrária ao átomo O2, os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo O2. Estes dados demonstram que os quatro átomos de oxigênio da base do octaedro estão levemente deslocados do seu plano médio, provavelmente como resultado de efeitos estéricos causados pelos grupamentos fosfinatos que formam pontes.

Tabela 4.23. Distâncias dos átomos ao plano quadrático médio, em Å. Desvios quadráticos médios dos átomos componentes do plano equatorial para o composto **4.3**.

Plano (O21, O22 ⁱⁱ , O11, O12 ⁱ)	
X = O, Pb	Distância
O21	0,1638(19)
O22 ⁱⁱ	0,1944(22) ^ψ
O11	0,1912(22)
O12 ⁱ	0,1607(18) ^ψ
Pb	0,1618(21) ^ψ

Em relação a um octaedro ideal, a geometria do composto **4.3** está altamente distorcida com o menor ângulo O21–Pb–O2 de 76,76(13)° e o maior O11–Pb–O1 de 105,72(15)° evidenciando o afastamento de uma geometria octaédrica perfeita. Os comprimentos das ligações Pb–O para o composto **4.3** situam-se entre 2,637(5) – 2,435(4) Å, sendo que as ligações do centro metálico com os ânions difenilfosfinatos via seus átomos de oxigênio são as que apresentam as distâncias mais curtas, quando comparadas às realizadas com as moléculas de dimetilsulfóxido. Verifica-se que estas estão dentro do padrão quando comparadas, com as médias das distâncias buscadas no estudo anterior C. S. D para compostos com centro metálico de chumbo com geometria de coordenação octaédrica que é de 2,5569(14) Å.⁶⁵ O resultado completo da busca está disposto no histograma 3.10, no capítulo 3. Observa-se uma variação em relação às ligações do centro metálico com os oxigênios dos ânions difenilfosfinatos que participam da formação de pontes evidenciando a formação de duplas pontes assimétricas entre dois centros metálicos com valores na faixa de 2,573(4) – 2,477(4) Å e 2,463(4) – 2,435(4) Å. As maiores distâncias de ligação foram às ligações que o centro metálico realizou com o

ápice do octaedro, representado pelos átomos de oxigênio O1 e O2 de duas moléculas de dimetilsulfóxido coordenadas nas posições apicais. Ao analisar as distâncias P–O, verifica-se que nos átomos P2 e P3 elas são equivalentes, dentro do erro experimental, 1,503(4) Å, 1,509(4) Å, e 1,496(4) Å, 1,502(4) Å, indicando a deslocalização de carga no modo de coordenação do ânion difenilfosfinato com o centro metálico de chumbo(II). A Tabela 4.24 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **4.3**.

Tabela 4.24. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OS}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ **4.3**.

Pb1–O22 ⁱⁱ	2,435(4)	P2–O21	1,503(4)
Pb1–O21	2,463(4)	P2–O22	1,509(4)
Pb1–O11	2,477(4)	P1–O11	1,496(4)
Pb1–O2	2,501(4)	P1–O12	1,502(4)
Pb1–O12 ⁱ	2,573(4)		
Pb1–Pb1 ⁱ	5,7855(2)		
Pb1–O1	2,637(5)		
O22 ⁱⁱ –Pb1–O21	86,66(13)	O21–Pb1–O12 ⁱ	102,79(14)
O22 ⁱⁱ –Pb1–O11	85,10(13)	O11–Pb1–O12 ⁱ	85,66(13)
O21–Pb1–O11	162,07(14)	O2–Pb1–O12 ⁱ	87,41(15)
O22 ⁱⁱ –Pb1–O2	94,34(14)	O22 ⁱⁱ –Pb1–O1	84,88(15)
O21–Pb1–O2	76,76(13)	O21–Pb1–O1	89,35(16)
O11–Pb1–O2	88,00(13)	O11–Pb1–O1	105,72(15)
O22 ⁱⁱ –Pb1–O12 ⁱ	170,53(13)	O2–Pb1–O1	166,11(16)
		O12 ⁱ –Pb1–O1	95,63(17)

Operadores de simetria: ⁱx+1, y, z; ⁱⁱx-1, y, z.

A cela unitária do composto **4.3** é constituída por duas fórmulas mínimas, como podemos observar na Figura 4.35(a). A unidade assimétrica da cela unitária corresponde a uma fórmula mínima do composto **4.3**, onde a partir das operações de simetria pertinente ao grupo espacial $P2_1$ irá reproduzir todo o conteúdo de cela. O operador de simetria presente refere-se ao eixo de rotação-translação (2_1) na direção cristalográfica [0 1 0], que opera as duas unidades assimétricas na cela unitária, conforme mostra a projeção de cela na Figura 4.35(b), segundo a direção cristalográfica [0 1 0].

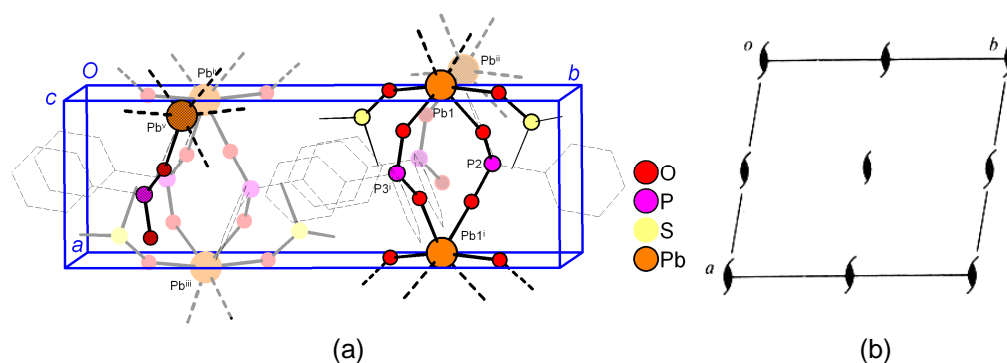


Figura 4.35. Em (a) projeção da cela unitária de catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OS(CH₃)₂}₂] 4.3 na direção cristalográfica [0 0 1] e em (b) cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1$.

Operadores de simetria: ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $x, y, z-1$; ⁱⁱⁱ $1-x, y - \frac{1}{2}, 1-z$; ^{iv} $:-x, y - \frac{1}{2}, 1-z$; ^v $:-x, y - \frac{1}{2}, 2-z$.

4.4.3 Análise do composto catena-Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bipy) (4.4).

O planejamento de estruturas cristalinas e a capacidade em controlar o arranjo molecular de polímeros de coordenação têm atraído muitas atenções nos últimos anos.⁷⁸ Um dos maiores alvos deste tipo de pesquisa é a síntese de estruturas porosas (semelhantes a zeólitas) que permaneçam intactas após a remoção de moléculas que se agreguem em seus poros.⁷⁹ A maioria deste tipo de estrutura é sintetizada através de compostos que agem como rígidas estruturas de conexão.

Contribuindo para a pesquisa na formação deste tipo de estrutura, apresentaremos o composto catena-Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bipy) **4.4** como resultado da tentativa em expandir os compostos poliméricos sintetizados até então unidimensionais para estruturas bidimensionais em camadas usando o ligante bidentado 4,4' dipiridina como grupo de conexão interlarminar.

O composto Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bipy) , onde 4,4'-bipy = 4,4'-dipiridina, foi obtido através da cristalização de Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂ **4** com 1 equivalente de 4,4'bipy em metanol sob refrigeração. Os cristais do composto **4.4** possuem cela ortorrômbica e pertencem ao grupo espacial

⁷⁸ Morsali, A.; Zhu, L. - G. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1184-1187.

⁷⁹ Liao, J. -H.; Lai, C. -Y.; Ho, C. -D.; Su, C. -T. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 402-404.

$P2_12_12$ (n° 18).⁸⁰ Os dados referentes à coleta da amostra estão dispostos na Tabela 5.3 no capítulo 5 referente à parte experimental.

A fórmula mínima do composto $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})$ **4.4** é formada por dois ânions do ligante difenilfosfinato coordenados a partir de seus átomos de oxigênio formando pontes entre os centros metálicos de Pb^{2+} e uma molécula de 4,4'-bipy coordenada a partir de seus átomos de nitrogênio. A unidade assimétrica do composto **4.4** é constituída por $\frac{1}{2}$ unidade da molécula do composto que gera o grupamento completo relativo à molécula $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]$ a partir de um eixo de rotação cristalográfico de ordem dois (C_2) coincidente com o eixo da ligação Pb1–N1, passando pela metade do íon Pb^{2+} e pela metade da molécula de 4,4'-bipy. A Figura 4.36 mostra a projeção do referido composto com a numeração dos principais átomos.

⁸⁰ Hahn, T. *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, **1987**, 2nd Ed., The international Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

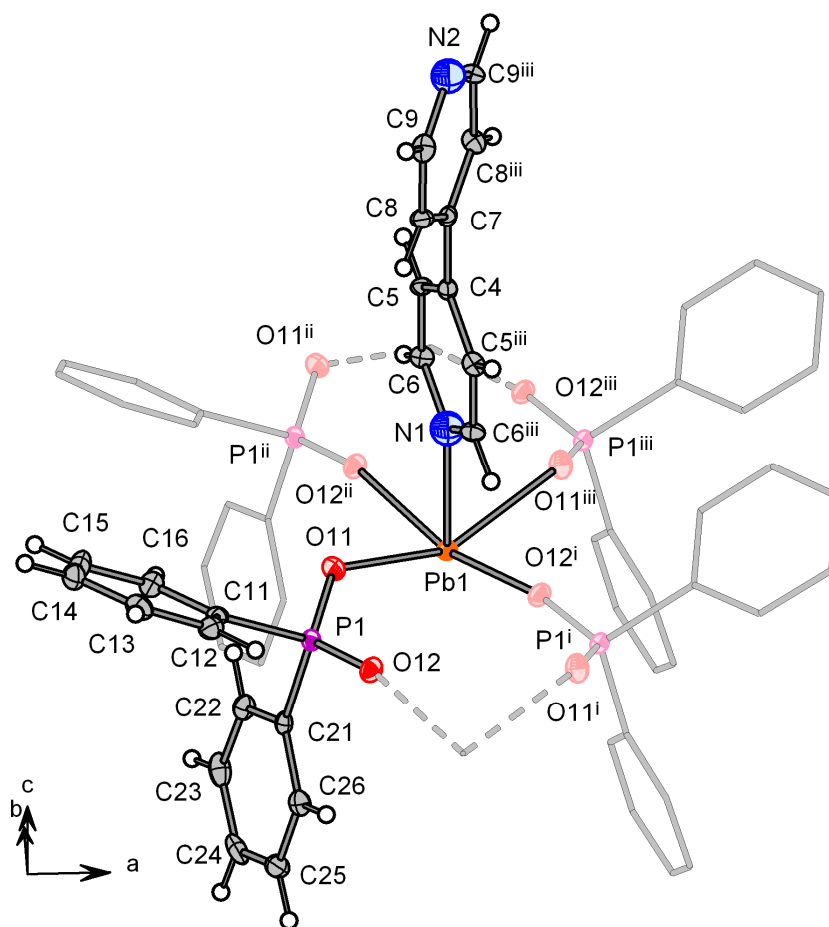


Figura 4.36. Projeção da estrutura molecular do composto **4.4** com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas que não pertencem à unidade assimétrica.

Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, z; ⁱⁱx, y+1, z; ⁱⁱⁱ1-x, 2-y, z.

O composto **4.4** apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que gera uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico *bc*, como mostra a Figura 4.37. Os centros metálicos de chumbo(II) juntamente com os grupamentos 4,4'-bipy formam um plano médio, sendo que a menor distância entre os centros metálicos Pb²⁺ que constituem a lâmina é de 5,8548(2) Å. Nota-se, que a distância entre dois planos adjacentes equivale à metade do eixo cristalográfico *a* que é de 9,9601 Å, como mostra a Figura 4.37.

Os ligantes difenilfosfinatos estão dispostos quase perpendiculares a estes planos, formando duplas camadas entre as lâminas. Verifica-se também que os anéis fenílicos fazem contatos entre as camadas adjacentes por forças de van der Waals.

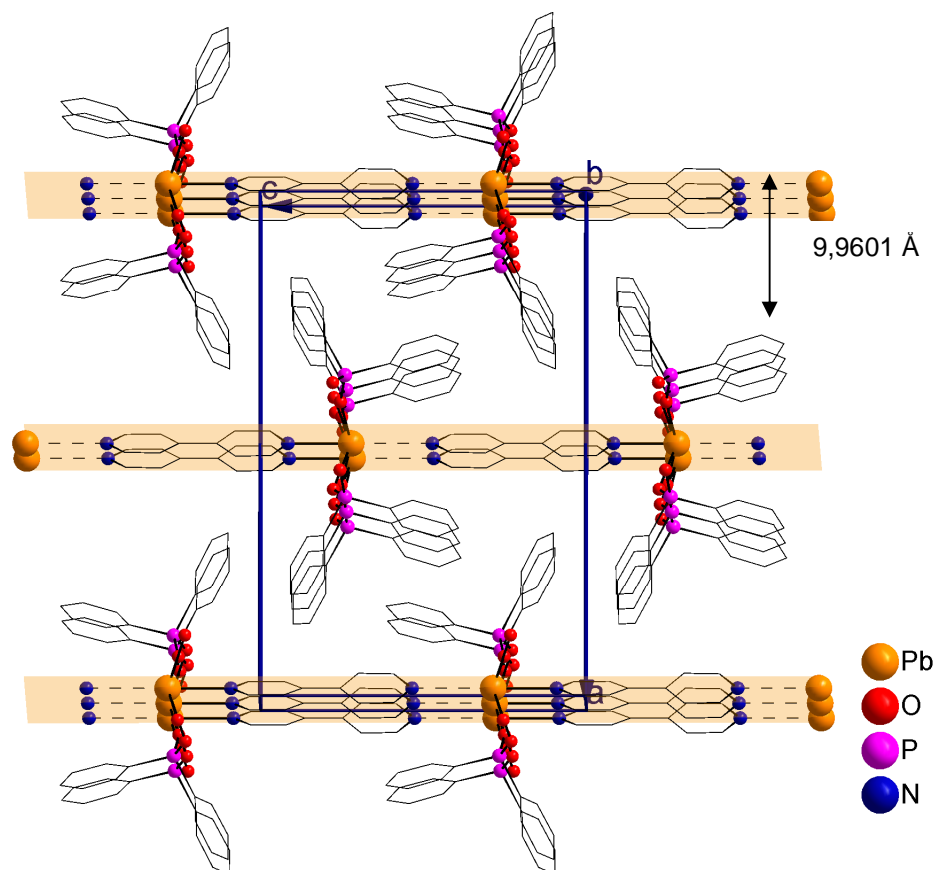


Figura 4.37. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]$ 4.4.

A Tabela 4.25 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto 4.4. Em 4.4 os comprimentos das ligações Pb1–O situam-se entre 2,4313(19) a 2,5019(19) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias buscadas no estudo anterior C. S. D, em compostos com centro metálico Pb^{2+} com número de coordenação igual a 5 que é de 2,5225(2) Å.⁶⁵ Os dados completos foram mostrados no histograma 3.11, no capítulo 3.

Na análise das distâncias de ligação entre os átomos P–O, verifica-se que são $\text{P1–O11} = 1,507(2)$ Å e $\text{P1–O12} = 1,503(2)$ Å. Consideram-se estas equivalentes, sendo assim, pode-se dizer que a carga encontra-se deslocalizada e em ressonância com a ligação dupla.

Para as ligações Pb1–N é importante ressaltar dois aspectos: a distância $\text{Pb1–N1} = 2,477(2)$ Å situa-se dentro do padrão encontrado para a média das distâncias Pb–N através da busca no C.S.D em compostos de

chumbo(II) com a esfera de coordenação contendo quatro átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio.⁶⁵ Já a distância Pb1–N2, que representa a conexão entre os grupos adjacentes que formam a lâmina inorgânica é de 3,1770(24) Å, ou seja, próxima a soma dos raios de van der Waals de Pb e N (3,96 Å)⁷⁴, confirmando uma interação intermolecular do tipo forças de van der Waals entre os grupos adjacentes que formam a lâmina inorgânica. Neste ponto torna-se interessante ressaltar que a utilização de uma unidade molecular mais extensa possibilitaria uma interação mais rígida entre estes grupos. Uma estratégia de síntese interessante seria o uso de um composto do tipo etano 1,2 dipiridina H₅C₅NCH₂CH₂NC₅H₅ ao invés de 4,4'-bipy, para a obtenção de uma interação do tipo covalente entre os grupos adjacentes que formam a lâmina inorgânica. Lembrando que este composto já está sendo testado para este fim.

Tabela 4.25. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto Pb(μ₂-O₂PPh₂)₂(4,4'bipy) 4.4.

Pb1–O12 ⁱ	2,4313(19)	O12 ⁱ –Pb1–O12 ⁱⁱ	160,82(9)
Pb1–O11	2,5019(19)	O12 ⁱ –Pb1–N1	80,41(4)
Pb1–N1	2,477(2)	O12 ⁱ –Pb1–O11	88,23(7)
Pb1–N2 ^{iv}	3,1770(24)	O12 ⁱ –Pb1–O11 ⁱⁱⁱ	86,53(7)
P1–O11	1,507(2)	N1–Pb1–O11	74,08(5)
P1–O12	1,503(2)	O11 ⁱⁱⁱ –Pb1–O11	148,16(9)

Operador de simetria: ⁱ: 1-x, 1-y, z; ⁱⁱ: x, y+1, z; ⁱⁱⁱ: 1-x, 2-y, z; ^{iv}: x, y, z-1;

Este composto apresenta o íon Pb²⁺ numa geometria de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada formada por quatro átomos de oxigênio, O11, O11ⁱⁱⁱ, O12ⁱ, O12ⁱⁱ, provenientes de quatro moléculas do ligante difenilfosfinato e por um átomo de N1 proveniente de uma molécula do ligante 4,4'-bipy. Na análise dos ângulos das ligações no centro de coordenação pentacoordenado onde se espera ângulos de 90°, correspondentes à figura geométrica de uma pirâmide quadrada, estes se encontram na faixa de 74,08(5)° a 88,23(7)°, formando um poliedro de coordenação bastante distorcido em relação a uma pirâmide quadrada. Analisando o modo de coordenação dos grupamentos difenilfosfinatos, observa-se que todos se coordenam formando pontes duplas entre os átomos de chumbo(II) semelhante ao modo de coordenação dos demais polímeros unidimensionais até então relatados.

Para o grupo espacial não centrossimétrico $P2_12_12$ a reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede ortorrômbica conforme a Figura 4.38.⁸⁰ O conteúdo de cela do composto $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})$ **4.4** envolve duas fórmulas mínimas, como mostra a Figura 4.39, sendo que, a unidade assimétrica da célula unitária é formada por meia fórmula mínima do composto **4.4**. Comparando-se os diagramas da Figura 4.38 com a projeção do conteúdo de cela do composto **4.4**, mostrada na Figura 4.39 é possível encontrar uma relação entre ambas e verificar a presença dos elementos de simetria: dois eixos de rotação-translação (2_1), ortogonais entre si e um eixo de ordem dois paralelo ao eixo cristalográfico c . A projeção a seguir ilustra a cela unitária e mostra a reprodução sistemática a partir dos operadores de simetria presentes.

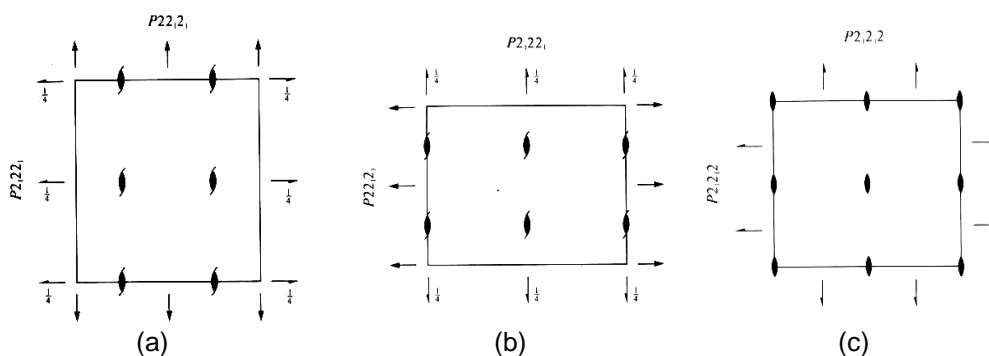


Figura 4.38. Operadores de simetria contidos na cela unitária ortorrômbica vinculada ao grupo espacial $P2_12_12$, nas diferentes direções cristalográficas: (a) [100], (b) [010], (c) [001].⁸⁰

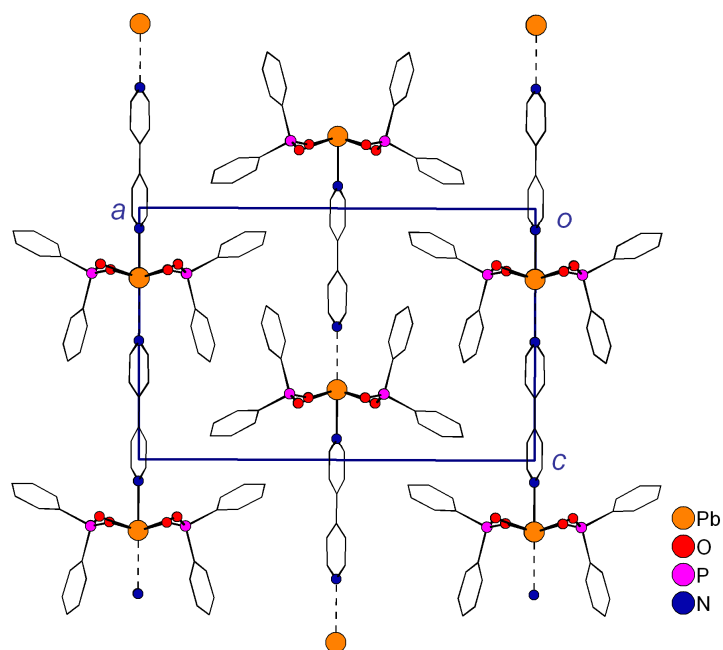


Figura 4.39. Projeções no plano *ac* da célula unitária do composto **4.4**. Para maior clareza excluiu-se os átomos hidrogenóides.

4.4.4 Principais freqüências no infravermelho dos compostos catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OCHN(CH₃)₂}₂] (4.1), catena-Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅) (4.2), catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] (4.3) e catena-Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bipy) (4.4) .

Tabela 4.26. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos **2L**, **4.1**, **4.2**, **4.3** e **4.4**.

	2L	4	4.1	4.2	4.3	4.4
ν P–H	-	-	-	-	-	-
ν_s O–P–O	1112,02	1130,5	1127,44F	1126,39m	1128,31F	1129,60
ν_{as} O–P–O	1139,85	1140	1163,67F	1163,03F	1132,37F	1163,76
δ_s O–P–O	472,74	545m	460,83f	478,33f	543,90m	576,03
δ_{as} O–P–O	554,66	576,5m	551,34m	567,05m	567,05m	630,12
δ_{in} C–H	3033,44; 3049,33	3066f	2926,31f 3071,19f	3068,64f 3045,49f	3051,28f; 3068,64f	
δ_{out} C–H	711,43; 712,65	718m; 752,5f	697,45m; 723,13m	696,27m 723,28m	696,27m; 723,28m	696,59; 723,65
ν C(Ph)–H	1576,35	1437m	1436,37m	1436,91m	1436,91m	1436,68

F = forte, m = média, f = fraco.

4.4.5 Aspectos gerais das estruturas

Os compostos sintetizados na série dos fosfinatos de chumbo(II) apresentam-se todos na forma de polímeros. Sendo que os compostos

[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OCHN(CH₃)₂}₂] **4.1**, Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅) **4.2** e [Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] **4.3** apresentam-se na forma unidimensional, ou seja, o polímero se estende ao longo de um determinado eixo cristalográfico. Já o composto Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bipy) **4.4** representa o sucesso na tentativa de expandir os polímeros até então unidimensionais para as demais dimensões, duas no caso.

Segundo a literatura os compostos de Pb²⁺ com número de coordenação seis adotam preferencialmente geometria octaédrica.⁸¹ Nos compostos da série com número de coordenação seis, **4.1** e **4.3**, ambos adotam geometria octaédrica, sendo que no composto **4.3** ela é altamente distorcida.

No composto **4.2**, pode-se considerar uma geometria octaédrica com uma das posições de coordenação ocupada por um par de elétrons livres do íon metálico central, dando a molécula uma estrutura final de pirâmide de base quadrada.

Já no composto **4.4** verificam-se duas situações em relação à geometria do centro metálico, uma onde se considera o centro metálico com número de coordenação igual a cinco adotando uma geometria quadrada planar, assim como no composto **4.2**. Mas, levando-se em conta a interação que o par de elétrons livre do átomo de Pb²⁺ realiza com o átomo de nitrogênio de uma molécula de dipiridina do grupamento adjacente, pode-se considerar uma geometria octaédrica.

Em todos os compostos da série o ligante difenilfosfinato atua como ponte entre os centros metálicos adjacentes. Cálculos das distâncias de ligação do fragmento O–P–O, revelam estas praticamente equivalentes, logo, considera-se uma delocalização da carga negativa com a ressonância dos elétrons pi da dupla ligação do ânion difenilfosfinato, quando este se coordena na forma de ponte entre os centros metálicos nos compostos desta série.

⁸¹ Shiver, D. F.; Atkins, P. W. Química Inorgânica, 3ª Edição, Editora Bookman, Porto Alegre, RS – Brasil, **2003**.

A análise do empacotamento para estes compostos mostra as fenilas empacotadas juntas, apesar de parecer favorável não se observa interações do tipo forças de van der Waals entre elas. No composto **4.3**, o empacotamento levou a formação de colunas ao longo do eixo cristalográfico *a*. A Figura 4.40 mostra a forma de empacotamento de todos os compostos desta série.

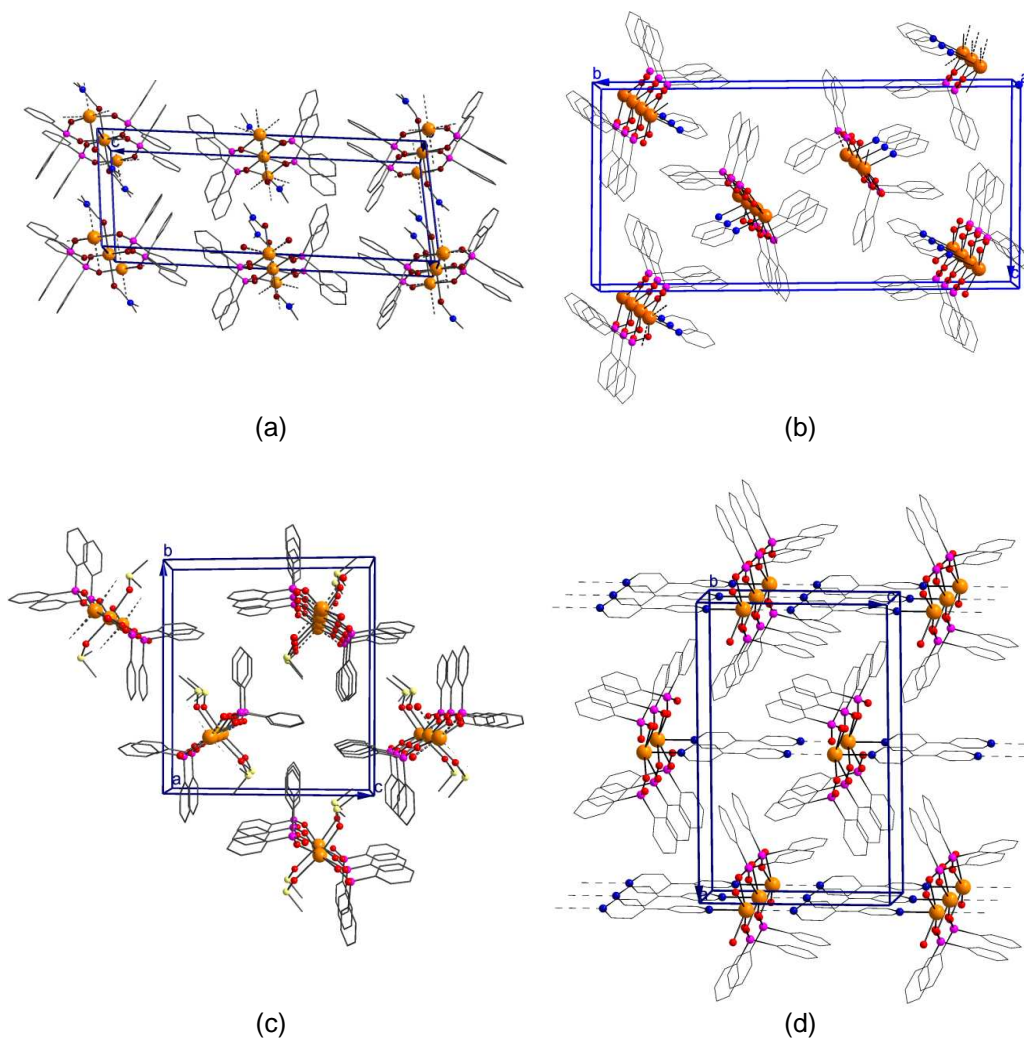
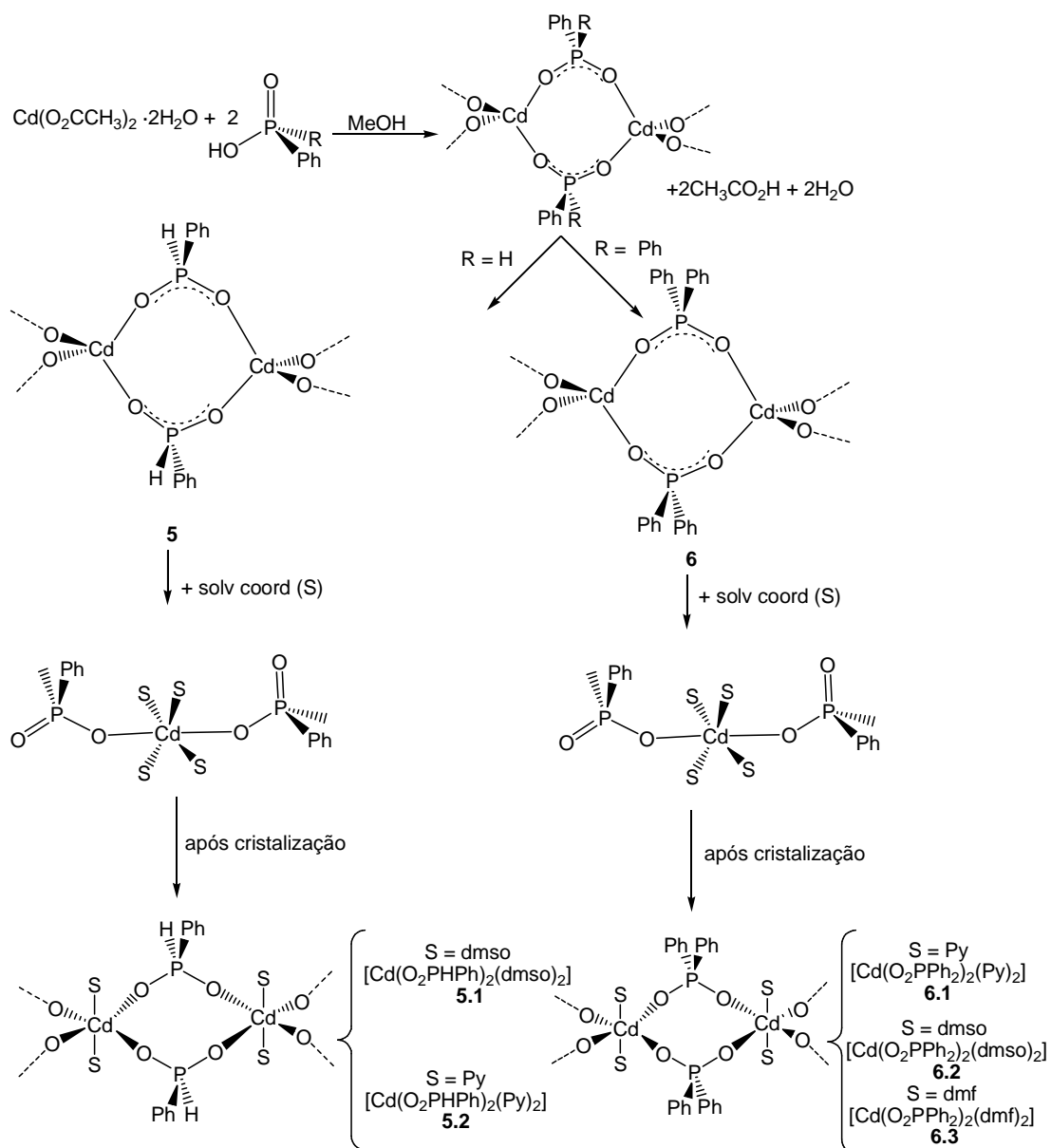


Figura 4.40. Tipos de empacotamento adotados pelos compostos da série dos fosfinatos de chumbo(II): (a) $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ (**4.1**), (b) $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ (**4.2**), (c) $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (**4.3**) e (d) $\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})$ (**4.4**).

4.5. Fosfinatos de Cádmiu(II)

Neste item serão relatados a síntese, caracterização e fatores estruturais de seis novos polímeros de coordenação de fosfinatos de Cd^{2+} derivados do ácido fenilfosfínico e do ácido difenilfosfínico. São eles: $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ (**5.1**) e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ (**5.2**) tendo em comum o ânion fenilfosfinato e as estruturas $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ (**6**), $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ (**6.1**), $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ (**6.2**) e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ (**6.3**) tendo em comum o ânion difenilfosfinato. O Esquema 4.7 demonstra de forma simplificada as etapas de síntese para estes compostos.



Esquema 4.7. Rota sintética para a obtenção dos compostos do tipo fosfinatos de cádmio(II).

4.5.1 Determinação da estrutura cristalina dos compostos

$[Cd(O_2PPh)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (5.1), $[Cd(O_2PPh)_2(C_5H_5N)_2]$ (5.2),
 $[Cd(O_2PPh_2)_2]_n$ (6), $[Cd(O_2PPh_2)_2(C_5H_5N)_2]_n$ (6.1),
 $[Cd(O_2PPh_2)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (6.2) e $[Cd(O_2PPh_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]$
(6.3) do tipo fosfinatos de cádmio

Na descrição da simetria de um cristal, a cela unitária e suas medidas são fundamentais. O grupo espacial indica quais elementos de simetria estão presentes na cela unitária e onde eles estão. Todos os cristais podem ser descritos em termos de seus grupos espaciais. Constatou-se que a grande maioria dos compostos poliméricos de cádmio(II) caracterizados para este trabalho apresenta o mesmo grupo espacial $P21/c$, tendo como exceção apenas o composto $[Cd(O_2PPh_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]$ (6.3) o qual apresenta grupo espacial $P2_1/n$. Ambos serão discutidos detalhadamente conforme dados da *International Tables for Crystallography*.⁸⁰

O composto $[Cd(O_2PPh_2)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]$ (6.3) cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (Nº 14).⁷⁴ Este grupo espacial é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue $2/m$ e possui quatro unidades assimétricas (Z') na cela unitária. Para a solução das estruturas foi escolhido o grupo espacial $P2_1/n$ e não $P2_1/c$, porque o valor do ângulo monoclinico β torna-se mais próximo de 90° no primeiro caso, com isso minimiza os fatores que levam a erros experimentais e também pelo fato de que o grupo espacial $P2_1/n$ possui uma maior simetria.

Já os demais compostos $[Cd(O_2PPh)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (5.1), $[Cd(O_2PPh)_2(C_5H_5N)_2]_n$ (5.2), $[Cd(O_2PPh_2)_2]_n$ (6), $[Cd(O_2PPh_2)_2(C_5H_5N)_2]_n$ (6.1) e $[Cd(O_2PPh_2)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (6.2) cristalizam no sistema monoclinico pertinente ao grupo espacial $P21/c$ (Nº 14).⁷⁴ Este grupo espacial apresenta simetria de Laue $2/m$ e apresenta quatro unidades assimétricas (Z') em cada cela unitária.

O tipo de Bravais Primitivo P para todos os compostos desta série foi deduzido a partir da inexistência de uma sistemática na condição de reflexão, quando analisada a classe integral (hkl). A Tabela 4.27 mostra as condições de reflexão observadas para as classes: integral (hkl), zonal

($h0l$) e serial ($0k0$), vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos 2_1 e n .

Tabela 4.27. Condições de reflexão para o grupo espacial monoclinico $P2_1/n$

Classe	Reflexão	Condição de Reflexão	Informação Obtida
Integral	hkl	-	Tipo de Bravais – P
Zonal	h0l	$h + l = 2n + 1$	Oper. de Simetria – n
serial	0k0	$k = 2n + 1$	Oper. de Simetria - 2_1

4.5.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos

$[Cd(O_2PPh)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (5.1), $[Cd(O_2PPh)_2(C_5H_5N)_2]$ (5.2),
 $[Cd(O_2PPh)_2]_n$ (6), $[Cd(O_2PPh)_2(C_5H_5N)_2]_n$ (6.1),
 $[Cd(O_2PPh)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (6.2) e $[Cd(O_2PPh)_2(OCHN(CH_3)_2)_2]$
 (6.3)

Na Figura 4.41 está mostrada uma projeção ORTEP da parte assimétrica do composto $[Cd(O_2PPh)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ (5.1) com a simbologia respectiva dos átomos. A parte assimétrica do composto 5.1 é constituída por meia fórmula mínima e a outra metade é gerada através da operação de simetria $2-x, 1-y, -z$ proveniente da localização do átomo de Cd1 sobre um centro de inversão.

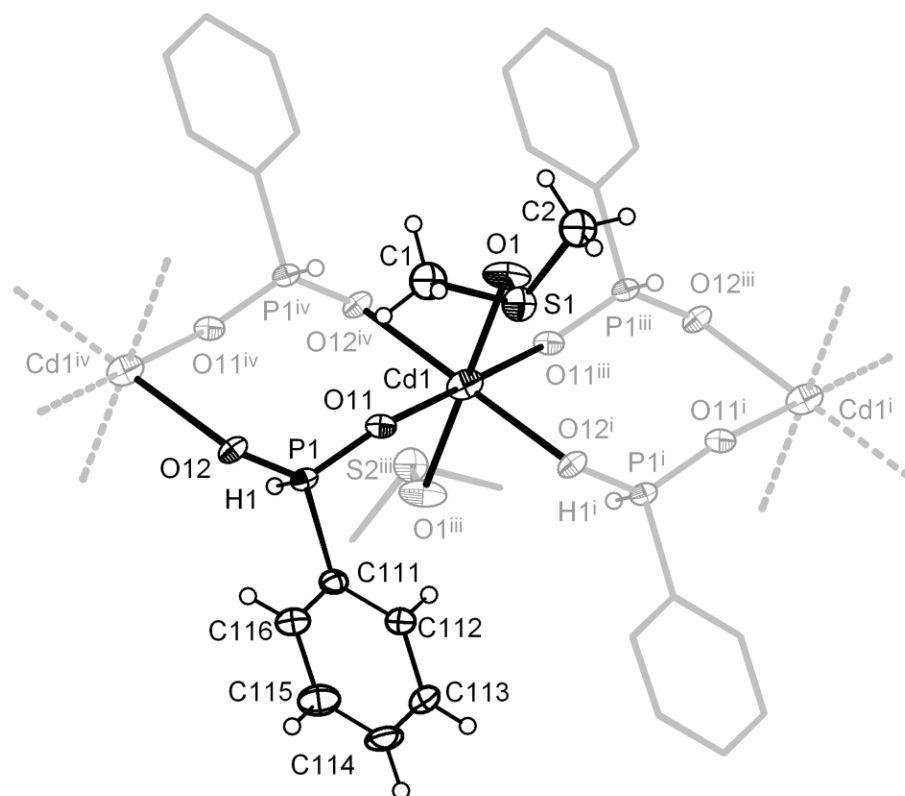


Figura 4.41. Projeção na forma de elipsóides termais para o composto $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPH})_2(\text{dmsO})_2$ (**5.1**).

Operadores de simetria: $ix+1, y, z$; $iix-1, y, z$; $iii2-x, 1-y, -z$; $iv1-x, 1-y, -z$.

A cela monoclinica do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (**5.1**) inclui duas fórmulas mínimas do tipo $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ e a disposição espacial do preenchimento da cela unitária de $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ **5.1** está ilustrada na Figura 4.42, mostrada segundo o plano cristalográfico ac . O composto **5.1** apresenta-se como um polímero de coordenação unidimensional, cuja cadeia polimérica se estende paralelamente ao eixo cristalográfico a , através de operações do tipo translado por uma unidade $(x+1, y, z)$ e $(x-1, y, z)$ ao longo do eixo, conforme a Figura 4.43. Neste composto, os ligantes fenilfosfinatos atuam como pontes assimétricas unindo as unidades $\text{Cd}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2$.

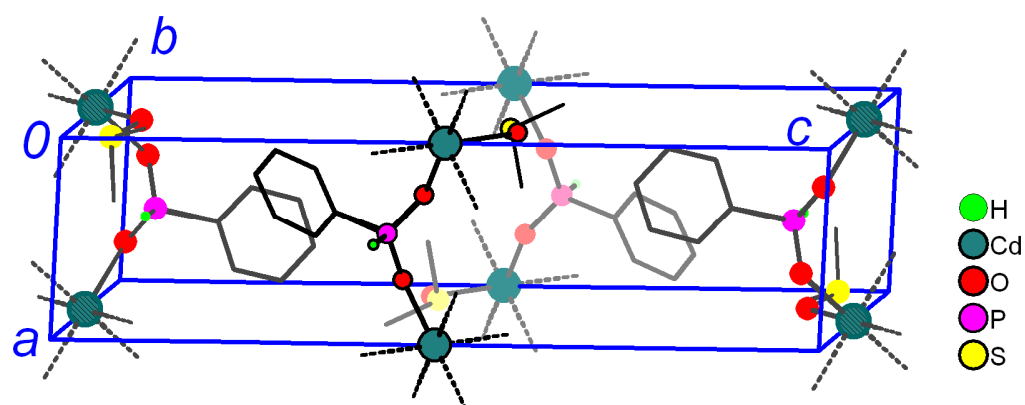


Figura 4.42. Projção do contúdo de cela para o composto **5.1** na direção cristalográfica [0 1 0].

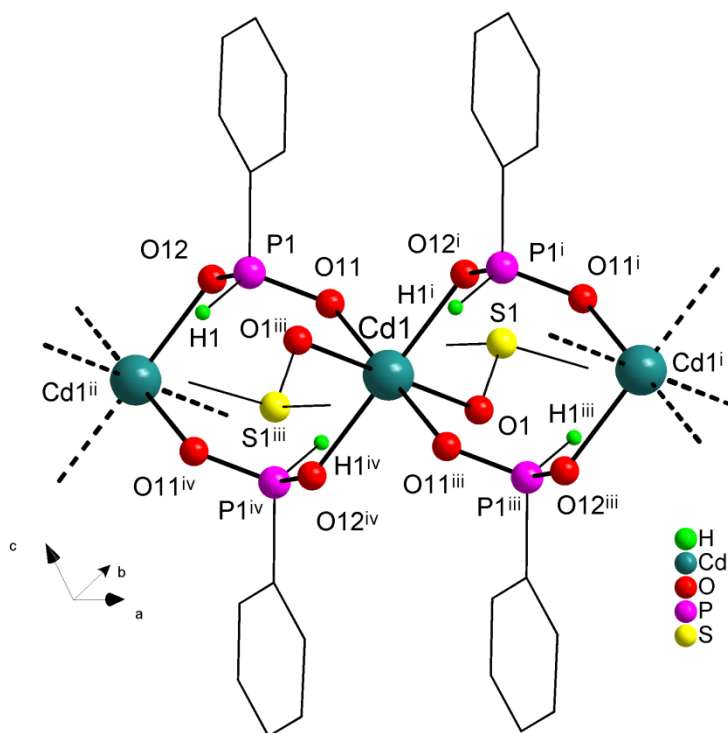


Figura 4.43. Estrutura do composto policatenado $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPH})_2(\text{dmsO})_2$ (**5.1**).

Operadores de simetria: $i^i x+1, y, z$; $ii^i x-1, y, z$; $iii^i 2-x, 1-y, -z$; $iv^i 1-x, 1-y, -z$.

Em $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPH})_2(\text{dmsO})_2$ **5.1** os comprimentos das ligações Cd–O situam-se entre 2,262(3) a 2,297(3) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias, buscadas no estudo anterior C. S. D, em compostos com centro metálico Cd^{2+} com um número de coordenação igual a seis que é de 2,2848(6) Å.⁸² Os dados completos foram mostrados

⁸² Programa ConQuest 1.6, CSD. (Versão 5.26); Allen, 2002.

no histograma 3.1, no capítulo 3. Percebe-se também que as distâncias Cd–O para o composto **5.1** são praticamente equivalentes à soma dos raios covalentes (2,21 Å).⁷⁶ Já a distância Cd...Cd fica em torno de 5,7791(3) Å, ou seja, bem maior que a soma dos raios covalentes para o metal (2,96 Å)⁷⁶, comprovando a não existência de interações do tipo metal–metal neste composto ao longo do eixo *a*.

Na análise das distâncias de ligação P–O, P1–O12 = 1,512(3) Å e P1–O11 = 1,507(3) Å, consideram-se estas equivalentes pois sua diferença possui um valor que está dentro do erro experimental, sendo assim, pode se dizer que a carga do ligante aniônico fenilfosfinato encontra-se deslocalizada e em ressonância com a ligação dupla, fato este que favorece o modo de coordenação em ponte deste tipo de ligante. A Tabela 4.28 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **5.1**.

Tabela 4.28. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação, selecionadas para o composto Cd(O₂PPhH)₂(dmsO)₂ **5.1**

Cd(O ₂ PPhH) ₂ (dmsO) ₂ 5.1			
Cd1–O(11)	2,262(3)	Cd(1)–Cd(1) ⁱ	5,7791(3)
Cd1–O(12) ⁱ	2,297(3)	P(1)–O(11)	1,507(3)
Cd1–O1	2,336(3)	P(1)–O(12)	1,512(3)
Cd1–O1 ⁱⁱⁱ	2,336(3)	P(1)–H(1)	1,41
Cd1–O11 ⁱⁱⁱ	2,262(3)		
Cd ¹ –O12 ^{iv}	2,297(3)		
O(11) ⁱⁱⁱ –Cd(1)–O(11)	180,00(13)	O(12) ⁱ –Cd(1)–O(1)	90,35(13)
O(11)–Cd(1)–O(12) ^{iv}	87,79(11)	O(11)–Cd(1)–O(1) ⁱⁱⁱ	92,19(12)
O(11)–Cd1–O(12) ⁱ	92,21(11)	O(12) ⁱ –Cd(1)–O(12) ^{iv}	180,00(3)
O(11)–Cd(1)–O(1)	87,81(12)		

Operador de simetria:ⁱ1+x, y, z; ⁱⁱⁱ2-x, 1-y, -z; ^{iv}1-x, 1-y, -z

Em relação à geometria de coordenação do centro metálico Cd²⁺, o composto **5.1** adota uma geometria do tipo octaédrica, com os átomos de oxigênio da ligação com a molécula de dimetilsulfóxido ocupando as posições apicais e os átomos de oxigênio dos ligantes fenilfosfinatos ocupando as posições equatoriais. Através da análise dos ângulos de ligação ao redor de centro metálico conclui-se que a geometria é muito próxima a um octaedro perfeito, com o menor ângulo O12ⁱ–Cd–O1 = 90,35(13)° e o maior O12ⁱ–Cd–O12^{iv} = 180,00(3)°, (Figura 4.44).

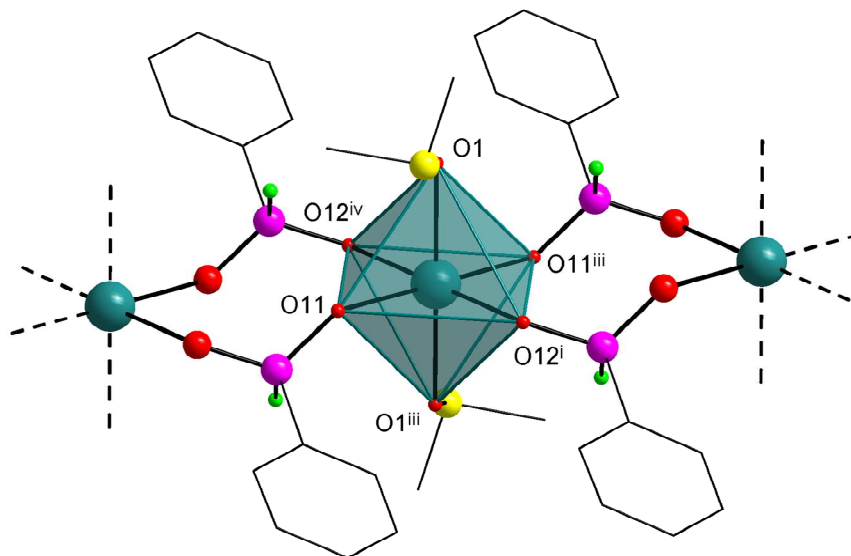


Figura 4.44. Poliedro de coordenação do composto $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPh})_2(\text{dmsO})_2$ (**5.1**).

Operadores de simetria: $^i x+1, y, z$; $^{ii} x-1, y, z$; $^{iii} 2-x, 1-y, -z$; $^{iv} 1-x, 1-y, -z$.

O composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**5.2**) apresenta sua fórmula mínima formada por dois ânions fenilfosfinatos coordenados a partir dos átomos de oxigênio e duas moléculas de piridina coordenadas a partir de seus átomos de nitrogênio a um íon do tipo Cd^{2+} .

A unidade assimetria do composto **5.2** é formada por duas fórmulas mínima e meia conforme a representação em elipsóides termais da Figura 4.45. Tendo um centro de inversão como único operador de simetria capaz de operá-la para a geração do composto polimérico.

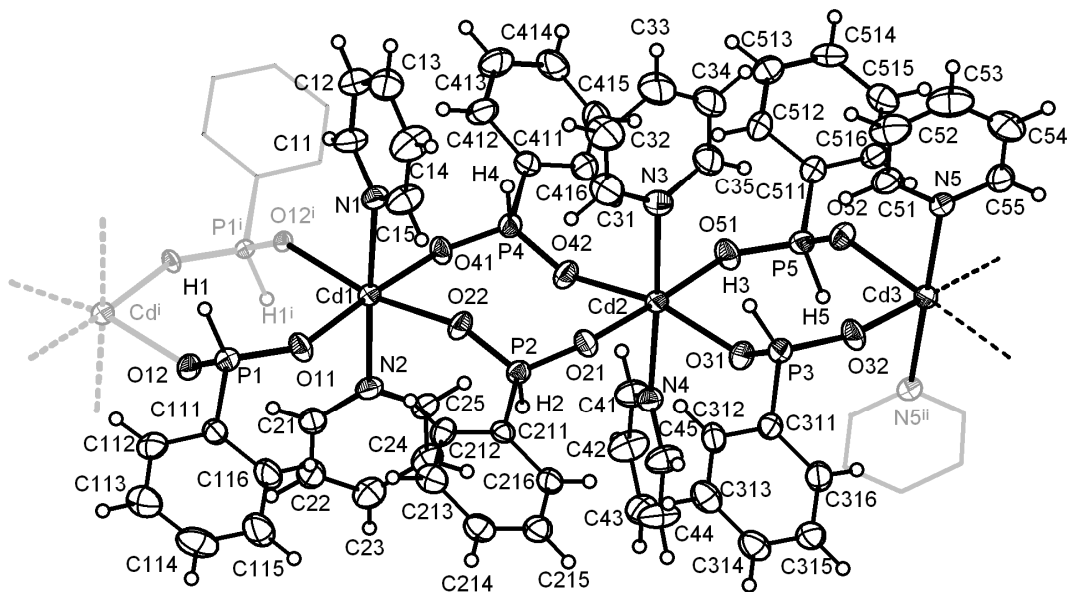


Figura 4.45. Projeção na forma de elipsóides termais da unidade assimétrica do composto $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPH})_2(\text{py})_2$ (**5.2**).

Operadores de simetria: ⁱ: 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ: -x, 1-y, 1-z.

Em $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **5.2** o conteúdo de cela do composto é formado por dez fórmulas mínimas, sendo que a unidade assimétrica da cela unitária corresponde a duas fórmulas mínimas e meias, logo, teremos quatro unidades assimétricas no conteúdo de cela do composto **5.2**, como mostra a Figura 4.46.

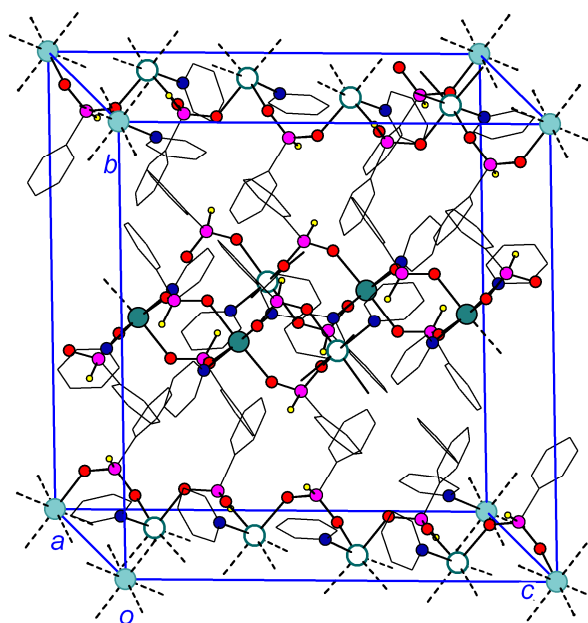


Figura 4.46. Projeção do conteúdo de célula para o composto **5.2** na direção cristalográfica [1 0 0].

A estrutura do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{Py})_2]_n$ **5.2** é muito similar a $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ **5.1**, ou seja, um polímero de coordenação unidimensional que se estende paralelo ao plano cristalográfico *ac*. A geração do composto polimérico a partir de sua unidade assimétrica se dá através da presença de dois centros de inversão: o primeiro localizado na metade da distância $\text{Cd1}-\text{Cd1}^i$ operando com o código $^i(1-x, 1-y, 1-z)$ e o segundo, na outra extremidade do polímero, contendo o átomo de Cd3 , operando com o código $^{ii}(-x, 1-y, 1-z)$, conforme Figura 4.47.

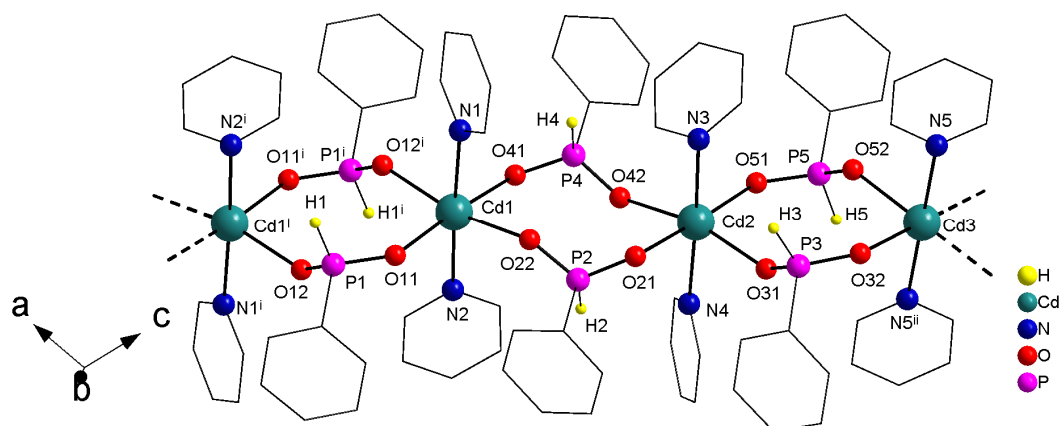


Figura 4.47. Estrutura do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{Py})_2]_n$ (**5.2**).

Operadores de simetria: $^i1-x, 1-y, 1-z$; $^{ii}-x, 1-y, 1-z$.

Novamente, os ligantes fenilfosfinatos atuam como pontes assimétricas duplas agora entre as unidades $\text{Cd}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$. A conformação dos ligantes fenilfosfinatos difere ao longo da cadeia em relação à posição do átomo de hidrogênio ligado ao átomo de fósforo, ou seja, este adota a posição anti ao longo da cadeia enquanto as fenilas mantêm aproximadamente a mesma posição, conforme ilustrado na Figura 4.47. Outro aspecto relevante em relação ao composto polimérico **5.2** é a presença de três átomos de cádmio cristalograficamente independentes (Cd1, Cd2 e Cd3), mas com a mesma geometria de coordenação, ou seja, um octaedro levemente distorcido.

A Tabela 4.29 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação para o composto **5.2**. Em **5.2** os comprimentos das ligações Cd–O situam-se entre 2,266(3) Å a 2,297(3) Å, ou seja, próximas ao valor da soma dos raios covalentes de cádmio e oxigênio que é de 2,21 Å.⁷⁶ As distâncias Cd–N também se encontram próximas à soma dos raios covalentes de cádmio e nitrogênio, isto é, 2,23 Å.⁷⁶ A distância Cd...Cd é de 5,413(4) Å não caracterizando porém interação do tipo metal–metal para este composto.

Quando analisadas as distâncias de ligação entre os átomos de P–O, verifica-se que nos átomos P1 P2 P3 P4 e P5 elas são equivalentes, pois suas diferenças não são maiores que três vezes o desvio padrão, sendo P1–O11 = 1,495(3) Å e P1–O12 = 1,500(4) Å; P2–O21 = 1,498(3) Å e P2–O22 = 1,499(4) Å; P3–O31 = 1,499(4) Å e P3–O32 = 1,503(3) Å; P4–O41 = 1,496(3) Å e P4–O42 = 1,493(3) Å; P5–O51 = 1,512(4) e P5–O52 = 1,493(4) Å. Caracterizando assim a delocalização da carga do ânion fenilfosfinato e ressonância da ligação dupla.

Tabela 4.29. Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o composto policatenado $\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{Py})_2$ **5.2.**

Cd1-O11	2,266(3)	P(1)-O(11)	1,495(3)
Cd1-O12 ⁱ	2,286(3)	P(1)-O(12)	1,500(4)
Cd1-O22	2,293(3)	P(1)-H(1)	1,3520
Cd1-O41	2,286(3)	P(2)-O(21)	1,498(3)
Cd1-N1	2,364(2)	P(2)-O(22)	1,499(4)
Cd1-N2	2,359(2)	P(2)-H(2)	1,3013
Cd2-O(51)	2,266(3)	P(3)-O(31)	1,499(4)
Cd2-O(21)	2,281(3)	P(3)-O(32)	1,503(3)
Cd2-O42	2,295(3)	P(3)-H(3)	1,3682
Cd2-N(3)	2,370(2)	P(4)-O(42)	1,493(3)
Cd2-N(4)	2,379(2)	P(4)-O(41)	1,496(3)
Cd3-O(32)	2,283(3)	P(4)-H(4)	1,3870
Cd(3)-O(52)	2,297(3)	P(5)-O(52)	1,493(4)
Cd(3)-N(5)	2,3513(19)	P(5)-O(51)	1,512(4)
		P(5)-H(5)	1,3907
O(11)-Cd(1)-O(41)	175,25(13)	O(11)-Cd(1)-N(1)	93,15(11)
O(11)-Cd(1)-O(12) ⁱ	92,95(12)	O(41)-Cd(1)-N(1)	91,33(10)
O(41)-Cd(1)-O(12) ⁱ	89,07(12)	O(22)-Cd(1)-N(1)	83,21(10)
O(11)-Cd(1)-O(22)	90,18(12)	N(2)-Cd(1)-N(1)	175,86(10)
O(41)-Cd(1)-O(22)	88,78(12)	O(31)-Cd(2)-O(51)	91,53(13)
O(12) ⁱ -Cd(1)-O(22)	167,19(13)	O(31)-Cd(2)-O(21)	88,89(13)
O(11)-Cd(1)-N(2)	90,99(11)	O(22)-Cd(1)-N(2)	96,64(10)
O(41)-Cd(1)-N(2)	84,53(10)		

Operador de simetria: $1-x, 1-y, -z$.

Em relação à geometria de coordenação todos os átomos de cádmio cristalograficamente diferentes adotam a mesma geometria, octaédrica levemente distorcida com o átomo de cádmio ocupando o centro de um octaedro e os átomos de nitrogênio da ligação com as moléculas de piridina ocupando os ápices e os átomos de oxigênio dos ligantes fenilfosfinatos a base do octaedro. Na análise dos ângulos das ligações onde se esperava a linearidade do ângulo formado pelas ligações N2-Cd1-N1 obteve-se um valor de $175,86(10)^\circ$ e onde se esperam ângulos de 90° os valores apresentam-se na faixa de $83,21(10)^\circ$ a $96,64(10)^\circ$ comprovando a distorção da geometria em relação a um octaedro perfeito conforme ilustrado na Figura 4.48.

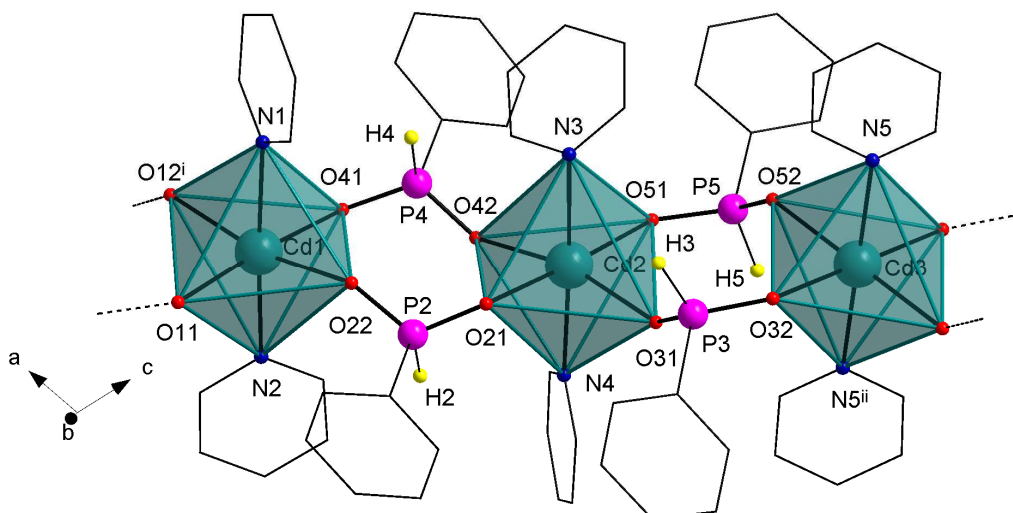


Figura 4.48. Poliedro de coordenação do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPH})_2(\text{Py})_2]_n$ (**5.2**).

Operadores de simetria: $^i1-x, 1-y, 1-z$; $^{ii}-x, 1-y, 1-z$.

A Figura 4.49 representa a unidade assimétrica do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ **6**, com os átomos na forma de elipsóides térmicos (contorno), gerando uma parte do composto polimérico (elipsóides sem contorno) através de centros de inversão representados pelos operadores $^i(-x, 1-y, -z)$ e $^{ii}(1-x, 1-y, 1-z)$, situados na metade das distâncias entre dois átomos metálicos de Cd^{2+} ao longo da cadeia polimérica. A fórmula mínima do composto **6** é formada por dois ligantes do tipo difenilfosfinatos coordenados a um centro metálico do tipo Cd^{2+} , representada por $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]$. Sendo que, a unidade assimétrica da cela unitária corresponde a uma fórmula mínima.

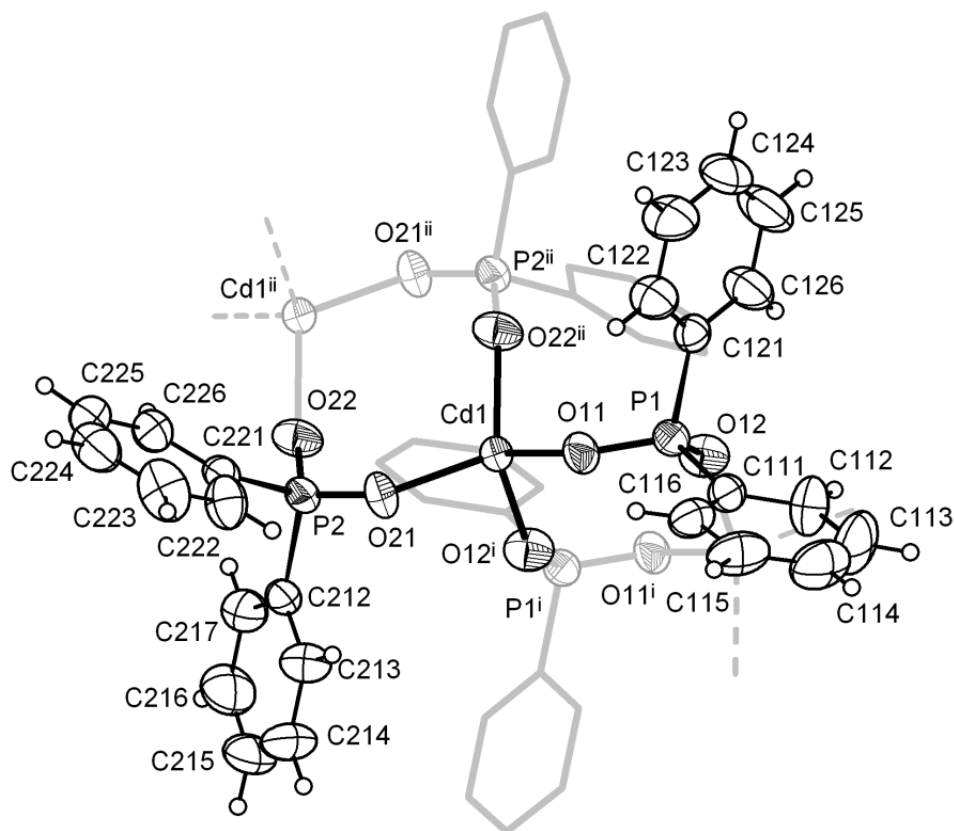


Figura 4.49. Projeção da estrutura cristalina do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ (**6**). Elipsóides termais com probabilidade de 50%.

Operadores de simetria: $^i(-x, 1-y, -z)$; $^{ii}(1-x, 1-y, -z)$.

Em $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ **6**, a célula unitária é formada por quatro fórmulas mínimas, como pode-se observar na Figura 4.50. A unidade assimétrica da célula unitária corresponde a uma fórmula mínima do composto **6** que, através dos operadores de simetria contidos na cela monoclinica $\text{P2}_1/\text{c}$ irão gerar todo o conteúdo de cela.

A estrutura do composto **6** é formada por duas moléculas do ligante difenilfosfinato, onde cada ânion do ligante coordena-se a dois centros metálicos Cd^{2+} via seus átomos de oxigênio. Estas ligações formam pontes duplas do tipo $\text{Cd}-\text{O11}-\text{P1}-\text{O12}-\text{Cd}^i$ entre os átomos metálicos, gerando a cadeia polimérica. As pontes formam anéis de oito membros, envolvendo os átomos $\text{Cd}-\text{O11}-\text{P1}-\text{O12}-\text{Cd}^i-\text{O11}^i-\text{P1}^i-\text{O12}^i$ e no centro destes anéis localizam-se centros de inversão que operam segundo o código $^i(-x, 1-y, -z)$ e $^{ii}(1-x, 1-y, -z)$ ao longo do eixo cristalográfico a , como mostra a Figura 4.51(a).

A Tabela 4.30 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação para o composto **6**. No composto formado, o centro metálico de cádmio(II) possui geometria tetraédrica de coordenação, como podemos observar na Figura 4.51(b), formado por quatro átomos de oxigênio O11, O12ⁱ, O21, O22ⁱⁱ, provenientes dos ligantes difenilfosfinatos. O tetraedro de coordenação distorcido apresenta como menor ângulo de ligação O21–Cd1–O12ⁱ = 101,81(9)° e o maior ângulo O22ⁱⁱ–Cd1–O12ⁱ = 118,88(9)°.

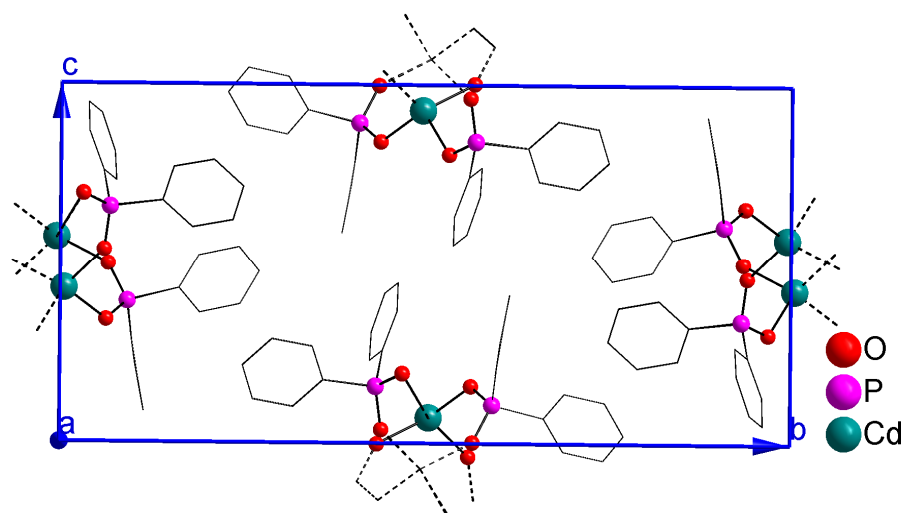


Figura 4.50. Projeção do conteúdo de célula para o composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ (**6**).

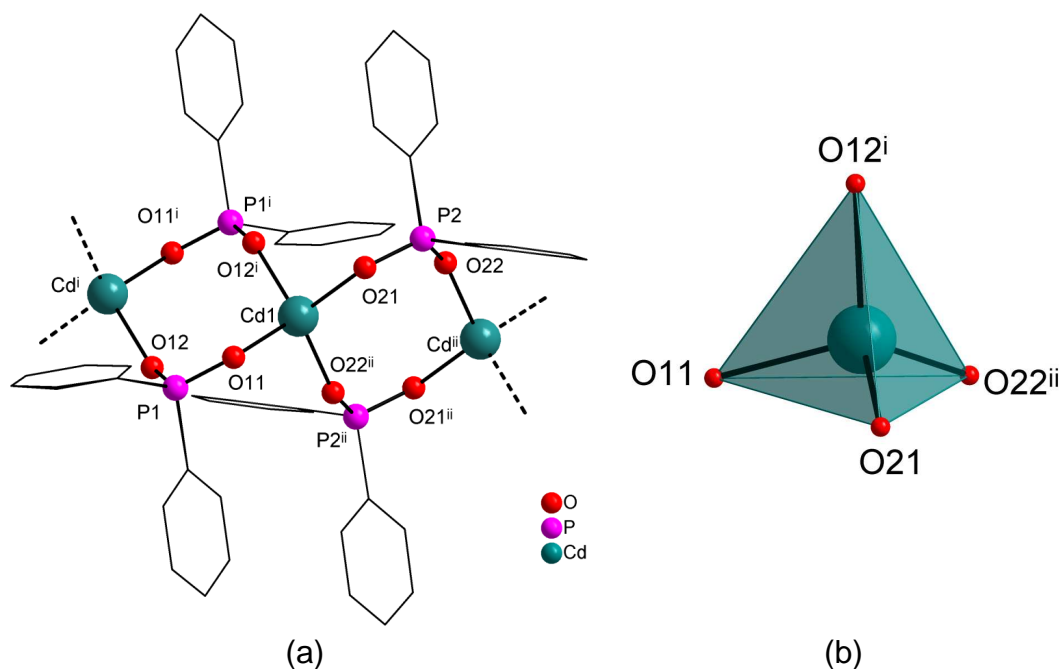


Figura 4.51. Em (a) estrutura do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ (**6**) e em (b) geometria de coordenação para o centro metálico em **6**.

Operadores de simetria: $i-x, 1-y, -z$; $ii1-x, 1-y, -z$.

As distâncias entre os átomos de Cd–O encontradas são 2,141(2) Å e 2,146(2) Å. Estas estão dentro do esperado quando comparadas com a média das distâncias encontradas em compostos com centro metálico de Cd^{2+} com geometria similar que é de 2,1861(13) Å.⁶⁵ Os dados completos foram mostrados anteriormente no Histograma 3.4. Na análise das distâncias de ligação P–O que são P1–O11 = 1,516(2) Å e P1–O12 = 1,511(2) Å; P2–O21 = 1,509(2) Å e P2–O22 = 1,507(2) Å, consideramos estas equivalentes pela pequena diferença entre elas, sendo assim pode se dizer que a carga encontra-se delocalizada e em ressonância com a ligação dupla.

Tabela 4.30. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionada para o composto **6**.

Cd(1)–O(22) ⁱⁱ	2,141(2)	Cd(1)–Cd(1) ⁱ	4,3967(3)
Cd(1)–O(21)	2,141(2)	P(1)–O(12)	1,511(2)
Cd(1)–O(11)	2,146(2)	P(1)–O(11)	1,516(2)
Cd(1)–O(12) ⁱ	2,146(2)	P(2)–O(22)	1,507(2)
		P(2)–O(21)	1,509(2)
O(22) ⁱⁱ –Cd(1)–O(21)	115,24(9)	O(21)–Cd(1)–O(12) ⁱ	101,81(9)
O(22) ⁱⁱ –Cd(1)–O(11)	103,81(8)	O(11)–Cd(1)–O(12) ⁱ	108,72(8)
O(21)–Cd(1)–O(11)	108,03(9)	O(12)–P(1)–O(11)	116,55(13)
O(22) ⁱⁱ –Cd(1)–O(12) ⁱ	118,88(9)	O(22)–P(2)–O(21)	116,56(13)

Operadores de simetria: ⁱ-x, 1-y, -z, ⁱⁱ1-x, 1-y, -z

A Figura 4.52 mostra a projeção na forma de elipsóides térmicos da parte assimétrica do composto $[\text{Cd}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **6.1** com a respectiva simbologia dos principais átomos. Nela, o centro metálico Cd(II) está situado sobre um centro de inversão que, através da operação de simetria $-x, 1-y, 1-z$, gera a fórmula mínima do composto **6.1** a qual é constituída por um centro metálico de cádmio coordenado a dois ligantes do tipo difenilfosfinato e duas moléculas de piridina.

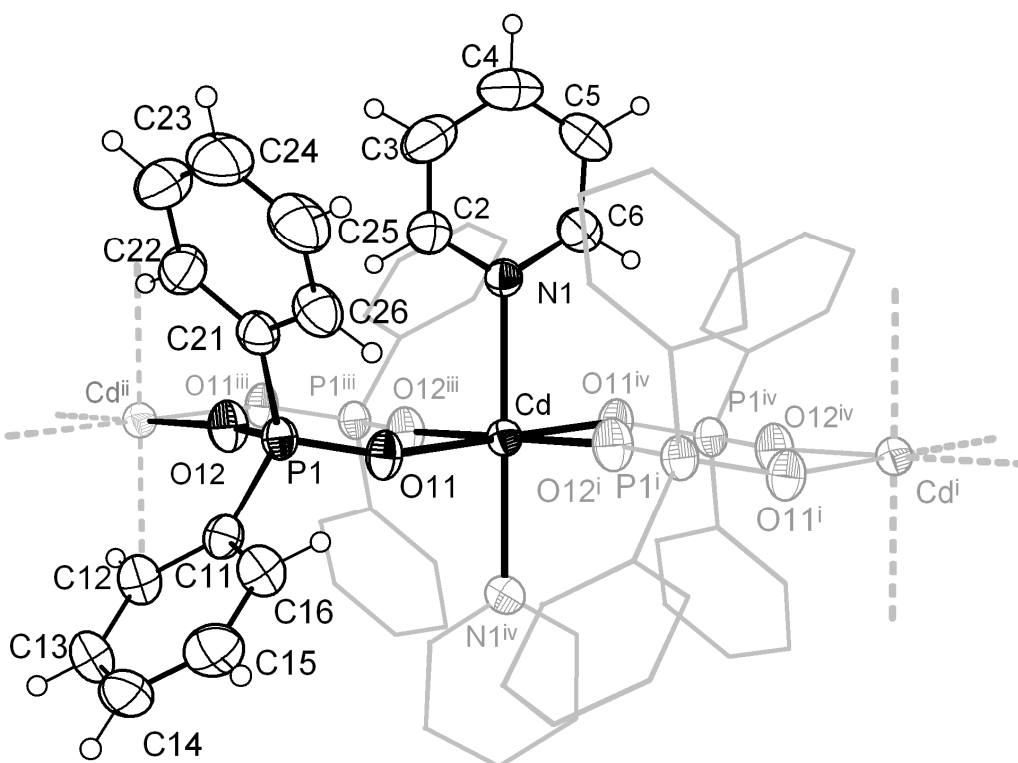


Figura 4.52. Projeção da estrutura cristalina do composto $\text{catena-}[\text{Cd}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ (**6.1**). Elipsóides termais com probabilidade de 50%.

Operadores de simetria: $^i x-1, y, z$; $^{ii} x+1, y, z$; $^{iii} 1-x, 1-y, 1-z$; $^{iv} -x, 1-y, 1-z$.

A cela unitária do composto é constituída por duas fórmulas mínimas, ou seja, quatro unidades assimétricas (Z') as quais através dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial $P2_1/c$ irão reproduzir todo o conteúdo de cela (Figura 4.53).

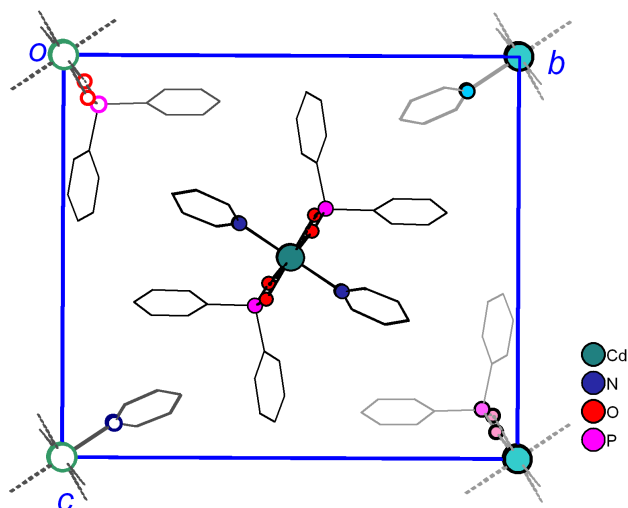


Figura 4.53. Projeção da cela unitária para o composto catena-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] (6.1) na direção do eixo cristalográfico *a*.

No estado sólido, o composto **6.1** forma um polímero de coordenação unidimensional que se estende ao longo do eixo cristalográfico *a*, através de operações de simetria do tipo translado por uma unidade, representadas pelos códigos ⁱ(*x*-1, *y*, *z*) e ⁱⁱ(*x*+1, *y*, *z*) conforme a Figura 4.54. Os ligantes do tipo difenilfosfinatos formam pontes duplas entre dois centros metálicos de Cd²⁺, caracterizando uma delocalização de carga ao longo das pontes assimétricas na estrutura do polímero. Verifica-se, na metade das distâncias entre dois centros metálicos de Cd²⁺ a presença de um centro de inversão operando com o código ⁱⁱⁱ(1-*x*, 1-*y*, 1-*z*) também contribuindo na reprodução da cadeia polimérica a partir de sua unidade assimétrica.

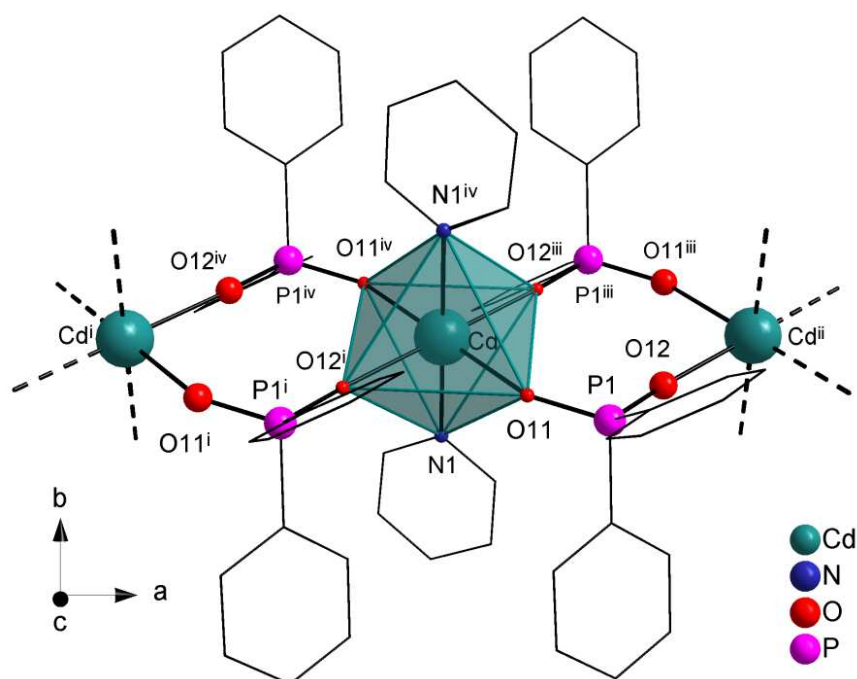


Figura 4.54. Estrutura do poli-catena-[Cd(O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂]_n (**6.1**).

Operadores de simetria: ⁱx-1, y, z; ⁱⁱx+1, y, z; ⁱⁱⁱ1-x, 1-y, 1-z; ^{iv}-x, 1-y, 1-z.

O centro metálico de Cd²⁺ no composto **6.1** possui geometria octaédrica de coordenação, como podemos observar na Figura 4.54, formado por quatro átomos de oxigênio, O11, O11^{iv}, O12ⁱ, O12ⁱⁱⁱ sendo um oxigênio de cada ligante difenilfosfinato responsável pela formação de pontes duplas no plano equatorial e dois átomos de nitrogênio, N1 e N1^{iv} provenientes de duas moléculas de piridina ocupando as posições axiais, tendo como menor ângulo de ligação O11–Cd–N1^{iv} = 87,55(9)° e o maior ângulo N1–Cd–N1^{iv} = 180°, que é o esperado na geometria de um octaedro levemente distorcido (Tabela 4.31). [Simetria: ^{iv}-x, 1-y, 1-z.]

As distâncias entre Cd–O encontradas são 2,312(2) Å e 2,259(2) Å, e a distância Cd–N é 2,353(3) Å. Estas estão dentro do esperado quando comparadas com as médias das distâncias encontradas em todos os compostos com centro metálico de cádmio(II) que possuem geometria similar que são para Cd–O = 2,2848(6) Å e para Cd–N = 2,3138(6) Å. Os dados completos foram mostrados anteriormente nos Histogramas 3.2 e 3.3 do capítulo de estudo das ligações.

Na análise das distâncias P–O que são P1–O11 = 1,504(2) Å e P1–O12 = 1,486(2) Å, consideram-se equivalentes dentro do erro estatístico experimental, comprovando a delocalização da carga negativa e a ressonância com os elétrons pi (π) da dupla ligação na formação das pontes assimétricas que unem dois centros metálicos adjacentes na cadeia polimérica.

Tabela 4.31. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionada para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$ **6.1**.

Cd–O12 ⁱ	2,259(2)	Cd1–Cd1 ⁱ	5,7260(2)
Cd–O11	2,312(2)	P1–O12	1,486(2)
Cd–N1	2,353(3)	P1–O11	1,504(2)
Cd ⁱⁱ –O12	2,259(2)		
O12 ⁱ –Cd–O12 ⁱⁱⁱ	180,00(12)	O11–Cd–N1 ^{iv}	87,55(9)
O12 ⁱ –Cd–O11	91,31(8)	O11 ^{iv} –Cd–N1 ^{iv}	92,45(9)
O12 ⁱⁱⁱ –Cd–O11	88,69(8)	O12 ⁱ –Cd–N1	88,71(9)
O11–Cd–O11 ^{iv}	180	O12 ⁱⁱⁱ –Cd–N1	91,29(9)
O12 ⁱ –Cd–N1 ^{iv}	91,29(9)	N1 ^{iv} –Cd–N1	180
O12 ⁱⁱⁱ –Cd–N1 ^{iv}	88,71(9)	O12–P1–O11	119,84(13)

Operadores de simetria: ⁱ $x-1, y, z$, ⁱⁱ $x+1, y, z$, ⁱⁱⁱ $1-x, 1-y, 1-z$, ^{iv} $-x, 1-y, 1-z$.

A fórmula elementar mínima do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ **6.2** é formada por dois ânions difenilfosfinatos e duas moléculas de dimetilsulfóxido coordenados ao centro metálico através de seus átomos de oxigênio. Sendo que, duas fórmulas mínimas correspondem à unidade assimétrica do conteúdo de cela para o composto **6.2**, logo oito fórmulas elementares constituirão o conteúdo da cela monoclinica $P2_1/c$ do composto **6.2**, conforme mostra a Figura 4.56.

A Figura 4.55 representa a projeção na forma de elipsóides térmicos da unidade assimétrica com a simbologia dos principais átomos. O alongamento de alguns elipsóides térmicos dos átomos de carbono de algumas fenilas do ligante difenilfosfinato é consequência de uma desordem estática, a qual uma única fenila passa a ocupar mais de uma posição. Detalhe de como este tipo de desordem foi tratado será relatado no capítulo 5 da parte experimental.

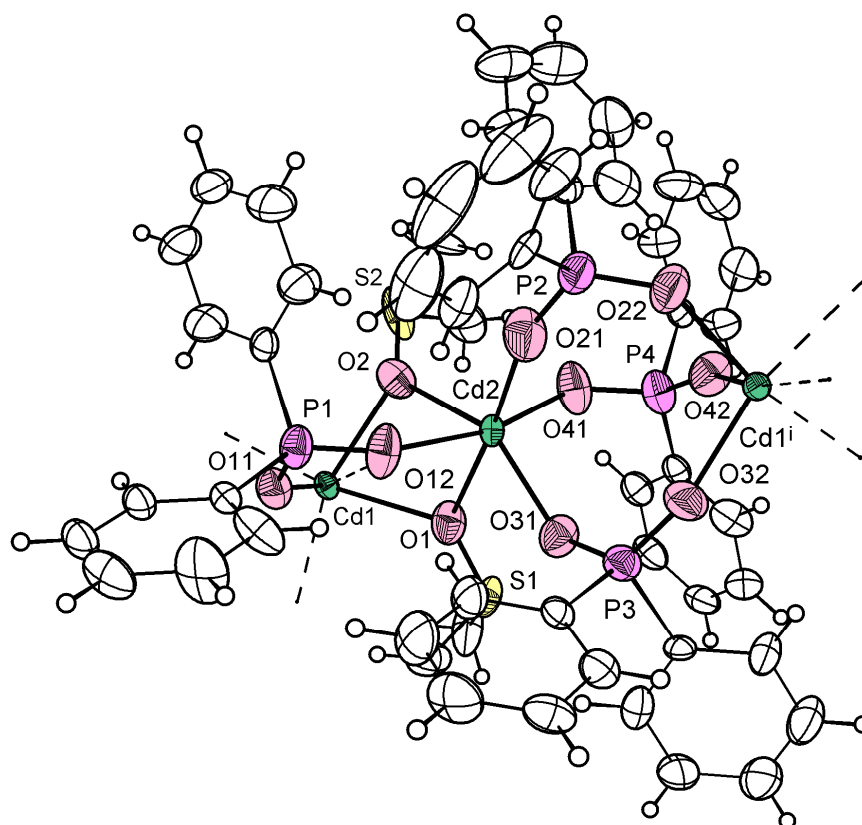


Figura 4.55. Estrutura na forma de elipsóides térmicos da unidade assimétrica do composto catena-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n (**6.2**).

Operador de simetria: $\bar{1}x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$.

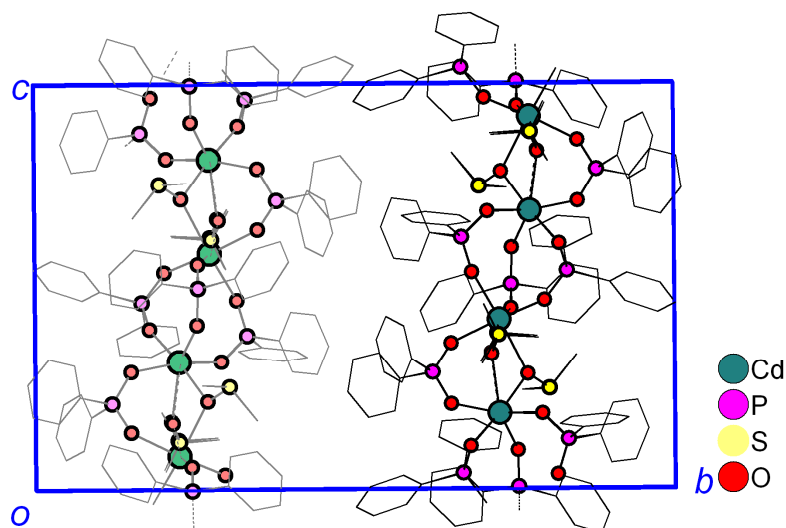


Figura 4.56. Conteúdo de célula para o composto catena-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n (**6.2**).

O composto **6.2** no estado sólido gera um polímero de coordenação unidimensional formando cadeias ao longo do eixo cristalográfico *c*. Os

ligantes difenilfosfinatos coordenam-se formando pontes assimétricas entre os centros metálicos de Cd^{2+} adjacentes, conforme mostrado na Figura 4.57.

Diferente dos demais polímeros desta série, a cadeia polimérica do composto **6.2** consiste de íons Cd^{2+} unidos através da alternância de pontes triplas, ora formadas por três ligantes difenilfosfinatos (P2, P3, P4), ora formadas por duas moléculas de dimetilsulfóxido (S1 e S2) e um ligante difenilfosfinato (P1), conforme mostra a Figura 4.57. É interessante notar que os átomos de oxigênio (O1 e O2) das moléculas de dimetilsulfóxido bifurcam suas ligações fazendo com que o solvente coordenante atue na formação de pontes duplas entre dois centros metálicos adjacentes.

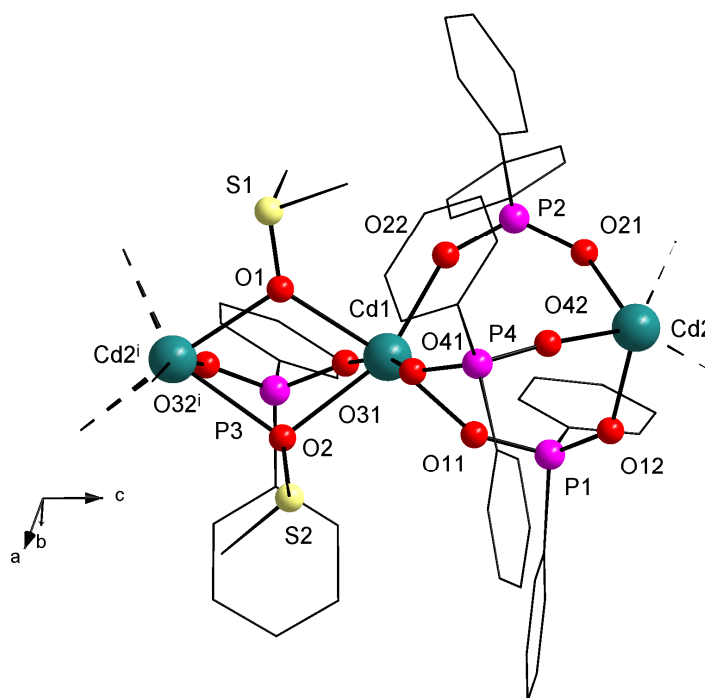


Figura 4.57. Estrutura polimérica para o composto *catena*- $[\text{Cd}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ (**6.2**).

Operadores de simetria: ⁱ $x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$.

Observa-se na Tabela 4.32, que as distâncias de ligação Cd–O encontradas no composto **6.2**, estão na faixa de 2,177(3) Å a 2,518(4) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias encontradas na busca para compostos com centro metálico de cádmio que pos-

suem geometria similar que é de 2,21(3) Å, conforme Histograma 3.1, onde estão dispostas à distribuição das distâncias.

Através da análise da Tabela 4.32 também podemos verificar que as distâncias P1–O11 = 1,483(4) e P1–O12 = 1,507(4); P2–O21 = 1,491(3) Å e P2–O22 = 1,496(4) Å; P3–O1 = 1,500(4) Å e P3–O32 = 1,498(4) Å; P4–O41 = 1,503(4) Å e P4–O42 = 1,477(4) Å, são equivalentes entre si, pois a diferença entre elas é menor que três vezes o desvio padrão, caracterizando a delocalização da carga negativa e ressonância da ligação π (π) quando os ligantes difenilfosfinatos atuam como pontes na formação do composto **6.2**.

No composto polimérico, os dois átomos de cádmio cristalograficamente independentes (Cd1 e Cd2) assumem a mesma geometria de coordenação, um octaedro distorcido, conforme mostra a Figura 4.58. Nota-se também que os octaedros são unidos através de uma ponte tripla formada por três ligantes difenilfosfinatos, duas pontes através dos átomos de oxigênio ligados em posições equatoriais, Cd1–O41–P4–O42–Cd2 e Cd1–O11–P1–O12–Cd2, e uma ponte formada a partir de átomos coordenados em posições axiais, Cd1–O22–P2–O21–Cd2. Em relação aos ângulos de ligação para o composto **6.2**, observa-se um desvio acentuado em relação aos ângulos de um octaedro perfeito. No que diz respeito aos ângulos axial–metal–axial, estes assumem valores de O2–Cd1–O22 = 157,66(12)° e O2ⁱ–Cd2–O21 = 149,95(13)°. Enquanto que os quatro ângulos equatoriais para cada átomo de cádmio cristalograficamente independente assumem valores entre 87,99(12)° a 90,37(15)° para o centro metálico Cd1 e valores entre 86,42(14)° a 91,23(13)° para o centro metálico de Cd2.

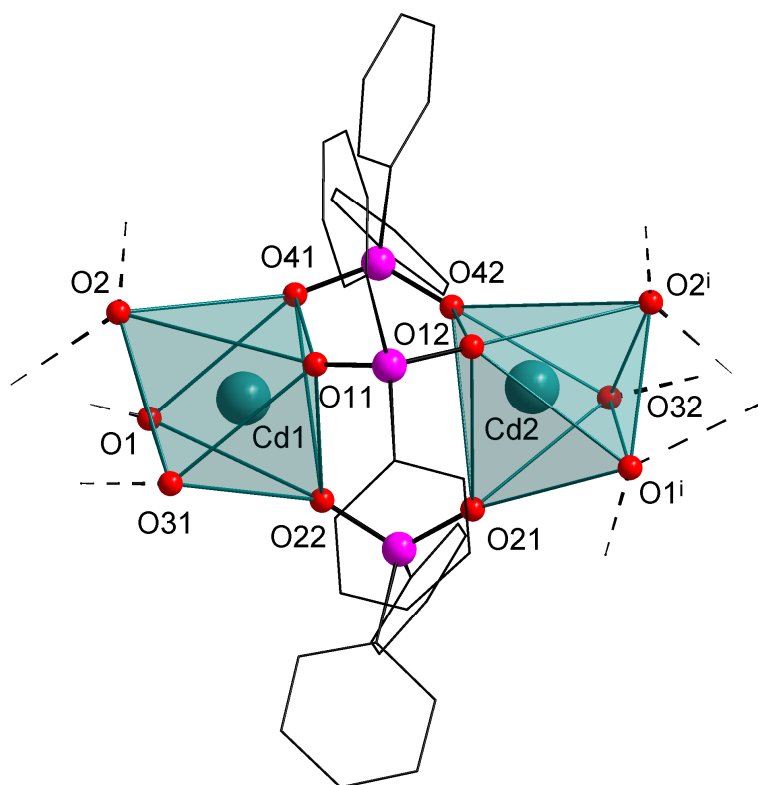


Figura 4.58. Geometria de coordenação para os dois átomos de cádmio cristalograficamente independentes no composto **6.2**.

Operadores de simetria: $^i x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; $^{ii} x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$.

Tabela 4.32. Principais comprimentos de ligação (Å) e ângulos de ligação (°) para o composto **6.2**.

Cd1–O41	2,187(3)	P1–O11	1,483(4)
Cd1–O31	2,215(3)	P1–O12	1,507(4)
Cd1–O22	2,221(4)	P2–O21	1,491(3)
Cd1–O11	2,226(3)	P2–O22	1,496(4)
Cd1–O1	2,448(3)	P3–O31	1,500(4)
Cd1–O2	2,495(4)	P3–O32 ⁱⁱ	1,498(4)
Cd2–O12	2,177(3)	P4–O41	1,503(4)
Cd2–O32	2,194(3)	P4–O42	1,477(4)
Cd2–O42	2,224(4)		
Cd2–O21	2,231(3)		
Cd2–O1 ⁱ	2,441(3)		
Cd2–O2 ⁱ	2,518(4)		
O41–Cd1–O31	167,10(14)	O12–Cd2–O32	165,20(13)
O41–Cd1–O22	101,22(13)	O12–Cd2–O42	90,72(15)
O31–Cd1–O22	91,56(13)	O32–Cd2–O42	86,42(14)
O41–Cd1–O11	90,37(13)	O12–Cd2–O21	99,90(13)
O31–Cd1–O11	89,42(12)	O32–Cd2–O21	94,90(12)
O22–Cd1–O11	98,66(13)	O42–Cd2–O21	101,74(14)
O41–Cd1–O1	87,99(12)	O12–Cd2–O1 ⁱ	91,23(13)
O31–Cd1–O1	90,14(12)	O32–Cd2–O1 ⁱ	90,56(13)
O22–Cd1–O1	90,65(12)	O42–Cd2–O1 ⁱ	175,10(13)
O11–Cd1–O1	170,69(13)	O21–Cd2–O1 ⁱ	82,34(12)
O41–Cd1–O2	85,45(13)	O12–Cd2–O2 ⁱ	85,00(12)
O31–Cd1–O2	82,01(12)	O32–Cd2–O2 ⁱ	82,08(11)
O22–Cd1–O2	157,66(12)	O42–Cd2–O2 ⁱ	107,86(13)
O11–Cd1–O2	102,62(13)	O21–Cd2–O2 ⁱ	149,95(13)
O1–Cd1–O2	68,11(12)	O1 ⁱ –Cd2–O2 ⁱ	67,85(11)
Operador de simetria: ⁱ $x, \frac{1}{2}-y, z+\frac{1}{2}$; ⁱⁱ $x, \frac{1}{2}-y, z-\frac{1}{2}$.			

Para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2]$ **6.3**, a fórmula elementar mínima é formada por dois ânions difenilfosfinatos e duas moléculas de dimetilformamida coordenadas a partir dos átomos de oxigênio ao íon Cd^{2+} . Sendo que, a parte assimétrica é formada por uma fórmula mínima, conforme projeção na forma de elipsóides térmicos da Figura 4.59.

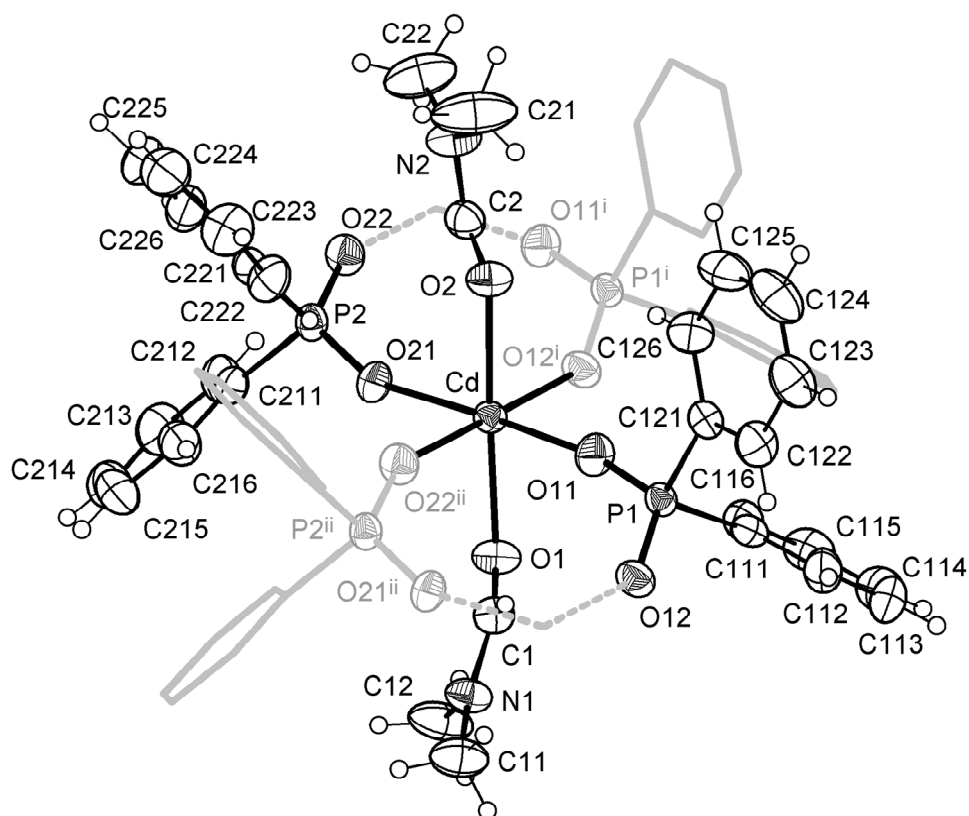


Figura 4.59. Estrutura na forma de elipsóides termais com 50% de probabilidade da parte assimétrica do composto catena-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(dmf)₂] (**6.3**).

Operadores de simetria: ⁱx, y+1, z; ⁱⁱx, y-1, z.

A cela unitária é formada por quatro unidades assimétricas, logo, obtém-se quatro fórmulas mínimas compondo o conteúdo da cela monoclinica para o composto **6.3**, conforme Figura 4.60(a). A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$, conforme ilustra a Figura 4.60(b). Comparando-se o diagrama da Figura 4.60(b) com a projeção do conteúdo de cela do composto **6.3**, mostrada na Figura 4.60(a) é possível encontrar uma relação entre ambas e verificar a presença dos elementos de simetria: eixos rotação-translação (2_1) e centros de inversão localizados no centro da face *ac* e na metade dos segmentos *a* e *c*.

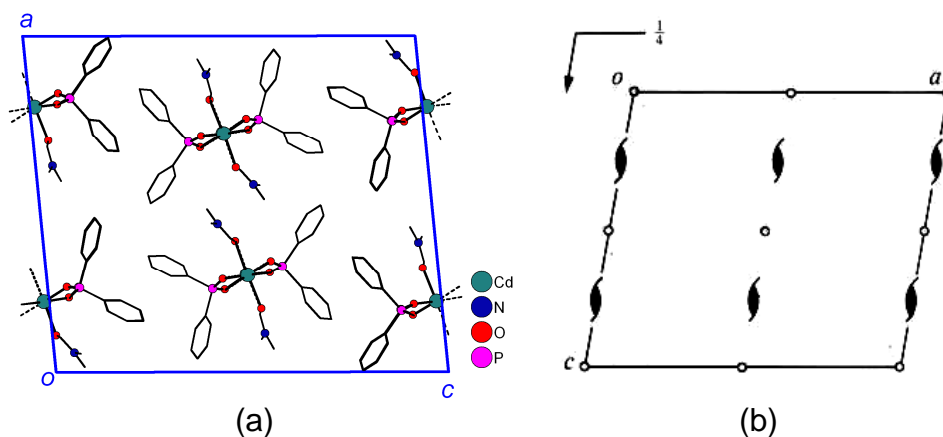


Figura 4.60. (a) Projeção no plano ac da cela unitária de **6.3** e (b) Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$. Direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.⁸⁰

No estado sólido, a estrutura do composto **6.3** gera um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção paralela ao eixo cristalográfica b , devido às pontes assimétricas formadas pelos ligantes difenilfosfinatos entre as unidades do tipo $[\text{Cd}\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, conforme Figura 4.61. Tem-se como única operação de simetria responsável pela expansão da cadeia polimérica, translados por uma unidade ao longo do eixo b , representados pelos operadores $^i(x, 1+y, z)$ e $^{ii}(x, -1+y, z)$. A Tabela 4.33 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação para o composto *catena*- $[\text{Cd}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dmf})_2]$ **6.3**.

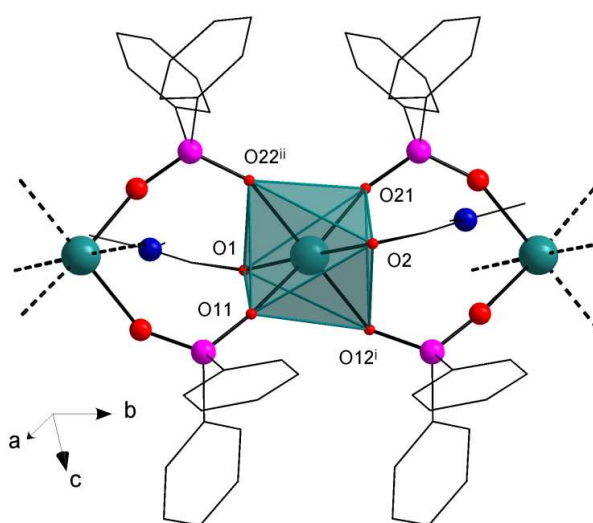


Figura 4.61. Estrutura policatenada do composto *catena*- $[\text{Cd}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dmf})_2]$ **6.3**. Operadores de simetria: $^i x, y+1, z$; $^{ii} x, y-1, z$.

O centro metálico de Cd^{2+} tem geometria octaédrica de coordenação como podemos observar na Figura 4.61, formada por quatro átomos de oxigênio O11, O12ⁱ, O21 e O22ⁱⁱ de quatro diferentes ânions difenilfosfinatos e dois átomos de oxigênio O1 e O2 em posições *trans* no plano equatorial, provenientes de duas moléculas de dimetilformamida. Os ângulos no centro de coordenação octaédrico estão dentro do padrão quando comparados à figura geométrica de um octaedro onde se espera ângulos de 90° correspondentes aos ângulos de ligação no plano equatorial, estes assumem valores entre 83,88(10)° a 94,98(10)° e o ângulo de ligação axial-metal-axial tem valor de O22ⁱⁱ-Cd-O12ⁱ = 178,17(9)°.

As distâncias de ligação Cd-O encontradas no centro octaédrico na faixa de 2,238(3) Å a 2,324(3) Å, estão dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias encontradas na busca C.S.D. a compostos com centro metálico de cádmio com geometria similar que é 2,21 Å, como mostra o Histograma 3.1 no capítulo 3 do estudo das ligações.

Quando analisamos as distâncias de ligação entre os átomos P-O, verificamos que nos átomos P1 e P2 elas são equivalentes com a delocalização da carga negativa e ressonância dos elétrons pi da dupla ligação, como nos demais compostos da série.

Tabela 4.33. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionada para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{dmf})_2]_n$ (**6.3**).

Cd-O11	2,238(3)	Cd-O22 ⁱⁱ	2,322(3)
Cd-O12 ⁱ	2,268(3)	Cd-Cd ⁱ	5,7245(3)
Cd-O21	2,301(2)	P1-O12	1,503(3)
Cd-O1	2,315(3)	P1-O11	1,487(3)
Cd-O2	2,324(3)	P2-O22	1,498(3)
		P2-O21	1,500(3)
O11-Cd-O12 ⁱ	94,98(10)	O21-Cd-O22 ⁱⁱ	91,24(10)
O11-Cd-O21	175,10(10)	O1-Cd-O22 ⁱⁱ	89,61(10)
O12 ⁱ -Cd-O21	89,90(10)	O11-Cd-O2	89,76(10)
O11-Cd-O1	87,37(10)	O12 ⁱⁱ -Cd-O2	88,46(10)
O12 ⁱ -Cd-O1	91,76(10)	O21-Cd-O2	89,92(10)
O21-Cd-O1	92,94(10)	O1-Cd-O2	177,13(10)
O11-Cd-O22 ⁱⁱ	83,88(10)	O22 ⁱⁱ -Cd-O2	90,11(10)
O12 ⁱ -Cd-O22 ⁱⁱ	178,17(9)		

Operadores de simetria: ⁱx, y+1, z, ⁱⁱx, y-1, z

4.5.3 Espectroscopia no i.v para os compostos [Cd(O₂PHPh)₂]_n (5), [Cd(O₂PHPh)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n (5.1), [Cd(O₂PHPh)₂(C₅H₅N)₂] (5.2), [Cd(O₂PPh₂)₂]_n (6), [Cd(O₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂]_n (6.1), [Cd(O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n (6.2) e [Cd(O₂PPh₂)₂(OCHN(CH₃)₂)₂] (6.3).

Tabela 4.34. Atribuições do espectro de infravermelho dos compostos 1L [HOP(O)PhH], [Cd(O₂PHPh)₂]_n 5, [Cd(O₂PHPh)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n 5.1, [Cd(O₂PHPh)₂(C₅H₅N)₂] 5.2, [HOP(O)Ph₂] 2L, [Cd(O₂PPh₂)₂]_n 6, [Cd(O₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂]_n 6.1, [Cd(O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n 6.2 e [Cd(O₂PPh₂)₂(OCHN(CH₃)₂)₂] 6.3

	1L	5	5.1	5.2	2L	6	6.1	6.2	6.3
v P-H	2406,7F	2322,5F	2347,1m	2320,9m	—	—	—	—	—
v _s O-P-O	1197,5F	1140,5F	1143,4F	1154,0F	1112,0	1129,4m	1130,5F	1127,8F	1130m
v _{as} O-P-O	1312,7f	1179,5F	1152,0F	1179,2F	1139,8	1163,7F	1164F	1137,9F	1164,5F
δ _s O-P-O	463,2F	482m	494,5f	421,3m	472,7	545,3F	545,5m	546,2F	553m
δ _{as} O-P-O	533,8F	552,5F	553,2m	552,2	554,6	567,0F	565,5F	569,5F	565,5F
δ _{in} C-H		3050,5f; 3078,5f	3052,6f	305,5f	3033; 3049,3	3070,3f	3056,5f	3054,6f; 3074,1f	3054,6f
δ _{out} C-H	692,7; 707,6	693,5m; 707m	693,7; 707,7m	705,5; 746,1m	711,4; 712,6	696,9; 722,5m	697,5F; 723,5F	674,8; 702,9m	698,5; 723,5F
vC(Ph)-H	1439,2F	1437,5F	1436,6m	1447,3m	1576,3	1436,6m	1437,5m	1438,3m	1437m
v O-H(água)	—	3427f	3425,0m	366,3m	—	3462,3f		3427,2m	-

4.5.4 Aspectos gerais das estruturas

Na série dos fosfinatos de cádmio, compostos com os dois tipos de ligantes, difenilfosfinato e fenilfosfinato foram sintetizados. O potencial padrão de redução (E°) para a reação $\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$ apresenta um valor de -0,402 volts, ou seja, a redução não é favorável em meio ácido, favorecendo assim a síntese dos fenilfosfinatos de cádmio sem redução do íon Cd^{2+} e oxidação do ácido fenilfosfínico a ácido fenilfosfônico.

O íon Cd^{2+} assume preferencialmente geometria de coordenação octaédrica, em todos os compostos da série com número de coordenação seis. O composto [Cd(O₂PPh₂)₂]_n **6** adota número de coordenação quatro logo, adotando geometria tetraédrica de coordenação.

A partir do composto **6**, foram obtidos os demais compostos da série dos difenilfosfinatos, dissolvendo-se o composto polimérico **6** em solventes coordenantes para formar espécies oligoméricas ou monoméricas. A

evaporação lenta do solvente restabelece a formação do polímero incorporando algumas moléculas do solvente formando compostos poliméricos hexacoordenados, Figura 4.62.

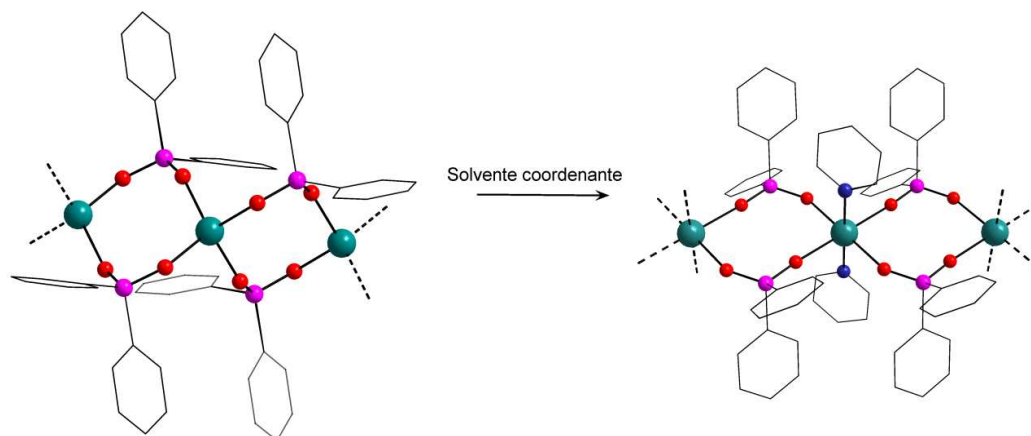


Figura 4.62. Formação dos compostos poliméricos hexacoordenados com a incorporação do solvente na esfera de coordenação do centro metálico.

O empacotamento dos compostos da série dos fosfinatos de Cádmio (II) está representado na Figura 4.63. Percebe-se a tendência dos grupos orgânicos, representados pelos anéis das fenilas dos ligantes fosfinatos e pelas moléculas de piridina quando estas fazem parte da esfera de coordenação do metal, empacotarem juntos. Não se verificou nenhum tipo de interação entre estes grupamentos apesar da forma de empacotamento ser favorável.

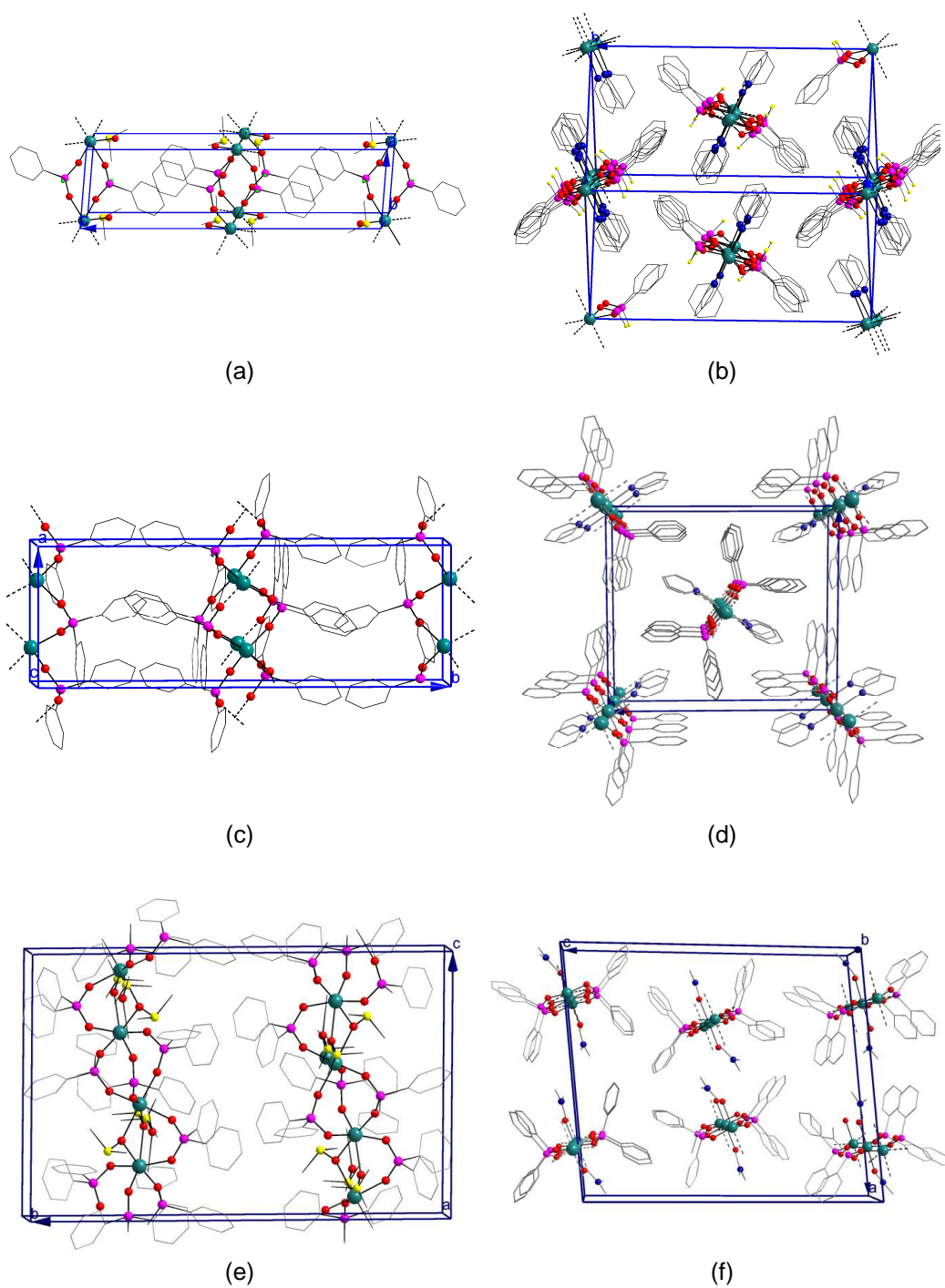


Figura 4.63. Forma de empacotamentos adotada pelos compostos (a) $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2\{\text{OS}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ **5.1**, (b) $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ **5.2**, (c) $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ **6(c)**, (d) $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ **6.1**, (e) $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OS}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ **6.2** e (f) $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ **6.3**.

4.6. Análise TG para os compostos $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{HPPh})_2]_n$ 1, $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 2, catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 3, catena- $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 4, $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2]_n$ 5 e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 6.

Todos os compostos foram submetidos a um aquecimento máximo de 900°C com uma taxa de 10 °C min⁻¹, partindo da temperatura ambiente. Os termogramas referentes de cada composto serão apresentados a seguir.

O estudo termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{HPPh})_2]_n$ (1) demonstra duas perdas significativas de massa. O diagrama de TGA apresenta a primeira perda de massa a 157 °C. A primeira perda de 4,99% está em boa concordância com o valor teórico de 4,95% para uma molécula de água coordenada calculado a partir da fórmula $[\text{Cu}(\text{HPO}_2\text{Ph})_2(\text{H}_2\text{O})]$. Esta alta temperatura de desidratação representa a alta estabilidade térmica do composto, a qual pode ser atribuída a uma forte ligação das moléculas de água com o centro metálico. A segunda perda ocorre a uma temperatura de 225°C e representa 36,96% deve corresponder à perda do grupamento $[\text{PO}_2\text{PhH}_2]$ o qual representa teoricamente 36,65% da massa total, restando a parte residual que através da boa concordância de cálculos deve corresponder a $[\text{Cu}(\text{O}_3\text{PPh})]$ (60,12% observado; 60,38% calculado). O processo é completo com uma perda total de massa de 47,01% sendo este valor muito próximo ao teórico (47,39%) calculado para as perdas acima. O termograma de decomposição está apresentado na Figura 4.64.

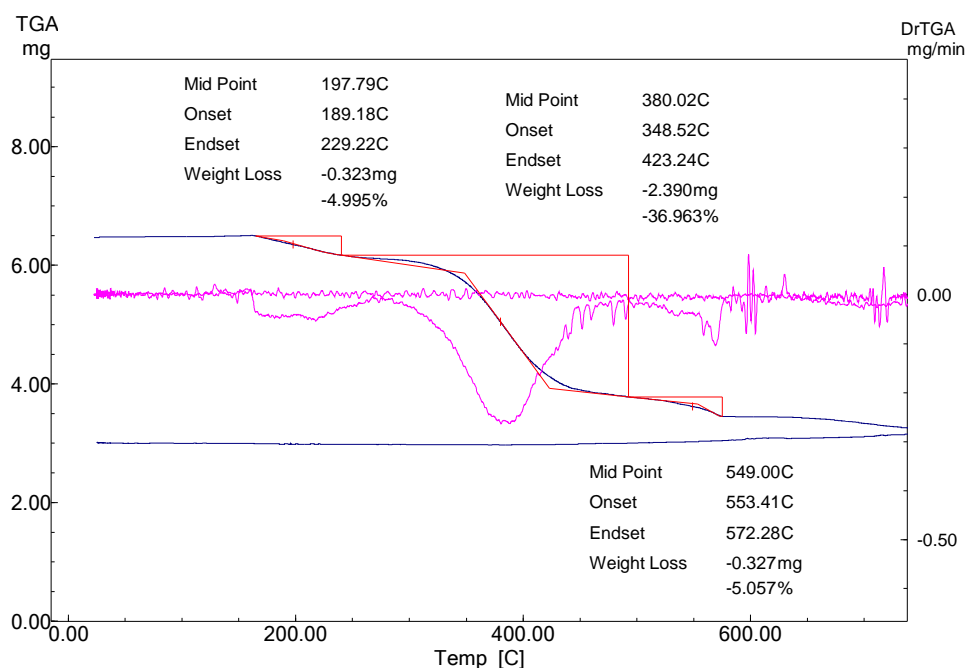


Figura 4.64. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ (**1**)

O estudo termogravimétrico de $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ **2** apresenta uma perda total em massa de 68,98 %, conforme termograma de decomposição apresentado na Figura 4.65. Considerando a presença de uma molécula de água no composto polimérico **2**, os cálculos levam a um composto residual com peso molecular em torno de 160 g mol^{-1} muito próximo ao valor do composto $[\text{Cu}\{\text{O}_3\text{P}(\text{OH})\}]$ (159 g mol^{-1}). As perdas de massa provavelmente referem-se a uma molécula de água, PPh_3 e uma fenila que representam juntas 69,19% em massa, um valor muito coerente com o experimental que foi de 68,98%.

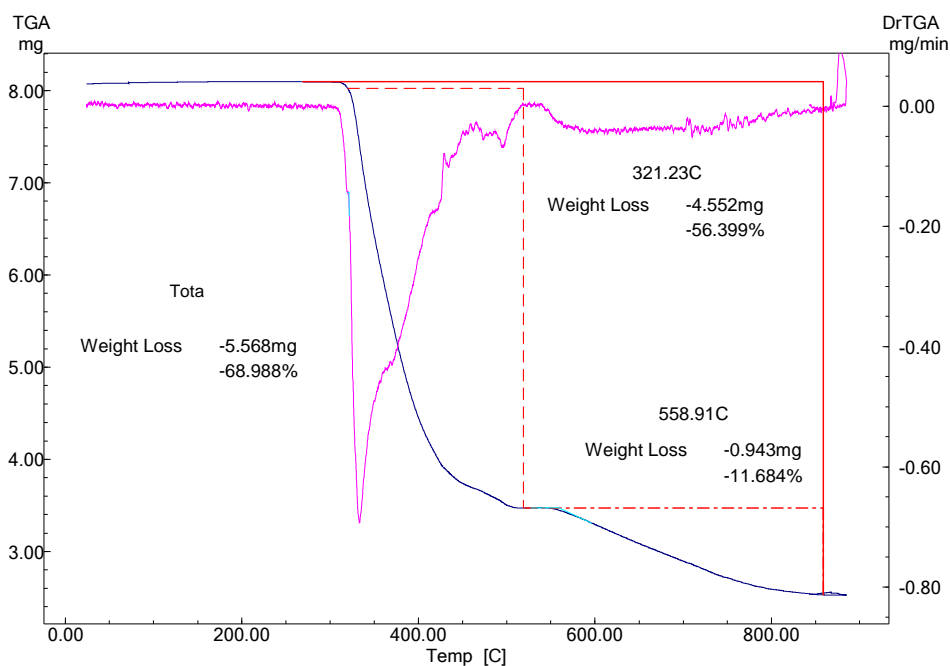


Figura 4.65. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ (2).

Para o composto catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 3 o termograma de decomposição revelou a perda total da parte orgânica representada pelas fenilas e também do centro metálico de mercúrio. Provavelmente houve a formação de algum composto orgânico volátil de mercúrio. Os cálculos da massa residual estão em boa concordância para ser o composto inorgânico H_3PO_4 , cujo valor calculado é de 15,44% e o observado experimentalmente é de 14,13%

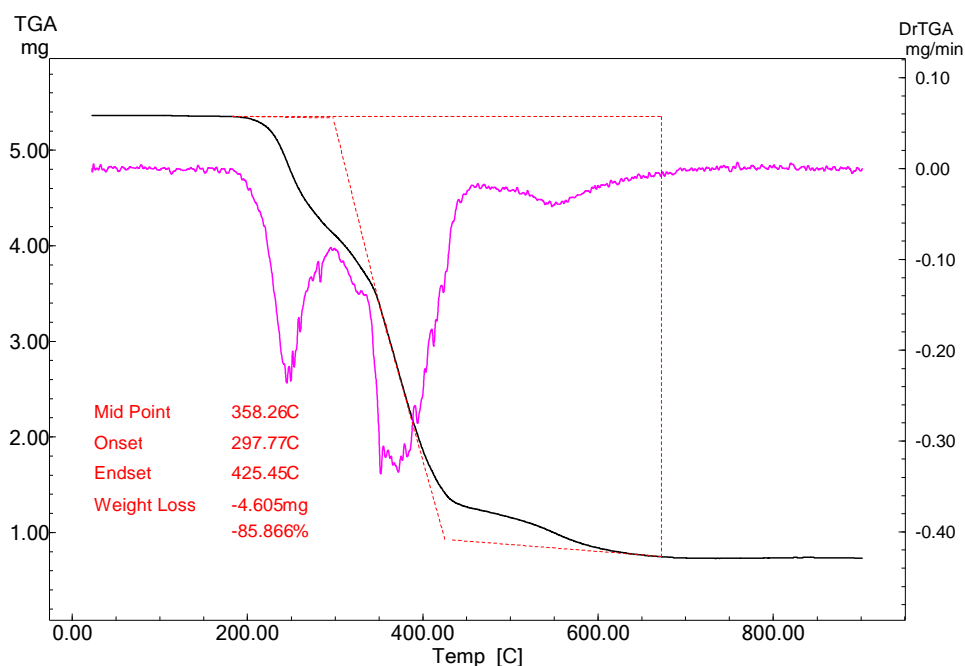


Figura 4.66. Termograma de decomposição para o composto *catena*-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂]_n (3)

Já para o composto *catena*-[Pb(O₂PPh₂)₂]_n **4**, o estudo termogravimétrico não revelou a presença de água na esfera de coordenação do átomo de Pb²⁺. A análise do termograma revelou uma massa residual de 48,31% bastante condizente com a massa do composto [Pb{O₃P(OH)}] que representa 47,58% em massa calculada em relação ao composto *catena*-[Pb(O₂PPh₂)₂]_n **4**. A perda de 51,68% refere-se a um equivalente de PPh₃ e uma fenila, conforme termograma da Figura 4.67.

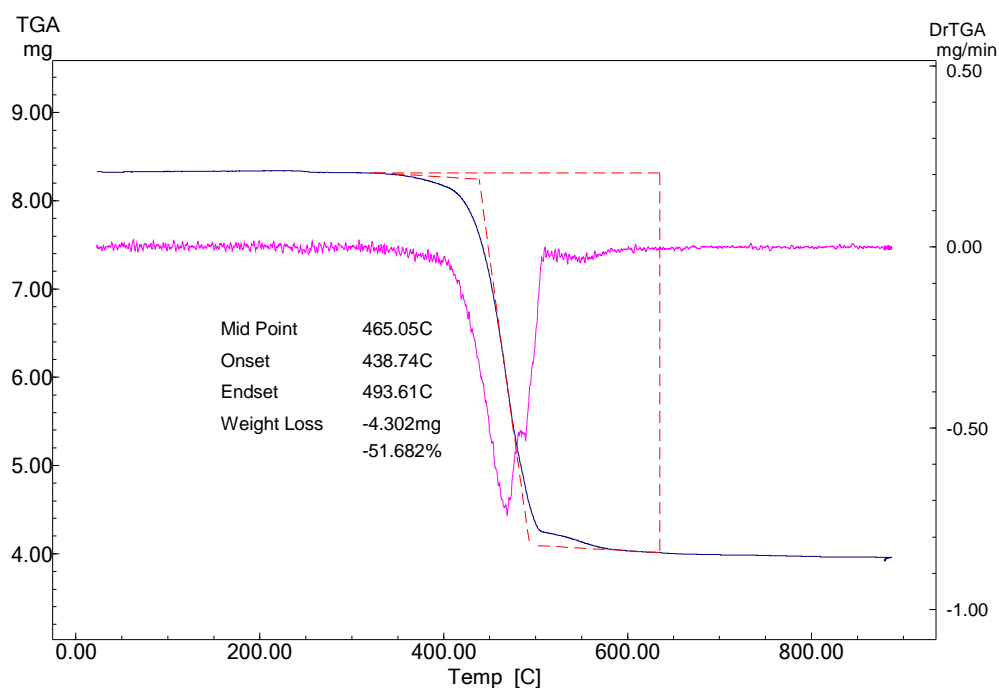


Figura 4.67. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ **4**.

Segundo análise de TGA para o composto 5, este apresenta uma molécula de água coordenada ao centro metálico de cádmio. O produto de decomposição trata-se do $[\text{Cd}(\text{O}_3\text{PPh})]$ revelado através de cálculos da massa residual (observada: 64,29%; calculada: 64,80%) em relação ao composto inicial considerando a presença da molécula de água na esfera de coordenação $[\text{Cd}(\text{HPO}_2\text{Ph})_2(\text{H}_2\text{O})]$, conforme Figura 4.68.

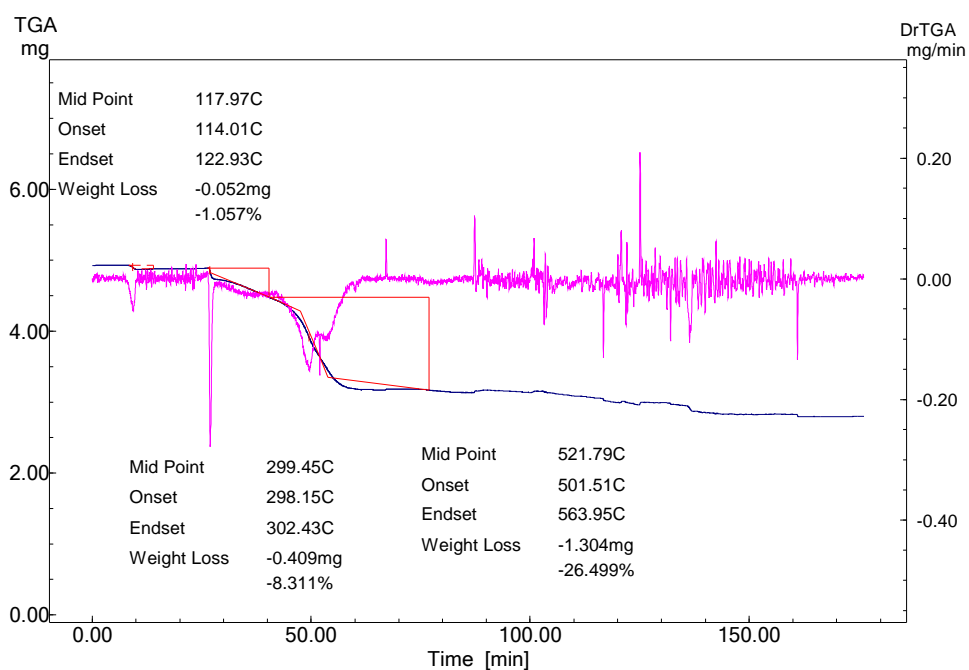


Figura 4.68. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**5**).

As perdas de massa representadas pelo espectro de TGA para o composto **6** levou a dedução da seguinte fórmula $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. As primeiras duas perdas representam a saída das duas moléculas de água, respectivamente. A soma destas duas perdas é de 5,51% em boa concordância com o valor calculado de 6,18%. A terceira perda corresponde a 50,31% representando provavelmente a saída do grupamento OPPh_3 , já que os cálculos para o composto residual levaram a fórmula $[\text{Cd}(\text{PO}_3\text{Ph})]$, com valor calculado de 46,08% e observado de 45,18%.

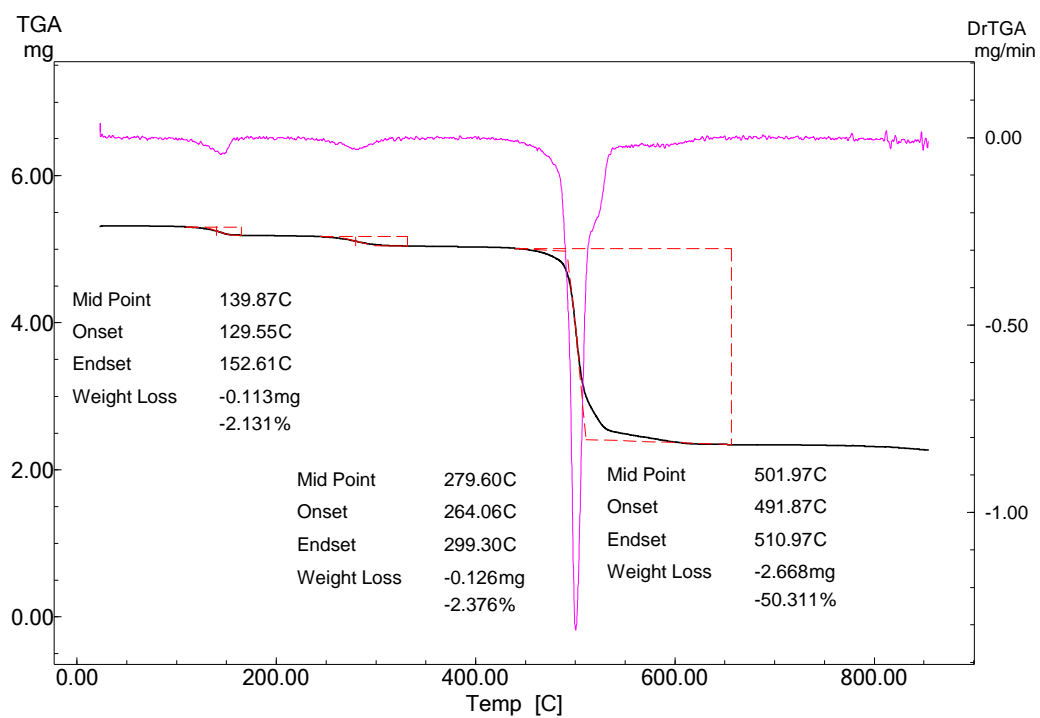


Figura 4.69. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ (**6**).

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiais e Métodos

5.1.1 Difração de raios-X

Para a coleta dos dados de difração de raios-X dos compostos **1.1**, **2.1** e **2.2** foi utilizado um difratômetro automático de quatro círculos CAD-4 (Enraf-Nonius), dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).⁸³ (Instituto de Física de São Carlos – USP – São Carlos).

Para os demais compostos os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal foram obtidos de um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Bruker X8 Kappa APEX-II, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)⁸⁴ do departamento de química da Universidade Federal de Santa Maria.

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos através do programa SHELXS-97. Os refinamentos foram feitos utilizando a técnica da matriz completa/mínimos quadrados baseado no quadrado dos fatores estruturais F^2 , utilizando o pacote de programas SHELXL-97.⁸⁵

Os átomos não hidrogenóides foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.⁸⁵ As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram calculadas com base na geometria completa da molécula, após o refinamento anisotrópico de todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento, em posições calculadas, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não hidrogenóides. As re-

⁸¹ Enraf-Nonius, Cad4 Express Software. Enraf Nonius Inc., Delft, The Netherlands, 1992.

⁸⁴ 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.

⁸⁵ Sheldrick, G. M.; SHELX-97, Programs for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.

apresentações gráficas foram executadas com os programas DIAMOND⁸⁶ e ORTEP3 for Windows.⁸⁷

Verificou-se nas seguintes estruturas catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] **4.3**, catena-[Cd(O₂PhPh)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n **5.1** e catena-[Cd(O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n **6.2** a presença de desordem estática onde certos grupamentos dos referidos compostos ocupam mais de uma posição e precisam de um tratamento prévio. No composto catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] **4.3** e no catena-[Cd(O₂PhPh)₂(OS(CH₃)₂)₂]_n **5.1** este tipo de desordem ocorreu em uma das moléculas de dmsO, representada pelo átomo S1, onde o átomo de enxofre passou a ocupar duas posições com ocupância de 89,7% (S1) e 10,3%(S1A) para o composto **4.3** e ocupância de 76,28%(S1) e 23,72%(S1A) para o composto **5.1**. Já para o composto **6.2** a desordem foi mais problemática, uma delas refere-se à desordem nos anéis das fenilas, onde estes ocupam mais de duas posições relatadas pela rotação da ligação P–C. A primeira desordem estática diz respeito a uma das fenilas ligada ao átomo de P1 a qual ocupa duas posições relatadas pela rotação da ligação P1–C, com ocupância de 54,05% para o anel representado pelos carbonos C121–C126 e, ocupância de 45,95% para o anel C131–C136. A segunda desordem trata-se de um anel ligado ao átomo P2 o qual ocupa três posições relatadas pela rotação da ligação P–C, com ocupância de 25,09% (C221-C226), 37,43% (C231-C236) e 37,63% (C241-C246). A 3^o desordem novamente referente a um anel do ligante difenilfosfinato trata-se do anel ligado ao átomo P3 o qual ocupa duas posições relatadas, com ocupância de 59,97% e 40,03% (C321–C326 e C331–C336). A quarta desordem refere-se aos dois anéis ligados ao átomo P4, onde o primeiro anel ocupa duas posições representadas por C411–C416 e C441–C446, com ocupância de 54,71% e 45,29% respectivamente. O segundo anel ligado ao átomo P4, também ocupa duas posições as quais foram representadas pelo anel C421–C426 e C431–C436, com ocupância de 52,43% e 47,57% respectivamente. A

⁸⁶ Diamond-Visual Crystal Structure Information System, V2. 1C, Crystal Impact, Germany, 2000.

⁸⁷ Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.

última desordem relatada para o composto **6.2** refere-se a uma das moléculas de dmsO, representada pelo átomo S1, coordenada ao centro metálico de Cd(II), mais precisamente em uma das metilas da referida molécula, a qual ocupa duas posições (C5 e C6) com ocupância de 54,05% e 45,95% respectivamente.

Os átomos de carbono de todos os anéis que apresentaram as desordens discutidas anteriormente foram fixados em perfeitos anéis hexagonais, com as distâncias C–C iguais de 1,43 Å, permitindo a rotação e a translação livre ao redor do átomo de carbono ligado ao átomo de fósforo. Os demais compostos discutidos neste trabalho, não apresentaram qualquer tipo de desordem.

A Tabela 5.1 reúne as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1.1**, **2.1** e **2.2**.

Tabela 5.1 Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**1.1**), $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{OH}_2)\{(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_4\}]$ (**2.2**)

Composto	1.1	2.1	2.2
Formula molecular	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_5\text{P}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{CuN}_2\text{O}_5\text{P}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{CuN}_2\text{O}_5\text{P}_2$
Massa molecular	521,91	674,1	632,1
Equipamento	Kappa CCD	Kappa CCD	Kappa CCD
Tamanho do cristal (mm^3)	0,21 x 0,06 x 0,05	0,24 x 0,12 x 0,06	0,69 x 0,32 x 0,28
Cor	azul	azul	azul
Sistema cristalino	$P2_1/c$	$P2_1$	$P2_12_12_1$
Grupo espacial	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômbico
$a/\text{Å}$	23,7323(8)	6,2404(2)	8,9273(5)
$b/\text{Å}$	6,1581(2)	26,8844(10)	15,9604(10)
$c/\text{Å}$	16,7025(6)	9,7918(3)	22,0114(13)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	104,565(2)	100,73(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{Å}^3$	2362,55(2)	1614,02(9)	3136,3(3)
Z	4	2	4
T/K	293(2)	293(2)	293(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,095	0,819	0,838
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	3,43 a 27,41	3,59 a 27,5	1,58 a 28,03
Índices de varredura h, k, l	$-29 \leq h \leq 30$ $-7 \leq k \leq 7$ $-21 \leq l \leq 21$	$-7 \leq h \leq 6$ $-33 \leq k \leq 34$ $-12 \leq l \leq 9$	$-11 \leq h \leq 11$ $-21 \leq k \leq 20$ $-29 \leq l \leq 20$
Refl. Coletadas	20200	13891	19315
Refl. independentes	5267	6504	7169
R_{int}	0,0629	0,0493	0,0426
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	305	403	373
Correção de absorção	Semi-empírica $T_{\text{min}} = 0,8314$ $T_{\text{max}} = 0,9567$	Semi-empírica $T_{\text{min}} = 0,8563$ $T_{\text{max}} = 0,9892$	Multi-Scan $T_{\text{min}} = 0,5955$ $T_{\text{max}} = 0,7992$
F(000)	1076	698	1324
Goodness-of-fit (F^2)	1,001	1,044	0,853
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0439$ $wR_2 = 0,1004$	$R_1 = 0,0396$ $wR_2 = 0,081$	$R_1 = 0,0364$ $wR_2 = 0,0548$
Densidade eletrônica residual (e. Å^{-3})	0,347 e -0,496	0,249 e -0,371	0,468 e -0,277

Tabela 5.2 Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂] (**3**), catena-[Hg(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] (**3.1**) e [Hg(O₂PPh₂)₂(HO₂PPh₂)₂(C₅H₅N)₂] (**3.2**).

Composto	3	3.1	3.2
Formula molecular	C ₂₄ H ₂₀ HgO ₄ P ₂	C ₃₄ H ₃₀ HgN ₂ O ₄ P ₂	C ₅₈ H ₅₂ HgN ₂ O ₈ P ₄
Massa molecular	634,93	793,13	1229,49
Equipamento	Bruker X8	Kappa CCD	Kappa CCD
Tamanho do cristal (mm)	0,025 x 0,04 x 0,24	0,11 x 0,08 x 0,05	0,30 x 0,12 x 0,08
Cor	incolor	incolor	incolor
Sistema cristalino	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Grupo espacial	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
<i>a</i> /Å	8,1122(4)	5,89520(10)	9,4511(3)
<i>b</i> /Å	23,7777(13)	17,0261(4)	12,3528(5)
<i>c</i> /Å	11,6477(7)	15,4362(4)	12,6391(4)
α /°	90	90	101,853(2)
β /°	91,934(3)	93,714(2)	109,278(2)
γ /°	90	90	95,797(2)
<i>V</i> /Å ³	2245,4(2)	1546,11(6)	1340,19(8)
Z	4	2	1
T/K	110(4)	293(2)	200(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	7,026	5,122	3,05
Região de varredura angular θ (°)	2,45-30,09	3,46-27,48	2,9-27,50
Índices de varredura <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Refl. Coletadas	27769	12044	25466
Refl. Independentes	6591	3532	6145
R _{int}	0,0796	0,0671	0,0784
Critério de observação	[<i>I</i> > σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Número de parâmetros	280	196	332
Correção de absorção	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)	Multi-scan (SADABS)
T _{min}	0,2834	0,3060	0,6300
T _{max}	0,8439	0,3730	0,7840
F(000)	1224	780	618
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	0,878	1,034	1,022
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0341 wR ₂ = 0,0707	R ₁ = 0,0387 wR ₂ = 0,0930	R ₁ = 0,0466 wR ₂ = 0,1100
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,410 e -1,600	1,091 e -1,665	3,141 e -1,506
Depósito N ^o	CCDC 292390	CCDC 264148	

Tabela 5.3 Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂{OCHN(CH₃)₂}₂] (**4.1**), catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)] (**4.2**) e catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] (**4.3**) e catena-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bpy)] (**4.4**).

Composto	4.1	4.2	4.3	4.4
Formula molecular	C ₃₀ H ₃₄ PbN ₂ O ₆ P ₂	C ₂₉ H ₂₅ NO ₄ P ₂ Pb	C ₂₈ H ₃₂ O ₆ P ₂ Pb S ₂	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₄ P ₂ Pb
Massa molecular	787,72	720,63	797,79	797,71
Equipamento	Bruker X8	Bruker X8	Bruker X8	Bruker X8
Tamanho do cristal (mm)	0,35 x 0,2 x 0,2	0,2 x 0,04 x 0,02	0,35 x 0,2 x 0,12	0,2 x 0,07 x 0,06
Cor	incolor	incolor	incolor	incolor
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁2₁2</i>
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômbico
<i>a</i> /Å	9,6920(6)	5,7958(3)	5,7855(2)	19,9202(7) Å
<i>b</i> /Å	5,9059(3)	30,639(2)	16,9564(6)	5,8548(2) Å
<i>c</i> /Å	26,2108(13)	14,8413(11)	15,3725(5)	12,7451(4) Å
α /°	90	90	90	90
β /°	97,702(2)°	91,931(2)	95,5070(10)	90
γ /°	90	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	1486,77(14)	2634,0(3)	1501,10(9)	1486,45(9)
<i>Z</i>	2	4	2	2
<i>T</i> /K	173(2)	293(2)	100(2)	100(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	5,827	6,563	5,905	5,826
Região de varredura angular θ (°)	3,54 a 28,28	3,39 a 26,38	1,33 a 28,35	3,36 a 30,51°
Índices de varredura <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -38 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Refl. Coletadas	13867	24324	20831	24847
Refl. Independentes	3649	5368	6145	4534
<i>R</i> _{int}	0.0300	0.1065	0.0206	0.0467
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	189	334	354	197
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Gaussian
<i>T</i> _{min}	0,07054	0,538	0,4278	0,3887
<i>T</i> _{max}	1	0,7088	1	0,7213
<i>F</i> (000)	776	1400	784	780
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,078	0,995	1,36	0,915
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0224 <i>wR</i> ₂ = 0,0544	<i>R</i> ₁ = 0,0437 <i>wR</i> ₂ = 0,0825	<i>R</i> ₁ = 0,0242 <i>wR</i> ₂ = 0,0864	<i>R</i> ₁ = 0,0211 <i>wR</i> ₂ = 0,0371
Densidade eletrônica residual (e·Å ⁻³)	1,608 e -1,323	1,623 e -1,391	2,444 e -2,057	0,757 e -0,586

Tabela 5.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ (**6**), $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ (**6.1**), $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ (**6.2**) e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2]$ (**6.3**).

Composto	6	6.1	6.2	6.3
Formula molecular	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{CdO}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{CdN}_2\text{O}_4\text{P}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{CdO}_5\text{P}_2\text{S}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{CdN}_2\text{O}_6\text{P}_2$
Massa molecular	546,74	704,94	624,87	692,93
Tamanho do cristal (mm)	0,38 x 0,11 x 0,05	0,16 x 0,16 x 0,12	0,26 x 0,24 x 0,12	0,30 x 0,04 x 0,04
Cor	incolor	incolor	incolor	Incolor
Equipamento	Bruker X8	Bruker X8	Bruker X8	Bruker X8
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Equipamento	Bruker	Kappa CCD	Kappa CCD	Kappa CCD
$a/\text{Å}$	8,1923(4)	5,7260(2)	13,1682(11)	21,1588(5)
$b/\text{Å}$	23,9553(14)	17,2829(9)	25,479(2)	5,7245(1)
$c/\text{Å}$	11,7371(7)	15,3650(7)	17,0926(15)	24,5801(6)
$\alpha/^\circ$	90	90	90	90
$\beta/^\circ$	97,702(2)	94,153(3)	109,134(2)	95,612(1)
$\gamma/^\circ$	90	90	90	90
$V(\text{Å}^3)$	2300,5(2)	1516,56(12)	5417,9(8)	2962,96(11)
Z	4	2	8	4
T/K	293(2)	293(2)	293(2)	293(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,116	0,868	1,035	0,891
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	2,43 a 30,07	3,55 a 26,00	1,49 a 28,07	2,94 a 26,02
Índices de varredura h, k, l	$-11 \leq h \leq 11$ $-33 \leq k \leq 33$ $-13 \leq l \leq 16$	$-7 \leq h \leq 7$ $-21 \leq k \leq 20$ $-18 \leq l \leq 18$	$-17 \leq h \leq 13$ $-29 \leq k \leq 33$ $-21 \leq l \leq 22$	$-26 \leq h \leq 23$ $-7 \leq k \leq 7$ $-30 \leq l \leq 29$
Refl. Coletadas	22775	16232	29404	32735
Refl. Independentes	6655	2969	12113	5797
R_{int}	0,0538	0,0582	0,0701	0,0530
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	280	197	149	382
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}	0,7366	0,8337	0,829	0,7759
T_{max}	1	0,9107	1	0,9652
F(000)	1096	716	2528	1416
Goodness-of-fit (F^2)	1,044	1,079	1,042	0,997
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0424$ $wR_2 = 0,0807$	$R_1 = 0,0361$ $wR_2 = 0,0833$	$R_1 = 0,0472$ $wR_2 = 0,0774$	$R_1 = 0,0427$ $wR_2 = 0,0965$
Densidade eletrônica residual ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	0,735 e -0,604	1,240 e -0,835	1,127 e -0,621	1,523 e -0,878

Tabela 5.5. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas de $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ (5.1), $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (5.2).

Composto	5.1	5.2
Formula molecular	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CdO}_6\text{P}_2\text{S}_2$	$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CdN}_2\text{O}_4\text{P}_2$
Massa molecular	550,81	552,76
Tamanho do cristal (mm)	0,45 x 0,20 x 0,08	0,24 x 0,08 x 0,04
Cor	incolor	incolor
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Equipamento	Bruker X8	Kappa CCD
$a/\text{Å}$	5,7791(3)	15,3883(5)
$b/\text{Å}$	8,2181(5)	20,4898(7)
$c/\text{Å}$	22,0428(14)	18,9447(6)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	95,084(4)	107,284(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V(\text{Å}^3)$	1042,7(11)	5703,6(3)
Z	2	10
T/K	173(2)	293(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,43	1,128
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	4,32 a 28,33	2,95 a 27,06
Índices de varredura h, k, l	$-7 \leq h \leq 7,$ $-10 \leq k \leq 10$ $-28 \leq l \leq 29$	$-18 \leq h \leq 19$ $-26 \leq k \leq 26$ $-24 \leq l \leq 23$
Número de Reflexões:		
Refl. Coletadas	10772	60687
Refl. Independentes	2573	12421
R_{int}	0,0481	0,1184
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	375	720
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}	0,7889	0,7734
T_{max}	1	0,9563
F(000)	556	2780
Goodness-of-fit (F^2)	1,235	0,976
Índices de discordância final	$R_1 = 0,0416$ $wR_2 = 0,1062$	$R_1 = 0,0555$ $wR_2 = 0,1116$
Densidade eletrônica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0,730 e -1,427	-1,430 e 0,730

Para todos os compostos as tabelas contendo as coordenadas cristalográficas dos átomos não-hidrogenóides com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes e os anisotrópicos, encontram-se no Anexo. Também são mostradas as coordenadas dos átomos de hidrogênio com os respectivos parâmetros térmicos isotrópicos equivalentes.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados em pastilha sólida de KBr, utilizando-se 2-3 mg de amostra por 100 mg de KBr. Os aparelhos utilizados foram os espectrofotômetros Bruker Tensor 27 e Bruker IFS-28 que abrangem uma janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} ,⁸⁸ na Universidade Federal de Santa Maria.

5.1.3 Análise elementar

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

5.1.4 Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (p.f.) foram determinados em um aparelho digital Micro Química APEF – 301, e não são corrigidos.

5.1.5 Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais existentes na literatura.⁸⁹ Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados.

Os solventes e reagentes anidros foram transferidos mediante técnicas de Schlenk e de cânula.

5.1.6 Análise Termogravimétrica (ATG)

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas em um equipamento DTG-60WS da marca Shimadzu, utilizando-se 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto como condição analítica para todos os complexos analisados.

⁸⁸ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V.1 e V.2, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, **1997**.

⁸⁹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Third Edition, Pergamon Press, Grã-Bretanha, **1988**.

5.2. Procedimentos Experimentais

5.2.1 Síntese do ácido fenilfosfínico $P(=O)(OH)(H)Ph$.

O ácido fenilfosfínico foi preparado usando o procedimento de Voight e Gallais,⁹⁰ usando $PhPCl_2$ e $CHCl_3$ no lugar de PCl_3 e CCl_4 e com algumas adaptações como segue:

Em um balão com duas bocas de 250 mL, equipado com agitação magnética, funil de adição e coluna de destilação, colocou-se $PhPCl_2$ (5 mL; 36,8 mmol) reagir em 150 mL de $CHCl_3$. O balão foi resfriado com uma mistura de gelo e sal. Após o resfriamento adicionaram-se 2,3 mL de água utilizando o funil de adição. A adição de H_2O se dá lentamente para evitar a intensa formação de gases (vapores de HCl) que serão neutralizados por pastilhas de KOH contidas em um balão conectado na saída da coluna de destilação. Deixou-se reagindo por aproximadamente 3 horas, logo após evaporou-se o solvente no rota-evaporador tendo como produto final um óleo incolor que em poucos instantes cristaliza-se formando um produto cristalino incolor. A recristalização do produto é feita com diclorometano. Cristais incolores do composto ácido fenilfosfínico foram obtidos através da evaporação lenta de acetona em um dessecador, alcançando-se rendimento de 99,9% (5,022g).

Características físicas do $[HO(P=O)HPh]$: sólido cristalino de cor branca. P.f.: 158-160 °C. IV (KBr): 2406,7, 1312,7, 1197,5, 1152,0, 1101,7, 533,8, 463,2 cm^{-1} .

5.2.2 Síntese do ácido difenilfosfínico $[P(=O)(OH)Ph_2]$.

Em um balão (500 mL) de 3 bocas provido de condensador de refluxo, entrada de argônio e agitação magnética, contendo fios de Li° (0,529 g, 76,22 mmol), 10 g de Ph_3P (38,12 mmol) e 100 mL de THF anidro foi mantido sob agitação sob atmosfera de Ar por toda a noite. No dia seguinte observa-se uma solução marrom-avermelhada.

Resfriar a reação com gelo comum e adicionar lentamente H_2O (1,37 mL, 76,11 mmol) destilada. Observa-se a descoloração da solução para

⁹⁰ Voight, D.; Gallais, F. *Inorg. Synth.* **1953**, 4, 55-58.

um amarelo pálido e após alguns minutos a solução torna-se cinza com a formação de precipitado. Deixou-se reagindo por mais 30 minutos.

Reduz-se o solvente a 1/3 do volume inicial em bomba de vácuo. Filtrou-se sob Ar com funil de Schlenk, desprezando-se o precipitado. Ao filtrado resultante de coloração amarela, borbulha-se O₂ por aproximadamente 40 minutos onde no final, nota-se a formação de uma solução bifásica amarela com forte odor de fosfina. Tira-se o solvente no rota evaporador, restando um óleo amarelo. Dissolve-se o óleo resultante em H₂O à quente (pouca solubilidade) e adicionam-se lentamente 15 mL de H₂O₂ PA. Observa-se a formação de um precipitado branco que é filtrado e recristalizado em acetona quente. Concentra-se o filtrado até início da precipitação, resfriando-se em banho de gelo. Com a repetição da filtração para recuperação do produto alcançou-se rendimento de 60,93 % (5,063g).

O produto apresenta como características físicas p. f.: 190°C -193°C (lit. 193 °C-196 °C). IV (KBr): 3300, 1576,35, 1139 ,85, 1112,02, 770, 602,90, 513,85 cm⁻¹.

5.2.3 Síntese dos compostos fosfinatos de cobre, mercúrio, chumbo e cádmio.

5.2.3.1 Síntese dos compostos $[Cu(HPhPO_2)]_n$ (**1**) e $[Cu(HPhPO_2)_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (**1.1**)

Em um balão de duas bocas com entrada para argônio (Ar), contendo uma solução verde clara de $[Cu_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2]$ (300 mg, 1,5 mmol) em metanol (50 mL) adiciona-se com auxílio de seringa uma solução mantida sob Ar de ácido fenilfosfínico (469 mg, 3,3 mmol) em metanol (20 mL). Observa-se a formação imediata de uma pálida solução azul e após 3 minutos de agitação a formação de um precipitado azul pálido. A suspensão resultante foi mantida sob agitação em temperatura ambiente durante 2 horas e então o produto foi filtrado, lavado com metanol e seco a vácuo. O produto final azul pálido, trata-se do composto polimérico $[Cu(HPhPO_2)]_n$ **1** o qual apresenta-se insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, mas com boa solubilidade em piridina e amônia aquosa.

Para a suspensão de $[Cu(HPhPO_2)]_n$ **1** (0,100 g) em metanol (1 mL) sob atmosfera de Ar foram adicionadas algumas gotas de piridina (0,5 mL) até a completa solubilidade da suspensão resultando em uma solução azul límpida. A evaporação lenta da solução sob atmosfera de Ar, formou cristais azuis do complexo monomérico $[Cu\{O_2P(H)Ph\}_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ **1.1**.

5.2.3.2 Síntese dos compostos $[Cu(Ph_2PO_2)(H_2O)]_n$ (**2**), $[Cu\{O_2PPH_2\}_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ (**2.1**) e $[Cu\{O_2PPH_2\}_2\{(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2\}(OH_2)]$ (**2.2**).

Adotando os mesmos procedimentos do item 6.2.3.1, mas com a utilização do ácido difenilfosfínico (721 mg, 3,3 mmol) ao invés do ácido fenilfosfínico obteve-se o composto polimérico $[Cu(Ph_2PO_2)]_n$ **2** o qual apresenta elevada estabilidade térmica não apresentando decomposição até 300 °C e insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. A solubilidade deste polímero frente a bases de Lewis, possibilitou a formação de cristais azuis do composto $[Cu\{O_2PPH_2\}_2(NC_5H_5)_2(OH_2)]$ **2.1** através da evapora-

ção lenta da solução 2:1 (mL) MeOH X Py contendo o composto polimérico inicial. Da mesma forma, cristais de $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ **2.2** foram obtidos através da combinação 2:1 (mL) MeOH X tmeda (N, N, N', N', tetrametiletilenodiamina). Todos os procedimentos, inclusive a etapa de formação de cristais, foram feitos sob atmosfera inerte.

5.2.3.3 Síntese dos compostos catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1** e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **3.2**.

Em um balão de duas bocas contendo uma solução de $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$ (0,401 g, 1,285 mmol) em 30 mL de metanol seco foi adicionada gota a gota sob atmosfera inerte, uma outra solução contendo ácido difenilfosfínico (0,579 g, 2,516 mmol) em 20 mL de metanol seco. A mistura foi agitada a temperatura ambiente e um precipitado branco foi imediatamente formado. Deixou-se reagindo por mais 2 horas e filtrou-se o produto, lavando-o com metanol seguido de acetona quente e seco sob vácuo a temperatura ambiente. O produto final trata-se do composto polimérico catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, o qual foi caracterizado por i.v, ponto de fusão e análise elementar. Cristais susceptíveis para a difração de raios-X foram conseguidos através da evaporação lenta de uma solução 2:1 (mL) de MeOH x dmsO, enquanto uma solução 2:1 (mL) de MeOH x Py produz excelentes cristais na forma de agulhas do polímero catena- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1** e cristais na forma de blocos do composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **3.2**.

5.2.3.4 Síntese dos compostos catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **4**, catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ **4.1**, catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]$ **4.2**, catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$ **4.3** e catena- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]$ **4.4**.

Sob atmosfera de argônio, uma solução límpida de $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (0,074 g, 0,228 mmol e $\text{OH}(\text{P}=\text{O})\text{Ph}_2$ (0,099 g, 0,456 mmol), em metanol seco, ficou sob refluxo durante a noite mantendo-se límpida. Retirou-se o solvente no rota-evaporador obtendo-se como produto um óleo amarelado, o qual foi solubilizado em éter etílico produzindo quase que instantaneamente

neamente um pó branco micro cristalino do composto polimérico *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **4** o qual foi caracterizado por análise elementar, infravermelho e ponto de fusão. O produto polimérico foi dissolvido em vários solventes coordenantes e por lenta evaporação em um dessecador cristais incolores de *catena*-{Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂[OCHN(CH₃)₂]₂} **4.1**, *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)] **4.2**, *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] **4.3** susceptíveis a difração de raios-X foram formados através da solução 2:1 (mL) MeOH x dmf, MeOH x Py e MeOH x dmsO, respectivamente. Cristais do composto *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂(4,4'-bpy)] **4.4** foram sintetizados através da reação do composto *catena*-[Pb(μ_2 -O₂PPh₂)₂] **4** (0,12 mmol; 0,05 g) com 1 equivalente de 4,4'-bipiridina (0,12 mmol, 0,02 g) em 5 mL de MeOH seco. A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por duas horas, mantendo-se límpida e incolor. Reduziu-se o volume para 1/3 do volume deixando-se por três dias em dessecador na geladeira para a formação dos cristais do composto **4.4**.

* O acetato de chumbo utilizado foi pré-elaborado através da reação de chumbo em excesso de ácido acético sob refluxo por 1 semana.

5.2.3.5 *Síntese dos compostos catena*-[Cd(μ_2 -O₂HPPh)₂]_n **5**, *catena*-[Cd(μ_2 -O₂HPPh)₂(OS(CH₃)₂)₂] (**5.1**), *catena*-Cd(μ_2 -O₂HPPh)₂(NC₅H₅)₂ (**5.2**), *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂]_n (**6**), *catena*-Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂ (**6.1**), *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] (**6.2**) e *catena*-{Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂[OCHN(CH₃)₂]₂} (**6.3**).

Vale salientar que as reações a seguir foram realizadas em atmosfera inerte de argônio e como solvente foi utilizado metanol seco destilado. As sínteses tratam dos compostos poliméricos *catena*-[Cd(μ_2 -O₂HPPh)₂]_n **5** e do *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂]_n **6** os quais depois de dissolvidos em vários solventes coordenantes originaram os compostos *catena*-[Cd(μ_2 -O₂HPPh)₂(OS(CH₃)₂)₂] **5.1**, *catena*-[Cd(μ_2 -O₂HPPh)₂(NC₅H₅)₂] **5.2**, *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂]_n **6**, *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(NC₅H₅)₂] **6.1**, *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂(OS(CH₃)₂)₂] **6.2** e *catena*-[Cd(μ_2 -O₂PPh₂)₂[OCHN(CH₃)₂]₂] **6.3**.

Na síntese descrita pelo esquema 6.3 foi utilizada a seguinte metodologia: sob atmosfera de argônio e balão de 100 mL com duas bocas, 0,1 g de acetato de cádmio foi dissolvido em 40 mL de metanol previamente seco. Dois equivalentes do ácido correspondente foram dissolvidos em 10 mL de metanol e adicionados a solução anterior sendo então agitada. A mistura foi então agitada a temperatura ambiente, resultando em uma solução límpida e incolor para a reação com ácido difenilfosfínico e uma solução incolor com precipitado branco para a reação com ácido fenilfosfínico.

Após, removeu-se o solvente no rota evaporador da reação com ácido fenilfosfínico, resultando em um pó branco microcristalino. Já para a reação com ácido difenilfosfínico, filtrou-se a reação, lavou-se o precipitado branco microcristalino com metanol seco e descartou-se o filtrado.

A cristalização destes compostos foi testada em várias soluções com metanol/piridina, metanol/dmf, metanol/dmsO na proporção 5:1, e através da evaporação lenta destas, em dessecador improvisado com sílica gel, foram obtidos cristais incolores para todos os compostos desta série.

A seguir, nas Tabelas 5.6. e 5.7 serão listados os complexos do tipo fenilfosfinato e difenilfosfinato com metais de transição divalentes sintetizados para a realização deste trabalho, bem como seus rendimentos, ponto de fusão e análise elementar.

Tabela 5.6. Rendimento e P.F. para os compostos sintetizados neste trabalho.

Código	Composto	Rendimento%	P. F.º
1L	HO(P=O)HPh	99,9	158-160
2L	HO(P=O)Ph ₂	60,93	190-193
1	[Cu(O ₂ HPPh) ₂] _n	91,57	155-161
1.1	[Cu{O ₂ P(H)Ph} ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)	62,3	115-120
2	[Cu(O ₂ PPh ₂) ₂] _n	97,29	TGA
2.1	[Cu{O ₂ PPh ₂ } ₂ (NC ₅ H ₅) ₂ (OH ₂)	48,7	110-120
2.2	[Cu{O ₂ PPh ₂ } ₂ {(CH ₃) ₂ N(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂ }(OH ₂)	52,1	140-145
3	[Hg(O ₂ PPh ₂) ₂] _n	87,2	185-187
3.1	catena-[Hg(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂]	43,8	110-118
3.2	[Hg(O ₂ PPh ₂) ₂ (HO ₂ PPh ₂) ₂ (C ₅ H ₅ N) ₂	44,9	125-130
4	[Pb(O ₂ PPh ₂) ₂] _n	78,5	235-337
4.1	catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ {OCHN(CH ₃) ₂ } ₂]	63,2	125-132
4.2	catena -Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅)	74,8	136-140
4.3	catena-[Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂]	82,3	268-272
4.4	catena- Pb(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (4,4'bipy)	40,8	168-170
5	[Cd(O ₂ HPPh) ₂] _n	70,94	180-186
5.1	Catena-[Cd(μ ₂ -O ₂ HPPh) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂]	60,7	188-190
5.2	catena -[Cd(μ ₂ -O ₂ HPPh) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂]	54,91	154-156
6	[Cd(O ₂ PPh ₂) ₂] _n	89,9	300-328
6.1	catena-Cd(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (NC ₅ H ₅) ₂	42,20	177-179
6.2	catena-[Cd(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ (OS(CH ₃) ₂) ₂]	68,12	146-151
6.3	catena-{Cd(μ ₂ -O ₂ PPh ₂) ₂ [OCHN(CH ₃) ₂]} ₂	67,18	169-170

Tabela 5.7 . Dados de análise elementar dos compostos sintetizados.

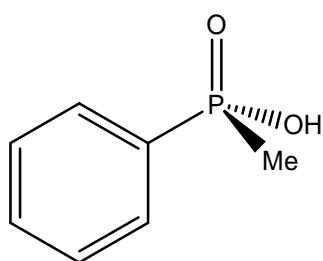
Código	Teórico (%)				Experimental (%)			
	C	H	S	N	C	H	S	N
1	41,70	3,50	-	-	42,40	3,60	-	-
1.1	50,72	4,45	-	5,38	52,80	4,98	-	7,21
2	57,89	4,05	-	-	57,74	3,76	-	-
2.1	60,21	5,05	-	3,90	60,01	5,65	-	4,42
2.2	57,00	6,06	-	4,43	57,45	6,07	-	4,47
3	44,28	3,25	-	-	44,15	3,36	-	-
3.1	47,64	3,86	-	3,83	46,76	4,26	-	3,29
3.2	54,53	4,32	-	2,40	54,93	4,46	-	2,26
4	44,93	3,14	-	-	42,52	3,36	-	-
4.1	45,74	4,35	-	3,56	45,60	3,71	-	3,31
4.2	47,15	3,30	-	1,94	50,79	4,46	-	2,16
4.3	42,15	4,04	8,04	-	40,75	4,44	8,82	-
4.4	51,19	3,54	-	3,51	50,84	3,49	-	3,50
5	36,53	3,07	-	-	35,95	3,98	-	-
5.1	34,89	4,39	11,64	-	34,92	3,97	12,01	-
5.2	47,80	4,01	-	5,07	47,27	4,09	-	5,03
6	52,72	3,69	-	-	52,15	3,94	-	-
6.1	57,93	4,29	-	3,97	57,06	4,54	-	4,06
6.2	47,84	4,59	9,12	-	48,72	4,36	8,97	-
6.3	52,00	4,95	-	4,04	52,01	4,73	-	4,25

6. CONCLUSÕES

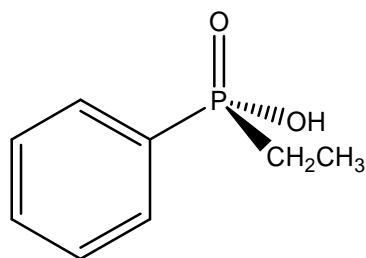
De acordo com objetivos iniciais deste trabalho, e considerando os resultados obtidos no mesmo, concluiu-se que:

- I. Foram obtidos quatro novos compostos moleculares inéditos, três com centro metálico cobre(II): $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})_2]$ (**1.1**), $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})_2]$ (**2.1**) e $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH}_2)]$ (**2.2**); e um com centro metálico mercúrio(II): $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ (**3.2**). Sendo que nos compostos **2.2** e **3.2** há a formação de interações intramoleculares do tipo ligações de hidrogênio enquanto que no composto **1.1** e **2.1** a presença de uma molécula de água na esfera de coordenação do átomo de cobre(II) favorece a existência de interações intermoleculares também do tipo ligações de hidrogênio.
- II. Os demais compostos sintetizados todos apresentam estrutura polimérica, com os ligantes do tipo fosfinatos formando pontes entre os centros metálicos de mercúrio(II), chumbo (II) e cádmio(II) são eles: *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]$ **3**, *catena*- $[\text{Hg}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **3.1**, *catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, **4.1**, *catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ **4.2**, *catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OS}(\text{CH}_3)_2\}_2]$, **4.3**, *catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{bipy})]$ **4.4**, *catena*- $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ **6**, *catena*- $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ **6.1**, *catena*- $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OS}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ **6.2** e *catena*- $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ **6.3** todos tendo em comum o ânion difenilfosfato e *catena*- $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OS}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ **5.1** e *catena*- $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$ **5.2** tendo em comum o ânion fenilfosfato.
- III. Destaque para o composto *catena*- $[\text{Pb}(\mu_2\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{bipy})]$ **4.4** que representa o sucesso na tentativa em expandir os compostos poliméricos unidimensionais em bidimensionais, onde o uso do ligante 4,4' bipyridina proporcionou a expansão do polímero unidimensional a bidimensional.

- IV. A grande variedade de compostos sintetizados se dá devido a características estruturais dos ácidos fosfínicos utilizados: ácido fenilfosfínico e ácido difenilfosfínico, ambos com características estruturais que propiciam a formação de cadeias ao longo de determinada direção cristalográfica.
- V. Os compostos obtidos comprovaram que o volume dos grupamentos orgânicos que se ligam ao átomo de fósforo, nos ligantes fosfinatos, interfere diretamente na forma do empacotamento no estado sólido.
- VI. Em continuidade ao trabalho desenvolvido até o presente momento, o grupo de pesquisa vem obtendo diferentes ligantes que possuam diferentes grupamentos orgânicos ligados ao átomo de fósforo.
- VII. Destacam-se os seguintes ácidos já sintetizados para dar continuidade a este trabalho:



Ácido metil fenilfosfínico



Ácido etil fenil fosfínico

ANEXOS

A. Espectros de infravermelho dos compostos apresentados nesta tese.

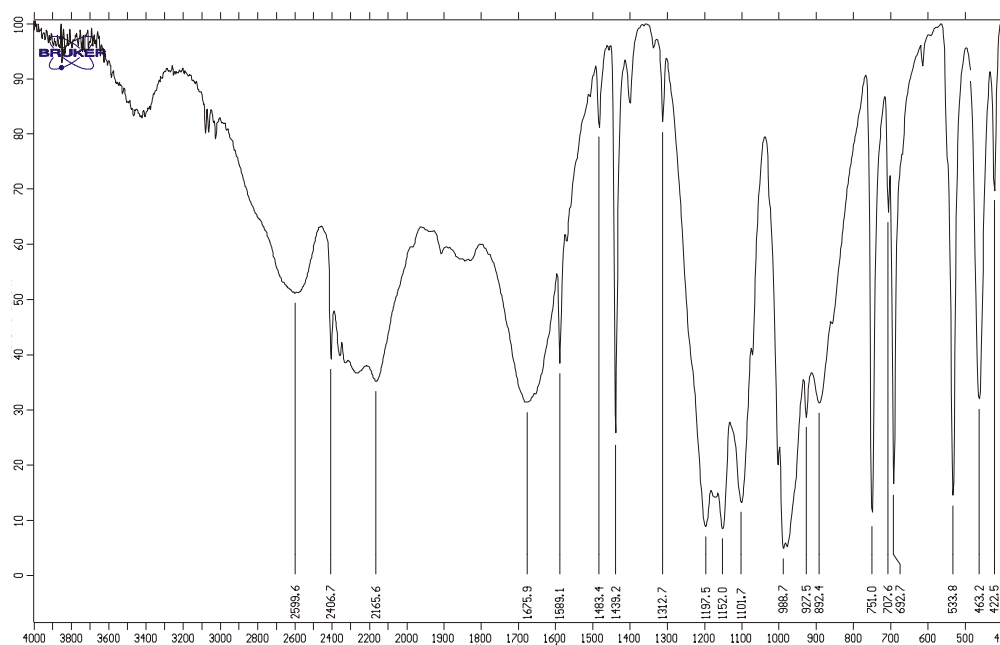


Figura A.1. Espectro de infravermelho para o composto ácido fenilfosfônico [HO(P=O)HPh] **1L**.

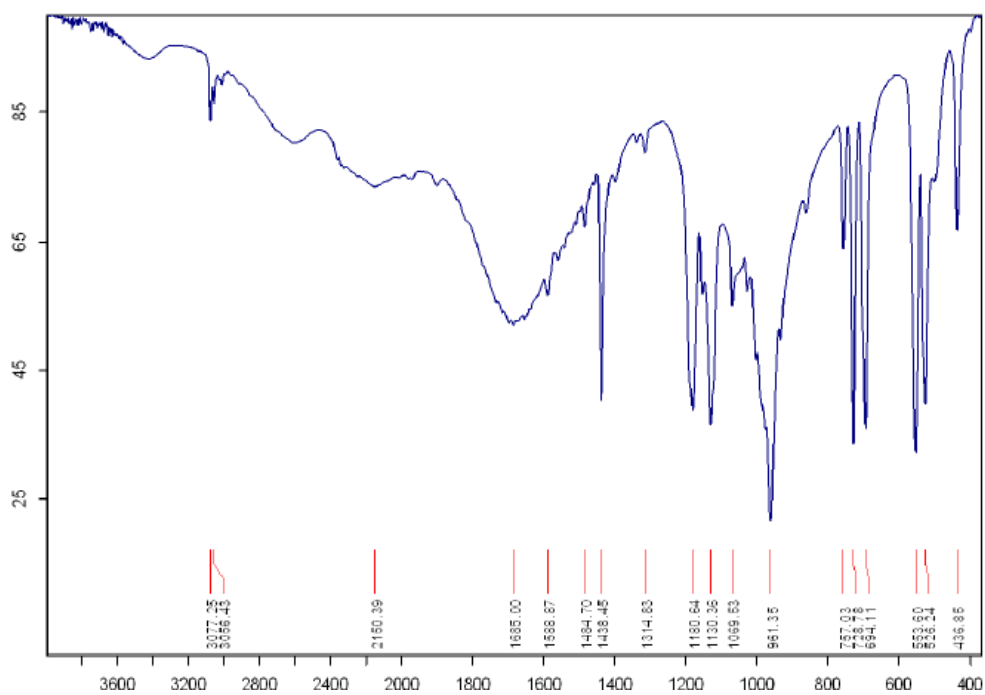


Figura A.2. Espectro de infravermelho para o composto ácido difenilfosfônico [HO(P=O)Ph₂] **2L**.

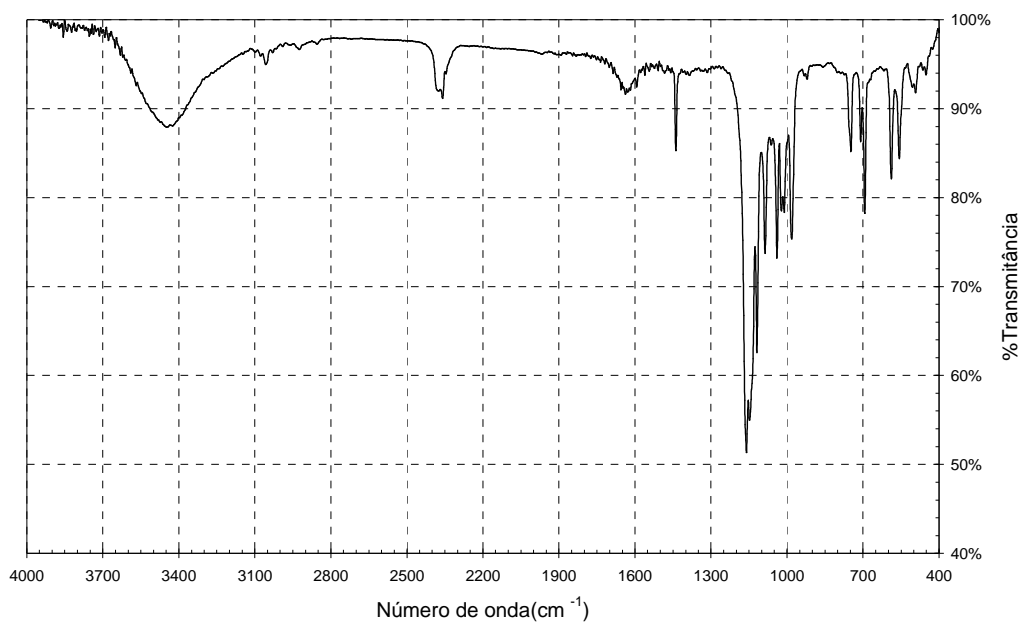


Figura A.3. Espectro de infravermelho para o composto $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}]\}_n$ 1.

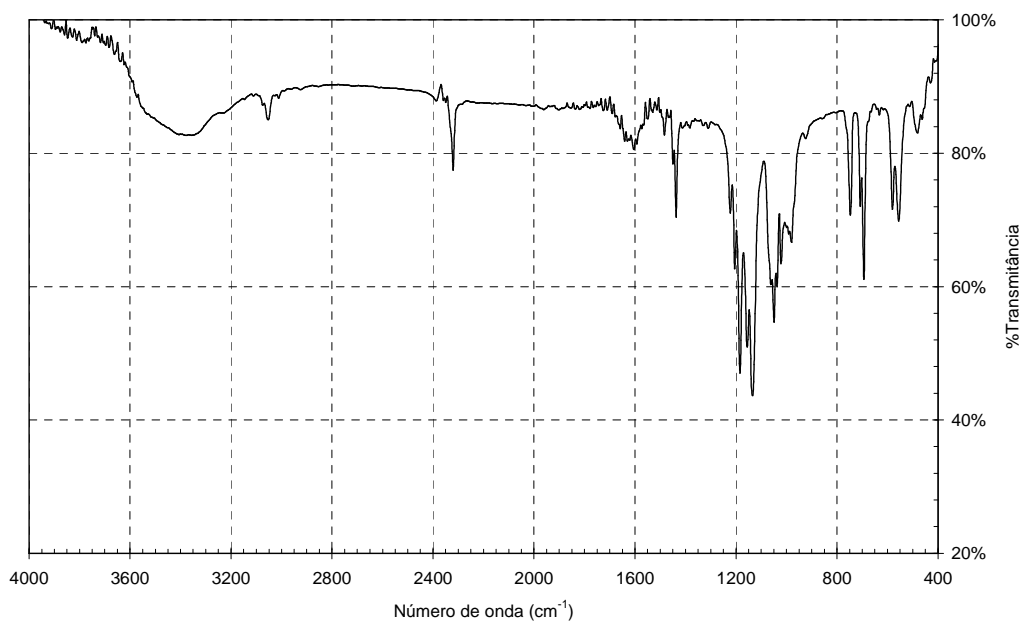


Figura A.4. Espectro de infravermelho para o composto $\{\text{Cu}[\text{O}_2\text{P}(\text{H})\text{Ph}](\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH}_2)\}_n$ 1.1.

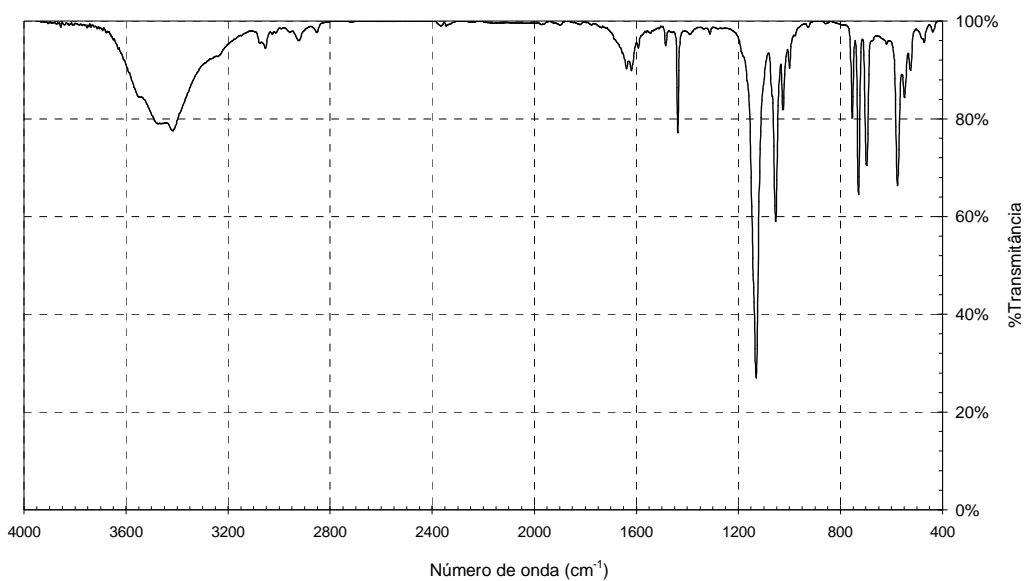


Figura A.5. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 2.

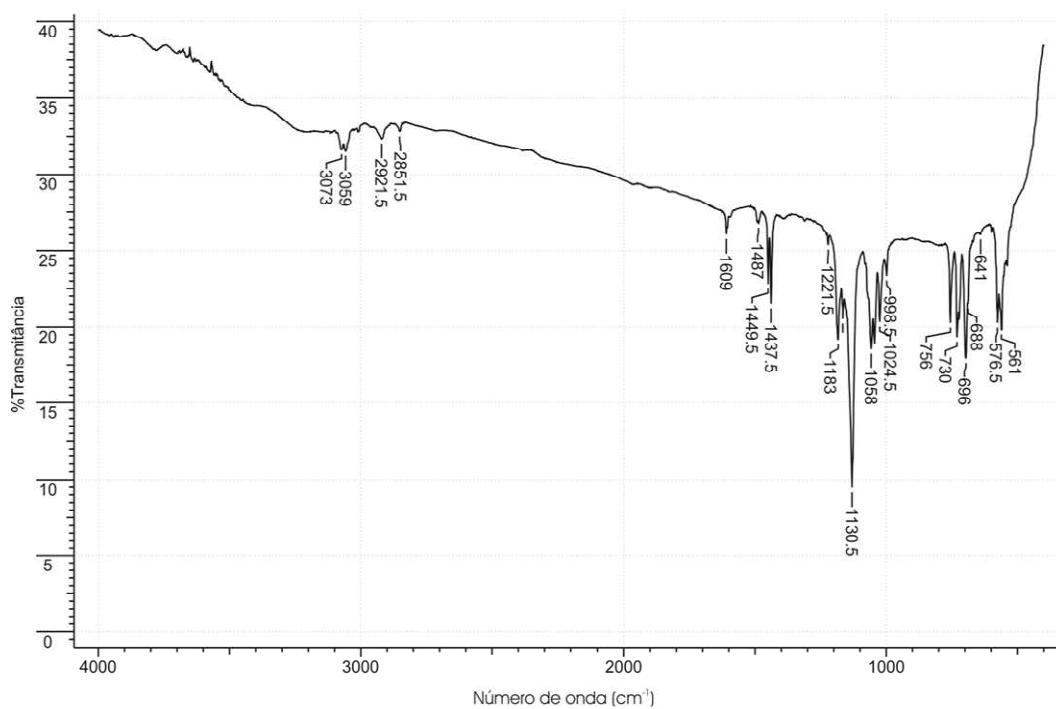


Figura A.6. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cu}\{\text{O}_2\text{PPh}_2\}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{OH})_2]_n$ 2.1.

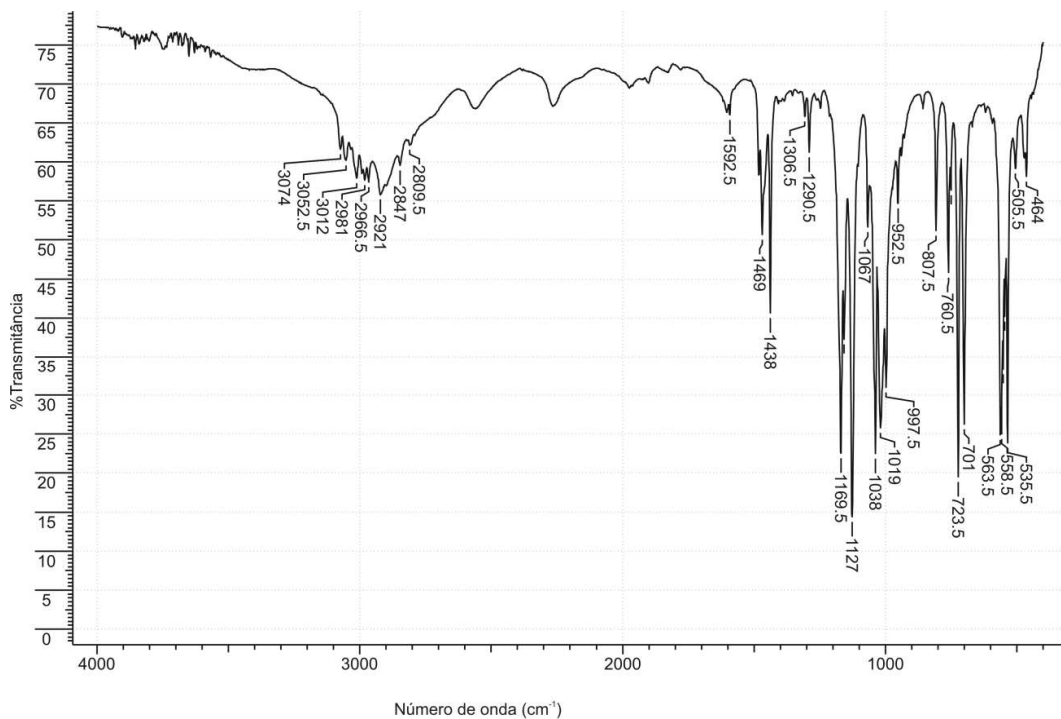


Figura A.7. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\}(\text{OH})_2]_n$ **2.2**.

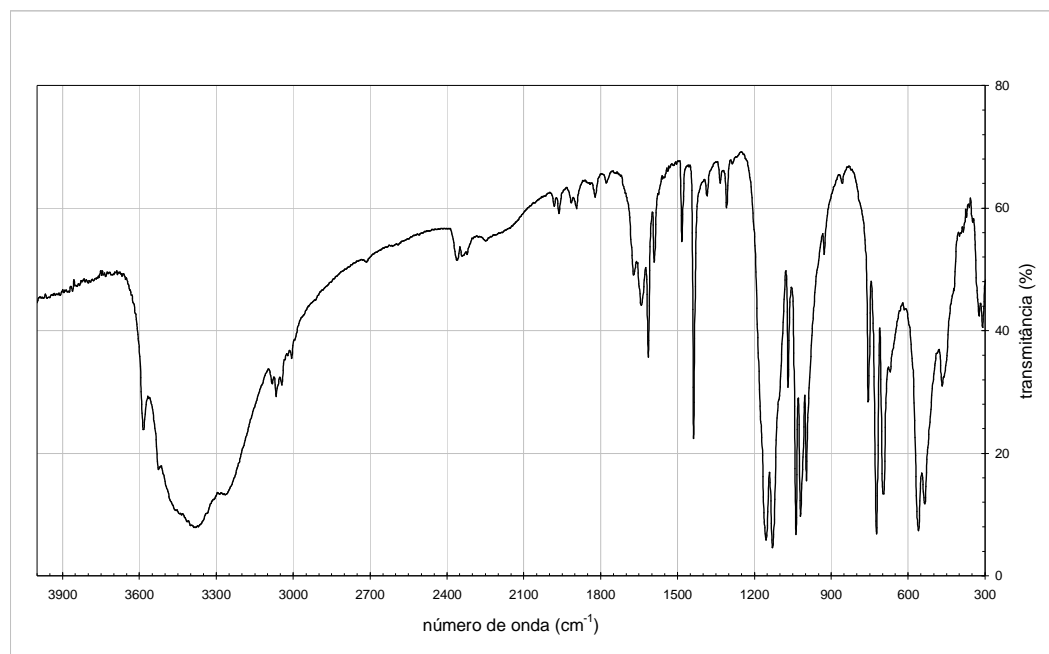


Figura A.8. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ **3**.

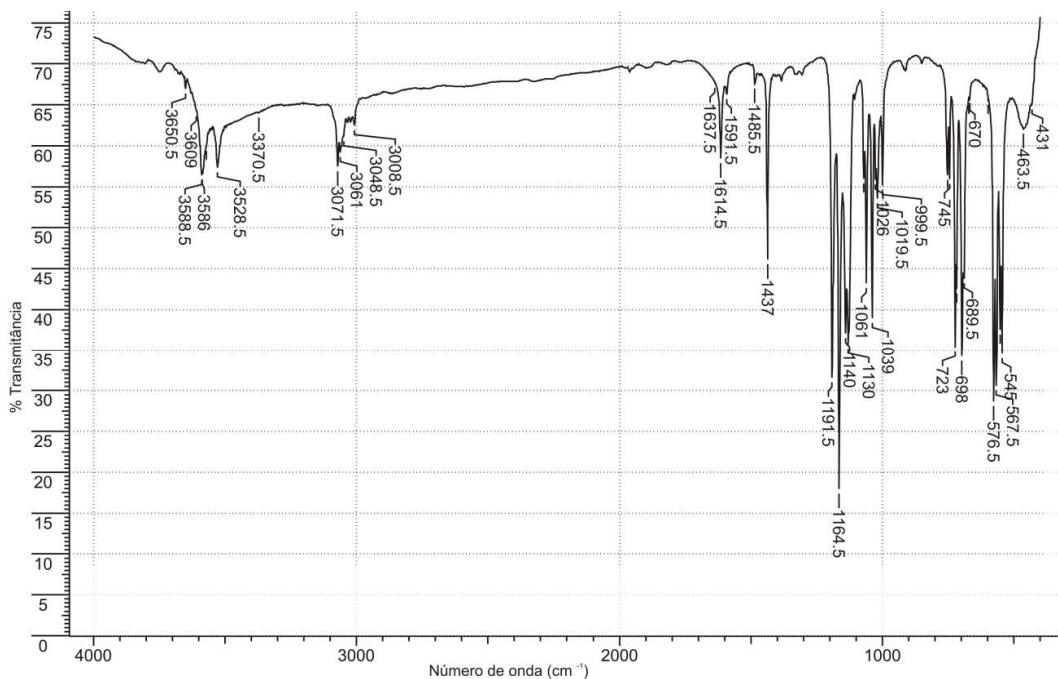


Figura A.9. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$ 3.1.

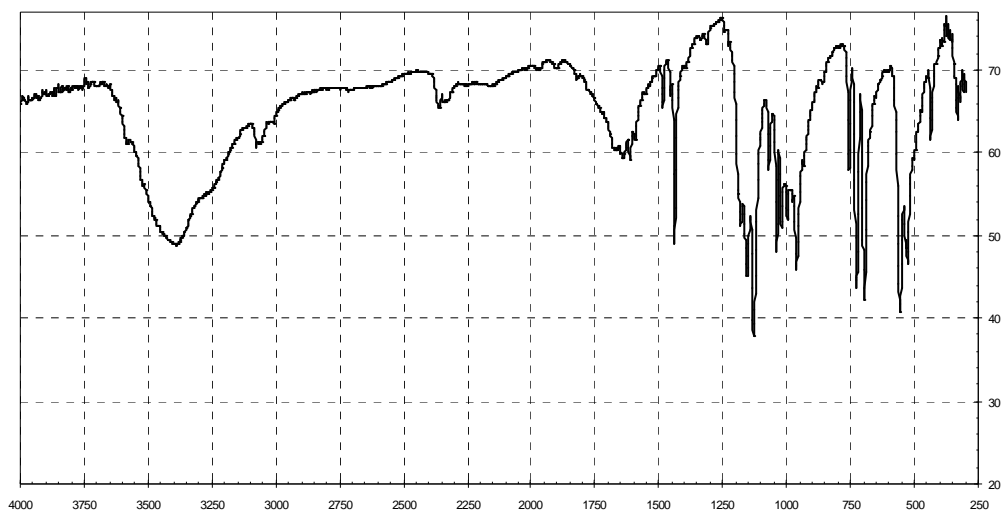


Figura A.10. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$ 3.2.

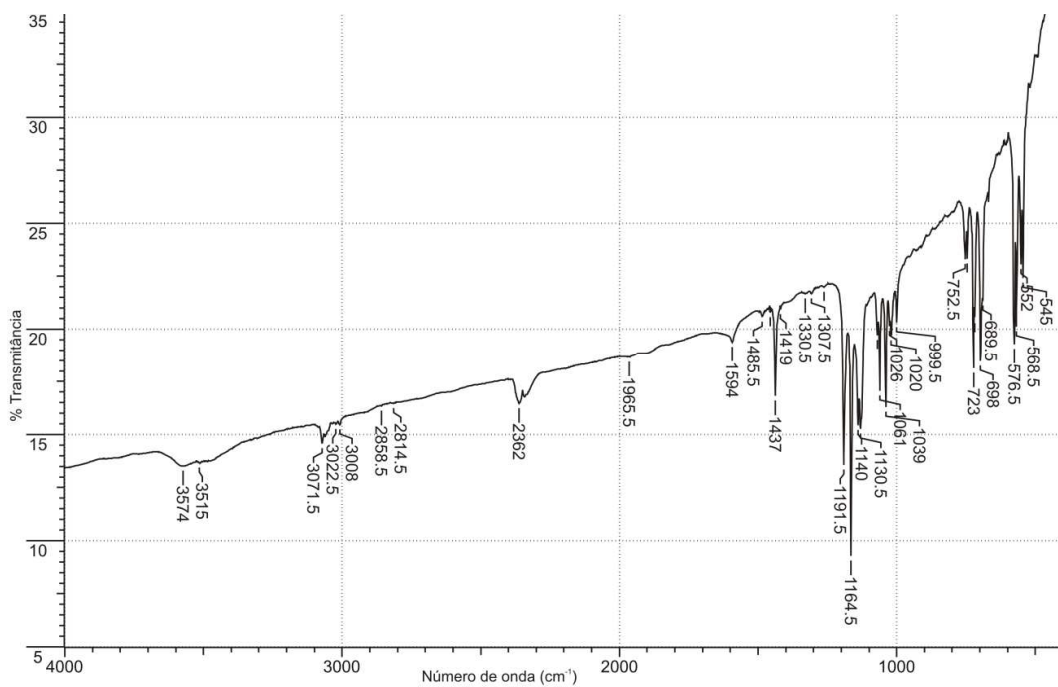


Figura A.11. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 4.

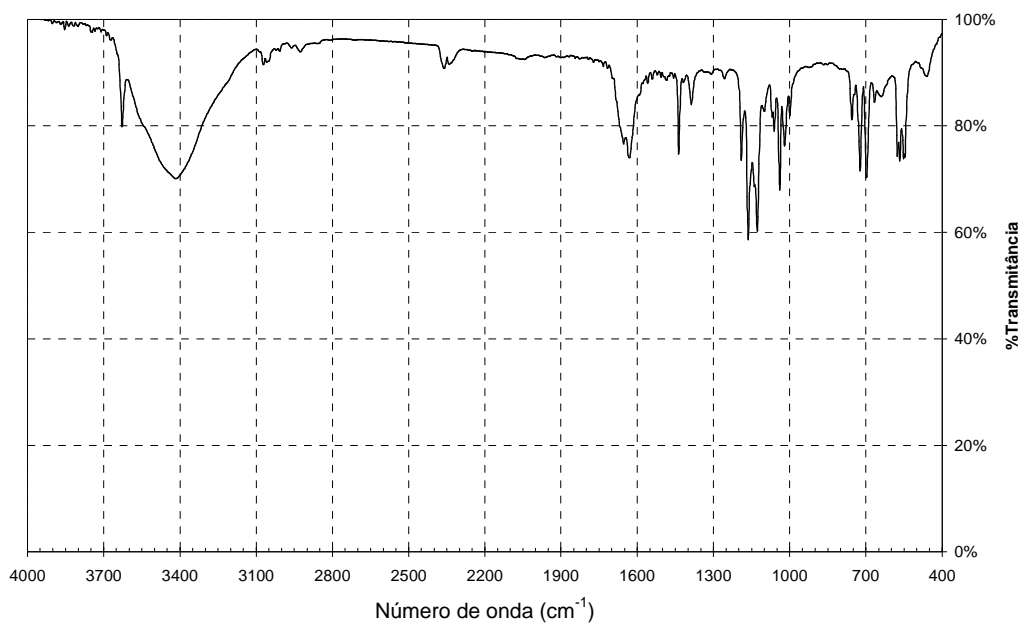


Figura A.12. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2\}_2]_n$ 4.1.

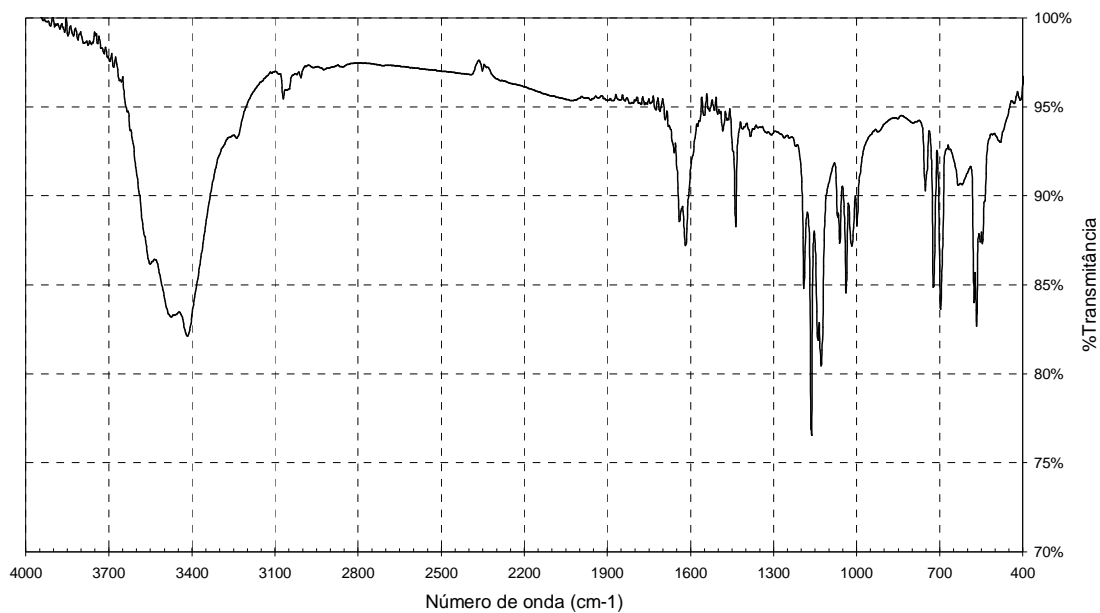


Figura A.13. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$ **4.2.**

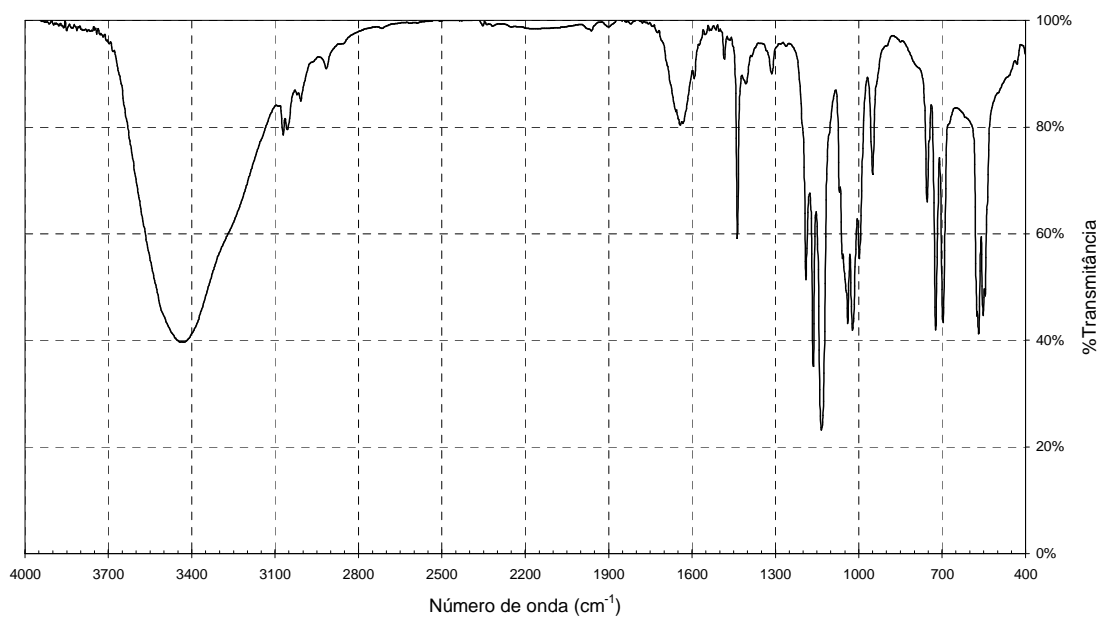


Figura A.14. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ **4.3.**

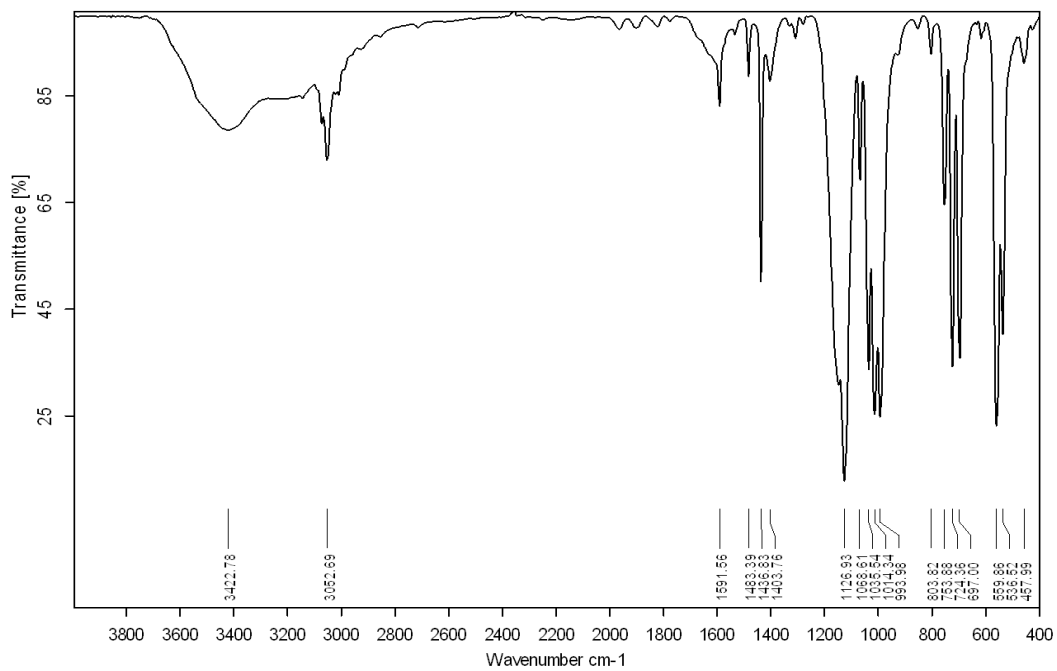


Figura A.15. Espectro de infravermelho para o composto $[Pb(O_2PPh)_2(4,4'-bipy)]_n$ 4.4.

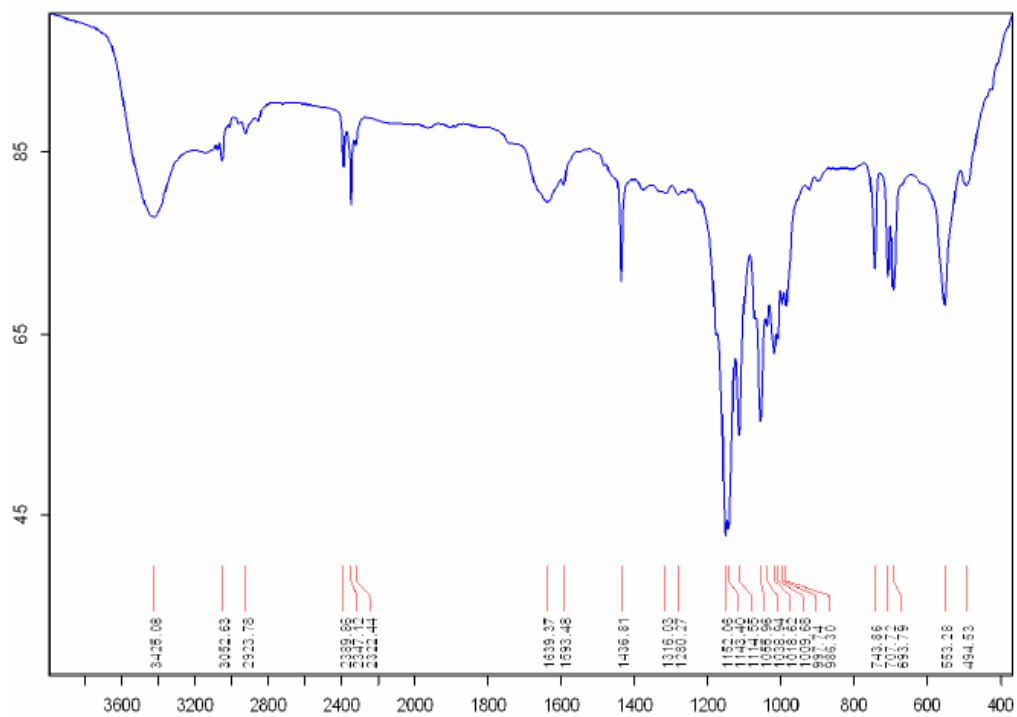


Figura A.16. Espectro de infravermelho para o composto $[Cd(O_2HPPH)_2(OS(CH_3)_2)_2]_n$ 5.1.

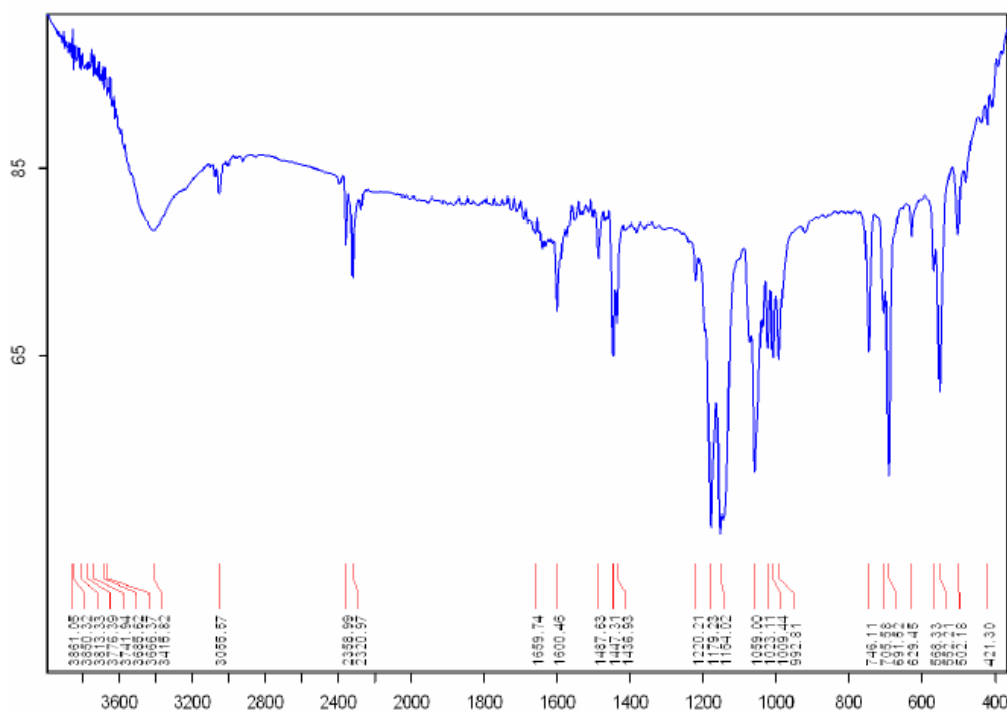


Figura A.17. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPH})_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$ 5.2.

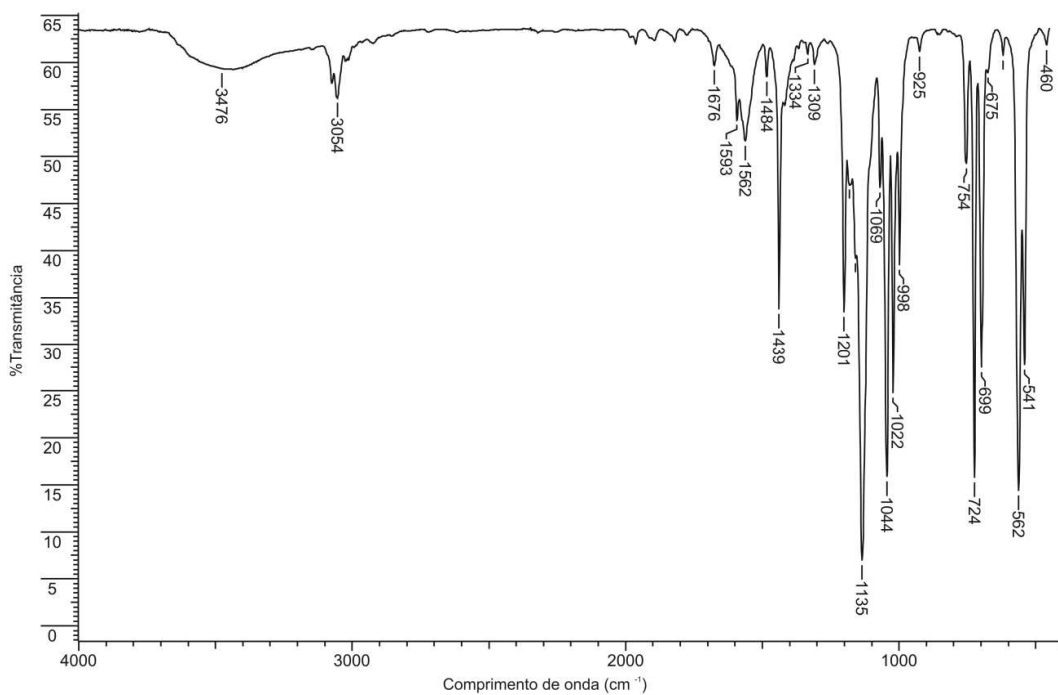


Figura A.18. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ 6.

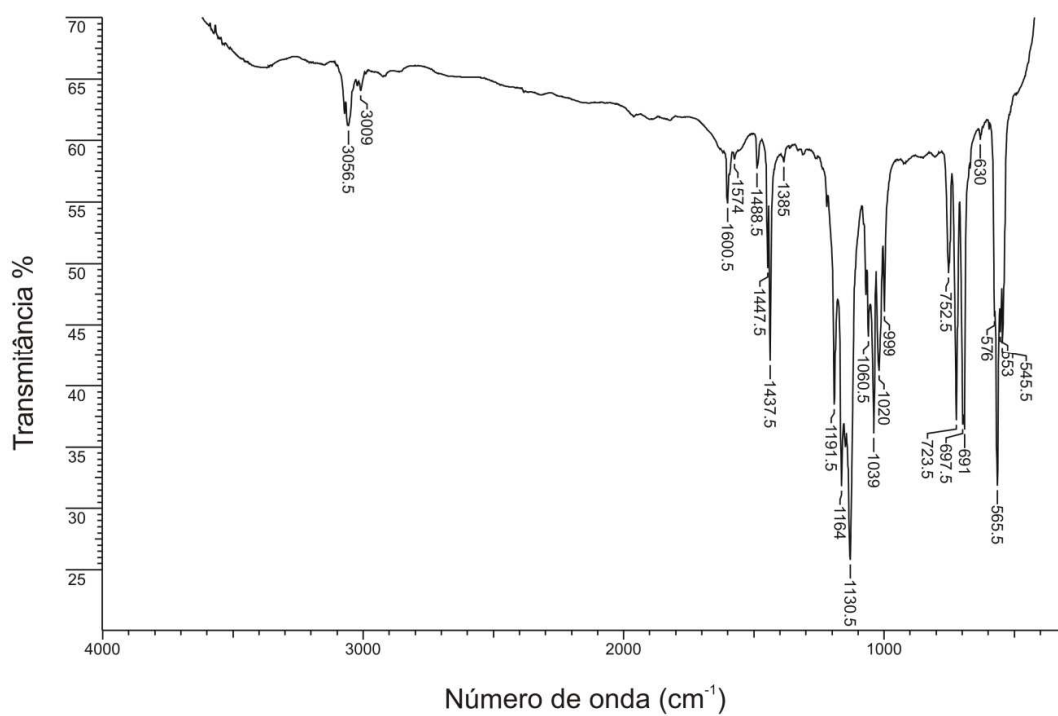


Figura A.19. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$ 6.1.

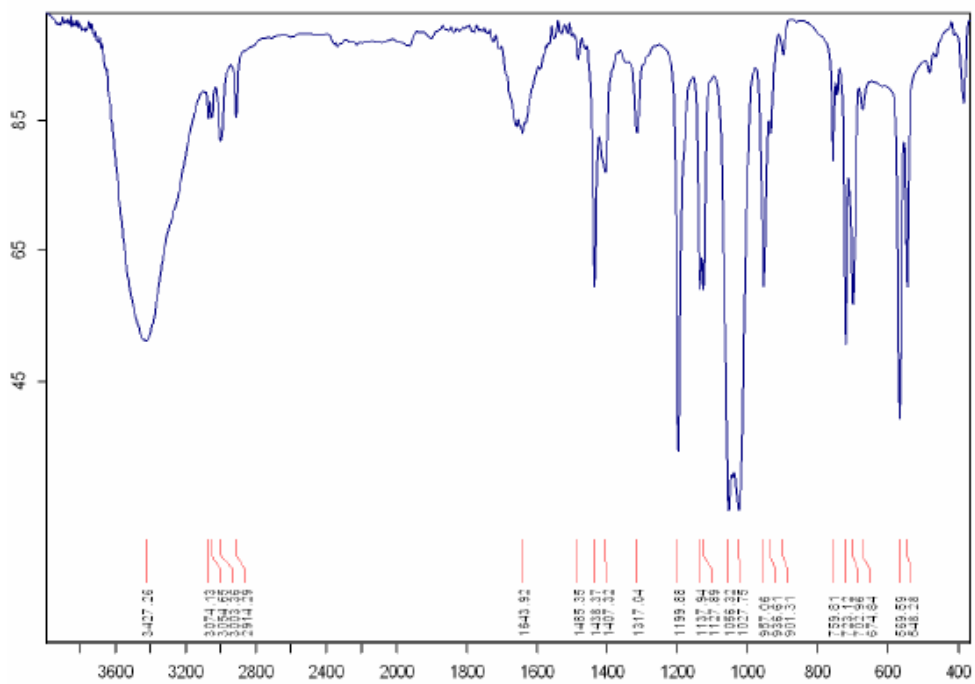


Figura A.20. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ 6.2.

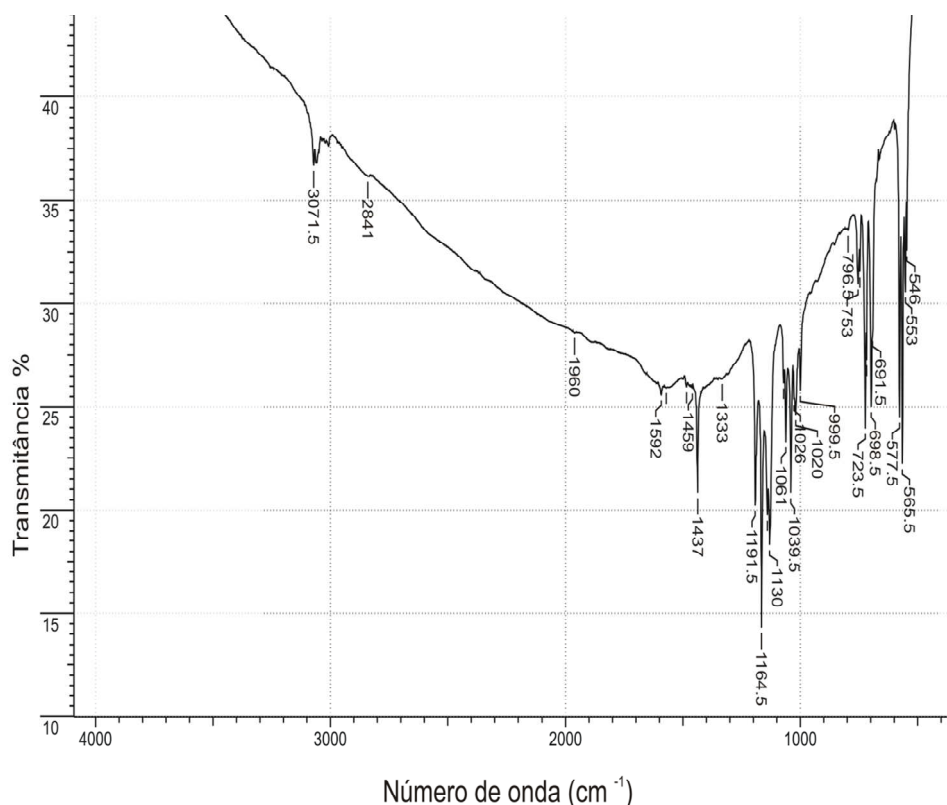


Figura A.21. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ 6.3.

B. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos.

Tabela B.1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 1.1 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	X	Y	Z	U_{eq}
Cu(1)	2481(1)	2911(1)	3951(1)	37(1)
O(1)	2594(1)	-614(4)	3926(2)	55(1)
P(1)	1310(1)	5168(1)	3343(1)	40(1)
O(11)	1705(1)	3360(3)	3194(1)	48(1)
O(12)	1595(1)	7185(4)	3718(2)	73(1)
P(2)	3618(1)	5387(1)	4882(1)	47(1)
O(21)	3238(1)	3384(3)	4722(1)	47(1)
O(22)	3375(1)	7368(4)	5195(2)	71(1)
N(11)	2849(1)	3353(4)	2988(1)	42(1)
C(12)	2747(2)	5122(5)	2518(2)	52(1)
C(13)	2996(2)	5464(6)	1867(2)	57(1)
C(14)	3349(2)	3901(6)	1669(2)	56(1)
C(15)	3457(2)	2094(6)	2149(2)	61(1)
C(16)	3203(2)	1880(5)	2804(2)	53(1)
N(21)	2107(1)	2860(4)	4919(1)	39(1)
C(22)	1753(1)	1250(5)	5014(2)	47(1)
C(23)	1503(1)	1160(5)	5672(2)	54(1)
C(24)	1613(2)	2778(6)	6249(2)	53(1)
C(25)	1962(2)	4447(6)	6148(2)	55(1)
C(26)	2208(1)	4439(5)	5482(2)	47(1)
C(111)	786(1)	5752(5)	2382(2)	40(1)
C(112)	805(2)	7726(5)	1993(2)	51(1)
C(113)	414(2)	8196(6)	1251(2)	63(1)
C(114)	-7(2)	6719(7)	902(2)	64(1)

C(115)	-42(2)	4765(7)	1289(2)	66(1)
C(116)	356(1)	4269(5)	2024(2)	50(1)
C(211)	4291(1)	4592(5)	5581(2)	45(1)
C(212)	4588(2)	6013(6)	6179(2)	63(1)
C(213)	5113(2)	5434(8)	6720(2)	78(1)
C(214)	5342(2)	3423(8)	6653(2)	75(1)
C(215)	5053(2)	1984(7)	6067(3)	76(1)
C(216)	4530(2)	2561(6)	5539(2)	61(1)

Tabela B.2. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **1.1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2\pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U^{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cu(1)	40(1)	41(1)	31(1)	0(1)	9(1)	2(1)
O(1)	59(2)	43(1)	60(2)	1(1)	12(1)	1(1)
P(1)	37(1)	43(1)	40(1)	-4(1)	9(1)	0(1)
O(11)	43(1)	61(1)	37(1)	-4(1)	6(1)	13(1)
O(12)	72(2)	50(1)	78(2)	-14(1)	-15(1)	-8(1)
P(2)	42(1)	52(1)	44(1)	5(1)	8(1)	-4(1)
O(21)	42(1)	54(1)	43(1)	0(1)	7(1)	-6(1)
O(22)	65(2)	51(2)	86(2)	-8(1)	4(1)	8(1)
N(11)	41(2)	52(2)	34(1)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(12)	57(2)	55(2)	48(2)	4(2)	21(2)	11(2)
C(13)	64(2)	60(2)	51(2)	13(2)	21(2)	0(2)
C(14)	58(2)	75(3)	42(2)	-6(2)	22(2)	-11(2)
C(15)	59(2)	70(2)	65(2)	-9(2)	33(2)	6(2)
C(16)	57(2)	56(2)	51(2)	2(2)	21(2)	13(2)
N(21)	39(1)	44(1)	34(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(22)	51(2)	47(2)	42(2)	-4(1)	11(2)	-8(2)
C(23)	51(2)	57(2)	57(2)	10(2)	20(2)	-8(2)
C(24)	52(2)	68(2)	43(2)	10(2)	21(2)	4(2)
C(25)	61(2)	64(2)	43(2)	-13(2)	20(2)	-5(2)
C(26)	48(2)	48(2)	46(2)	-6(2)	18(2)	-10(2)
C(111)	35(2)	44(2)	41(2)	-2(1)	12(1)	3(1)
C(112)	52(2)	48(2)	52(2)	4(2)	11(2)	1(2)
C(113)	69(3)	62(2)	59(2)	15(2)	15(2)	18(2)
C(114)	55(2)	85(3)	47(2)	0(2)	4(2)	20(2)
C(115)	49(2)	83(3)	59(2)	-15(2)	2(2)	-4(2)
C(116)	47(2)	55(2)	47(2)	-6(2)	7(2)	-3(2)
C(211)	37(2)	54(2)	45(2)	2(2)	12(1)	-7(2)
C(212)	53(2)	66(2)	67(2)	-9(2)	9(2)	-6(2)
C(213)	51(2)	108(4)	67(3)	-15(2)	2(2)	-12(2)
C(214)	40(2)	118(4)	65(3)	22(2)	7(2)	4(2)
C(215)	54(2)	75(3)	97(3)	7(2)	16(2)	13(2)
C(216)	50(2)	63(2)	68(2)	-8(2)	10(2)	3(2)

Tabela B.3. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **2.1** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{eq}
Cu	2596(1)	1500(1)	6686(1)	42(1)
O(1)	-842(3)	1436(1)	6913(3)	54(1)
P(1)	4580(1)	528(1)	5600(1)	43(1)
P(2)	4929(1)	2513(1)	7155(1)	48(1)
O(11)	2715(3)	834(1)	5933(2)	49(1)
O(12)	6487(3)	789(1)	5209(3)	59(1)
O(21)	3117(4)	2170(1)	7416(2)	54(1)
O(22)	6808(4)	2291(1)	6632(3)	69(1)
N(11)	3771(5)	1227(1)	8644(3)	48(1)
C(12)	2534(7)	945(2)	9295(4)	71(1)
C(13)	3315(9)	736(2)	10577(5)	86(1)
C(14)	5399(8)	826(2)	11229(4)	79(1)
C(15)	6656(7)	1109(2)	10554(4)	84(1)
C(16)	5820(6)	1309(2)	9297(4)	70(1)
N(21)	1913(4)	1780(1)	4711(3)	50(1)

C(22)	3238(6)	1720(2)	3813(4)	70(1)
C(23)	98(7)	2033(2)	4298(5)	77(1)
C(24)	864(9)	2158(2)	2071(5)	99(2)
C(25)	-460(8)	2232(2)	3001(5)	99(2)
C(26)	2781(9)	1909(2)	2486(5)	90(2)
C(111)	3372(5)	105(1)	4241(3)	41(1)
C(112)	1171(5)	112(2)	3701(4)	54(1)
C(113)	295(6)	-228(2)	2677(4)	68(1)
C(114)	1613(7)	-569(2)	2214(4)	66(1)
C(115)	3789(7)	-581(2)	2750(4)	66(1)
C(116)	4675(6)	-246(1)	3748(4)	55(1)
C(121)	5510(5)	122(1)	7065(3)	44(1)
C(122)	4046(6)	-152(2)	7664(4)	61(1)
C(123)	4731(7)	-459(2)	8768(4)	70(1)
C(124)	6923(7)	-504(2)	9299(4)	68(1)
C(125)	8390(7)	-242(2)	8719(4)	77(1)
C(126)	7720(6)	70(2)	7616(4)	62(1)
C(211)	5856(5)	2824(1)	8794(3)	49(1)
C(212)	4577(6)	2848(2)	9796(4)	70(1)
C(213)	5272(8)	3096(2)	11028(5)	89(2)
C(214)	7276(9)	3303(2)	11294(5)	87(1)
C(215)	8577(7)	3289(2)	10344(5)	82(1)
C(216)	7895(7)	3047(2)	9091(5)	70(1)
C(221)	3740(5)	3001(1)	5993(3)	48(1)
C(222)	1700(6)	3190(2)	6056(4)	71(1)
C(223)	845(8)	3584(2)	5247(5)	90(1)
C(224)	1963(9)	3799(2)	4348(5)	81(1)
C(225)	3961(9)	3613(2)	4251(4)	85(1)
C(226)	4851(7)	3217(2)	5068(4)	67(1)

Tabela B.4. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **2.1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cu	48(1)	36(1)	44(1)	1(1)	11(1)	0(1)
O(1)	48(1)	45(2)	70(2)	-2(1)	14(1)	-1(1)
P(1)	45(1)	37(1)	45(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
P(2)	54(1)	38(1)	56(1)	-3(1)	17(1)	3(1)
O(11)	50(1)	38(1)	56(1)	-5(1)	3(1)	5(1)
O(12)	54(1)	53(2)	68(2)	7(1)	8(1)	-9(1)
O(21)	66(1)	38(1)	61(2)	-2(1)	19(1)	-9(1)
O(22)	65(2)	62(2)	88(2)	-3(2)	30(1)	19(1)
N(11)	64(2)	40(2)	40(2)	2(1)	10(1)	-1(1)
C(12)	82(3)	65(3)	64(3)	13(2)	9(2)	-23(2)
C(13)	119(4)	79(3)	65(3)	16(2)	26(3)	-22(3)
C(14)	98(3)	87(3)	49(2)	12(2)	7(2)	11(3)
C(15)	63(2)	126(4)	60(3)	17(3)	2(2)	6(3)
C(16)	56(2)	101(4)	53(2)	18(2)	10(2)	3(2)
N(21)	56(2)	45(2)	48(2)	6(1)	9(1)	4(1)
C(22)	79(2)	74(3)	62(2)	20(2)	28(2)	31(2)
C(23)	70(3)	83(3)	82(3)	28(3)	23(2)	18(2)
C(24)	133(5)	101(4)	58(3)	40(3)	7(3)	15(3)
C(25)	85(3)	113(4)	96(4)	50(3)	10(3)	27(3)
C(26)	130(4)	79(3)	70(3)	28(3)	46(3)	33(3)
C(111)	47(2)	38(2)	37(2)	4(1)	5(1)	3(1)
C(112)	51(2)	64(2)	46(2)	-7(2)	4(2)	3(2)
C(113)	62(2)	80(3)	57(2)	-15(2)	-4(2)	-7(2)
C(114)	85(3)	61(3)	46(2)	-11(2)	2(2)	-4(2)
C(115)	87(3)	62(3)	50(2)	-9(2)	11(2)	19(2)
C(116)	57(2)	59(2)	47(2)	0(2)	1(2)	8(2)
C(121)	48(2)	38(2)	43(2)	-8(2)	4(2)	3(2)
C(122)	57(2)	64(2)	60(2)	11(2)	6(2)	4(2)
C(123)	79(3)	66(3)	63(3)	14(2)	13(2)	-1(2)
C(124)	86(3)	68(3)	46(2)	7(2)	-1(2)	13(2)

C(125)	58(2)	94(4)	69(3)	15(3)	-12(2)	10(2)
C(126)	54(2)	67(3)	60(2)	5(2)	0(2)	0(2)
C(211)	52(2)	40(2)	55(2)	5(2)	10(2)	2(2)
C(212)	60(2)	83(3)	66(3)	-18(2)	12(2)	-5(2)
C(213)	88(3)	113(4)	65(3)	-32(3)	15(2)	-9(3)
C(214)	106(4)	77(3)	65(3)	-12(2)	-15(3)	6(3)
C(215)	73(3)	78(3)	84(3)	8(3)	-14(3)	-23(2)
C(216)	67(3)	74(3)	69(3)	0(2)	12(2)	-15(2)
C(221)	59(2)	40(2)	48(2)	-7(2)	15(2)	-6(2)
C(222)	69(2)	65(3)	85(3)	22(2)	27(2)	12(2)
C(223)	87(3)	78(3)	102(4)	12(3)	6(3)	18(3)
C(224)	119(4)	52(3)	63(3)	1(2)	-9(3)	-8(3)
C(225)	133(4)	73(3)	57(3)	10(2)	35(3)	-19(3)
C(226)	88(3)	58(2)	63(2)	1(2)	35(2)	-4(2)

Tabela B.5. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 2.2 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Cu	3677(1)	7843(1)	2334(1)	36(1)
O(1)	2459(2)	8899(1)	2391(1)	41(1)
P(1)	4535(1)	8782(1)	3620(1)	42(1)
P(2)	4809(1)	9072(1)	1286(1)	41(1)
O(11)	4633(2)	8035(1)	3209(1)	44(1)
O(12)	3498(2)	9480(1)	3429(1)	50(1)
O(21)	4965(2)	8321(1)	1702(1)	47(1)
O(22)	3703(2)	9726(1)	1462(1)	48(1)
N(1)	1817(2)	7118(1)	2583(1)	48(1)
N(2)	4749(3)	6728(1)	2240(1)	47(1)
C(1)	2289(3)	6231(2)	2537(2)	64(1)
C(2)	3915(3)	6145(2)	2643(2)	65(1)
C(11)	549(3)	7275(2)	2172(2)	98(1)
C(12)	1369(4)	7325(2)	3207(1)	73(1)
C(21)	4710(4)	6448(2)	1601(2)	87(1)
C(22)	6317(3)	6761(2)	2436(2)	87(1)
C(111)	3999(3)	8424(2)	4368(1)	42(1)
C(112)	4502(3)	7662(2)	4588(2)	63(1)
C(113)	4130(4)	7392(2)	5166(2)	75(1)
C(114)	3236(4)	7883(3)	5528(2)	73(1)
C(115)	2702(4)	8627(2)	5317(2)	67(1)
C(116)	3081(3)	8900(2)	4745(2)	54(1)
C(121)	6426(3)	9185(2)	3696(1)	43(1)
C(122)	6884(4)	9665(2)	4177(1)	66(1)
C(123)	8357(4)	9982(2)	4209(2)	85(1)
C(124)	9326(4)	9809(2)	3753(2)	80(1)
C(125)	8907(4)	9345(2)	3270(2)	78(1)
C(126)	7465(4)	9028(2)	3243(2)	64(1)
C(211)	6680(3)	9502(2)	1207(1)	39(1)
C(212)	7892(4)	9107(2)	1450(2)	57(1)
C(213)	9335(4)	9421(2)	1385(2)	72(1)
C(214)	9548(4)	10134(2)	1060(2)	69(1)
C(215)	8361(4)	10537(2)	804(1)	66(1)
C(216)	6910(3)	10227(2)	871(1)	52(1)
C(221)	4354(3)	8695(2)	532(1)	40(1)
C(222)	5224(4)	8098(2)	248(2)	69(1)
C(223)	4877(4)	7805(2)	-327(2)	80(1)
C(224)	3661(5)	8131(2)	-629(2)	72(1)
C(225)	2818(4)	8724(2)	-355(2)	73(1)
C(226)	3140(3)	8998(2)	222(2)	58(1)

Tabela B.6. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 2.2. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cu	35(1)	35(1)	39(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	41(1)	44(1)	38(1)	1(1)	-2(1)	4(1)
P(1)	49(1)	38(1)	39(1)	-2(1)	-8(1)	2(1)
P(2)	45(1)	39(1)	39(1)	6(1)	4(1)	2(1)
O(11)	49(1)	42(1)	42(1)	-7(1)	-12(1)	3(1)
O(12)	57(1)	44(1)	49(1)	-4(1)	-11(1)	12(1)
O(21)	47(1)	46(1)	48(1)	14(1)	14(1)	10(1)
O(22)	53(1)	45(1)	46(1)	4(1)	4(1)	12(1)
N(1)	38(1)	48(1)	57(2)	9(1)	-3(1)	-11(1)
N(2)	51(2)	35(1)	55(2)	1(1)	14(1)	-1(1)
C(1)	69(2)	51(2)	72(3)	7(2)	11(2)	-23(2)
C(2)	74(2)	38(2)	82(2)	11(2)	22(2)	2(2)
C(11)	51(2)	112(3)	129(4)	30(3)	-37(2)	-27(2)
C(12)	66(2)	72(2)	80(3)	10(2)	30(2)	-6(2)
C(21)	137(4)	51(2)	72(3)	-19(2)	36(3)	5(2)
C(22)	50(2)	54(2)	156(4)	4(2)	13(3)	13(2)
C(111)	38(2)	45(2)	43(2)	-1(2)	-9(1)	-9(1)
C(112)	58(2)	67(2)	64(2)	15(2)	0(2)	9(2)
C(113)	74(3)	75(3)	76(3)	31(2)	-10(2)	1(2)
C(114)	58(2)	106(3)	55(2)	19(3)	-1(2)	-24(2)
C(115)	62(2)	82(3)	58(3)	-9(2)	11(2)	-20(2)
C(116)	56(2)	52(2)	54(2)	-5(2)	2(2)	-3(2)
C(121)	54(2)	35(1)	39(2)	4(1)	-9(2)	-2(2)
C(122)	83(3)	75(2)	41(2)	6(2)	-7(2)	-22(2)
C(123)	91(3)	103(3)	60(3)	8(2)	-34(2)	-47(3)
C(124)	63(3)	71(3)	106(4)	38(3)	-27(3)	-17(2)
C(125)	61(3)	58(2)	114(3)	3(2)	14(2)	-2(2)
C(126)	66(3)	46(2)	80(3)	-6(2)	7(2)	-9(2)
C(211)	44(2)	40(2)	31(2)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(212)	55(2)	52(2)	65(2)	9(2)	4(2)	-2(2)
C(213)	46(2)	69(2)	101(3)	-2(2)	2(2)	4(2)
C(214)	65(3)	69(2)	74(3)	-13(2)	18(2)	-22(2)
C(215)	96(3)	58(2)	43(2)	1(2)	19(2)	-31(2)
C(216)	68(2)	46(2)	42(2)	3(2)	-1(2)	-6(2)
C(221)	42(2)	36(2)	42(2)	0(1)	2(2)	-3(1)
C(222)	74(2)	82(3)	50(2)	-7(2)	-5(2)	20(2)
C(223)	98(3)	80(2)	64(3)	-20(2)	11(2)	14(2)
C(224)	82(3)	81(3)	52(2)	-15(2)	-7(2)	-19(2)
C(225)	68(2)	82(3)	68(3)	-12(2)	-26(2)	1(2)
C(226)	58(2)	59(2)	57(2)	-12(2)	-9(2)	3(2)

Tabela B.7. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **3** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U _{eq}
Hg(1)	2590(1)	4969(1)	5512(1)	19(1)
P(1)	5505(1)	4053(1)	6111(1)	16(1)
P(2)	350(1)	4270(1)	3474(1)	17(1)
O(11)	4074(4)	4370(1)	6603(2)	21(1)
O(12)	6195(4)	4274(1)	5003(2)	22(1)
O(21)	1041(4)	4334(1)	4704(2)	24(1)
O(22)	-1079(4)	4644(1)	3108(2)	21(1)
C(111)	4890(5)	3337(2)	5831(3)	16(1)
C(112)	5496(6)	3039(2)	4904(4)	24(1)
C(113)	5023(6)	2489(2)	4708(4)	33(1)
C(114)	3984(6)	2224(2)	5437(4)	34(1)
C(115)	3361(6)	2512(2)	6355(4)	33(1)
C(116)	3816(6)	3066(2)	6547(4)	27(1)
C(121)	7122(5)	4027(2)	7207(3)	16(1)
C(122)	6699(6)	3951(2)	8349(3)	26(1)
C(123)	7927(7)	3900(2)	9189(4)	33(1)
C(124)	9570(6)	3942(2)	8916(4)	33(1)
C(125)	10005(6)	4026(2)	7790(4)	28(1)
C(126)	8763(6)	4060(2)	6940(4)	22(1)
C(211)	-258(5)	3547(2)	3312(3)	16(1)
C(212)	290(6)	3134(2)	4084(4)	27(1)
C(213)	-192(7)	2580(2)	3906(4)	35(1)

C(214)	-1173(6)	2432(2)	2956(4)	29(1)
C(215)	-1681(6)	2836(2)	2180(4)	29(1)
C(216)	-1244(6)	3393(2)	2366(4)	25(1)
C(221)	1980(5)	4372(2)	2489(3)	18(1)
C(222)	3584(6)	4220(2)	2809(4)	27(1)
C(223)	4838(6)	4273(2)	2031(4)	35(1)
C(224)	4468(6)	4465(2)	934(4)	33(1)
C(225)	2865(6)	4610(2)	612(4)	29(1)
C(226)	1610(5)	4568(2)	1387(3)	20(1)

Tabela B.8. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **3**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg(1)	18(1)	13(1)	26(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
P(1)	21(1)	12(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
P(2)	18(1)	15(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
O(11)	20(2)	19(1)	24(2)	3(1)	-2(1)	8(1)
O(12)	31(2)	21(1)	15(1)	7(1)	-2(1)	-8(1)
O(21)	31(2)	22(2)	19(2)	-6(1)	0(1)	-7(1)
O(22)	20(2)	16(1)	26(2)	3(1)	7(1)	6(1)
C(111)	18(2)	12(2)	19(2)	3(2)	-3(2)	1(2)
C(112)	25(2)	21(2)	25(2)	-3(2)	-2(2)	3(2)
C(113)	42(3)	23(2)	35(3)	-10(2)	-11(3)	3(2)
C(114)	38(3)	14(2)	49(3)	2(2)	-19(3)	-6(2)
C(115)	32(3)	21(2)	46(3)	14(2)	-1(2)	-8(2)
C(116)	31(3)	21(2)	29(2)	0(2)	-1(2)	2(2)
C(121)	19(2)	10(2)	20(2)	-1(2)	-6(2)	2(2)
C(122)	31(3)	27(2)	19(2)	-3(2)	0(2)	6(2)
C(123)	42(3)	38(3)	17(2)	-6(2)	-2(2)	11(3)
C(124)	32(3)	23(2)	41(3)	-9(2)	-25(2)	7(2)
C(125)	12(2)	17(2)	55(3)	4(2)	-5(2)	0(2)
C(126)	22(2)	19(2)	26(2)	8(2)	1(2)	0(2)
C(211)	14(2)	14(2)	20(2)	-6(2)	1(2)	-2(2)
C(212)	30(3)	22(2)	28(2)	-2(2)	-13(2)	2(2)
C(213)	41(3)	21(2)	42(3)	5(2)	-12(3)	-4(2)
C(214)	29(3)	17(2)	40(3)	-7(2)	-1(2)	-3(2)
C(215)	25(3)	26(2)	34(3)	-9(2)	-8(2)	-2(2)
C(216)	30(3)	22(2)	22(2)	-1(2)	-4(2)	1(2)
C(221)	20(2)	13(2)	20(2)	-5(2)	0(2)	0(2)
C(222)	26(3)	30(2)	26(2)	-5(2)	-1(2)	4(2)
C(223)	14(2)	46(3)	45(3)	-13(2)	1(2)	5(2)
C(224)	30(3)	31(2)	39(3)	-7(2)	15(2)	-8(2)
C(225)	33(3)	29(2)	24(2)	1(2)	6(2)	-7(2)
C(226)	16(2)	18(2)	27(2)	-1(2)	2(2)	-4(2)

Tabela B.9. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **3.1** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{eq}
Hg	5000	5000	5000	39(1)
P	-44(2)	5799(1)	3682(1)	39(1)
O(1)	2423(5)	5581(2)	3792(2)	48(1)
O(2)	-1688(5)	5451(2)	4270(2)	58(1)
N(1)	5084(6)	6095(2)	5746(2)	41(1)
C(2)	3336(9)	6586(3)	5688(3)	63(1)
C(3)	3407(12)	7319(4)	6048(4)	81(2)
C(4)	5351(12)	7544(4)	6511(4)	78(2)
C(5)	7148(11)	7046(4)	6589(4)	77(2)
C(6)	6966(9)	6330(3)	6190(3)	63(1)
C(11)	-227(7)	6857(3)	3734(3)	43(1)
C(12)	1512(9)	7333(3)	3475(4)	59(1)
C(13)	1329(12)	8142(4)	3487(4)	82(2)

C(14)	-576(14)	8491(4)	3766(5)	92(2)
C(15)	-2304(13)	8045(4)	4030(4)	86(2)
C(16)	-2173(10)	7224(4)	4021(4)	61(1)
C(21)	-1027(6)	5605(2)	2565(3)	37(1)
C(22)	310(7)	5801(3)	1891(3)	51(1)
C(23)	-445(9)	5696(3)	1024(3)	61(1)
C(24)	-2592(10)	5383(4)	837(3)	64(1)
C(25)	-3925(10)	5176(3)	1492(4)	60(2)
C(26)	-3186(8)	5294(3)	2357(3)	51(1)

Tabela B.10. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto 3.1. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	42(1)	36(1)	39(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
P	35(1)	44(1)	38(1)	7(1)	-1(1)	1(1)
O(1)	40(2)	57(2)	46(2)	6(2)	-4(1)	7(1)
O(2)	51(2)	73(3)	51(2)	21(2)	8(2)	-6(2)
N(1)	46(2)	38(2)	38(2)	-3(2)	-2(2)	-2(2)
C(2)	60(3)	70(4)	59(3)	-15(3)	-7(2)	16(3)
C(3)	86(5)	67(4)	88(5)	-20(3)	-1(4)	27(4)
C(4)	102(5)	54(4)	78(4)	-20(3)	16(4)	-5(3)
C(5)	81(4)	65(4)	82(4)	-21(3)	-20(3)	-15(3)
C(6)	59(3)	50(3)	76(4)	-7(3)	-18(3)	0(2)
C(11)	45(2)	44(2)	40(2)	-1(2)	-6(2)	2(2)
C(12)	54(3)	54(3)	68(3)	2(3)	-3(3)	-4(3)
C(13)	85(4)	59(4)	97(5)	6(3)	-17(4)	-19(3)
C(14)	112(6)	52(4)	107(6)	-11(4)	-36(5)	12(4)
C(15)	97(5)	76(5)	84(5)	-20(4)	-5(4)	41(4)
C(16)	64(3)	63(4)	57(3)	-3(3)	1(3)	13(3)
C(21)	37(2)	33(2)	41(2)	4(2)	1(2)	2(2)
C(22)	47(2)	54(3)	50(3)	-5(2)	2(2)	-5(2)
C(23)	70(3)	67(4)	46(3)	-5(3)	9(2)	-1(3)
C(24)	74(4)	71(4)	44(3)	-10(3)	-13(3)	0(3)
C(25)	51(3)	68(3)	59(3)	-11(3)	-9(3)	-6(2)
C(26)	42(3)	54(3)	55(3)	-2(3)	-2(2)	-3(2)

Tabela B.11. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto 3.2 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{eq}
Hg	0	0	5000	29(1)
P(1)	-499(1)	2270(1)	7232(1)	29(1)
P(2)	560(1)	1097(1)	2521(1)	27(1)
O(11)	-1006(4)	1574(3)	6019(3)	40(1)
O(12)	-763(4)	1714(3)	8148(3)	35(1)
O(21)	820(4)	1152(3)	3764(3)	33(1)
O(22)	-290(4)	-9(3)	1629(3)	32(1)
N(1)	2394(4)	420(3)	6090(3)	27(1)
C(1)	3420(6)	624(4)	5598(4)	32(1)
C(2)	4965(6)	926(4)	6242(4)	34(1)
C(3)	5474(6)	1016(5)	7415(5)	36(1)
C(4)	4412(6)	792(5)	7916(4)	35(1)
C(5)	2888(5)	502(4)	7232(4)	29(1)
C(111)	1518(5)	2851(4)	7752(4)	29(1)
C(112)	2174(6)	3126(5)	6981(5)	40(1)
C(113)	3722(7)	3607(5)	7397(6)	48(2)
C(114)	4579(6)	3789(5)	8553(6)	48(2)
C(115)	3939(6)	3506(5)	9318(6)	44(1)
C(116)	2400(6)	3025(4)	8914(5)	34(1)
C(121)	-1424(6)	3468(4)	7285(5)	36(1)
C(122)	-2221(8)	3733(6)	6265(7)	62(2)
C(123)	-2895(10)	4682(8)	6319(10)	85(3)
C(124)	-2731(9)	5389(6)	7346(11)	78(3)

C(125)	-1938(8)	5137(5)	8344(8)	64(2)
C(126)	-1282(7)	4187(5)	8330(6)	45(1)
C(211)	-512(5)	2157(4)	2075(4)	29(1)
C(212)	-541(6)	3063(5)	2925(5)	40(1)
C(213)	-1295(7)	3920(5)	2600(6)	47(1)
C(214)	-2026(6)	3872(5)	1451(6)	45(1)
C(215)	-2014(6)	2967(5)	609(5)	42(1)
C(216)	-1262(6)	2114(5)	909(5)	36(1)
C(221)	2352(5)	1409(4)	2327(4)	30(1)
C(222)	2407(6)	1150(5)	1221(5)	38(1)
C(223)	3757(7)	1403(6)	1045(6)	50(2)
C(224)	5086(7)	1904(6)	1971(6)	53(2)
C(225)	5052(7)	2164(5)	3065(6)	51(2)
C(226)	3694(6)	1931(5)	3264(5)	38(1)

Tabela B.12. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **3.2**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Hg	22(1)	35(1)	28(1)	5(1)	7(1)	5(1)
P(1)	25(1)	26(1)	34(1)	4(1)	9(1)	5(1)
P(2)	26(1)	27(1)	29(1)	11(1)	9(1)	4(1)
O(11)	40(2)	33(2)	37(2)	-1(2)	6(2)	9(2)
O(12)	30(2)	31(2)	44(2)	8(2)	17(2)	5(1)
O(21)	33(2)	38(2)	30(2)	13(2)	11(1)	7(2)
O(22)	28(2)	29(2)	36(2)	11(1)	7(1)	5(1)
N(1)	22(2)	31(2)	29(2)	8(2)	10(2)	8(2)
C(1)	27(2)	38(3)	34(2)	7(2)	14(2)	8(2)
C(2)	27(2)	41(3)	37(3)	7(2)	18(2)	9(2)
C(3)	23(2)	41(3)	40(3)	5(2)	7(2)	11(2)
C(4)	29(3)	44(3)	29(2)	8(2)	6(2)	8(2)
C(5)	26(2)	33(3)	30(2)	7(2)	12(2)	6(2)
C(111)	28(2)	19(2)	38(3)	2(2)	12(2)	6(2)
C(112)	41(3)	32(3)	53(3)	14(2)	22(3)	8(2)
C(113)	45(3)	39(3)	75(4)	23(3)	34(3)	13(3)
C(114)	28(3)	36(3)	80(5)	15(3)	17(3)	7(2)
C(115)	33(3)	34(3)	54(3)	6(2)	2(2)	7(2)
C(116)	31(3)	25(2)	43(3)	5(2)	10(2)	7(2)
C(121)	28(3)	27(3)	47(3)	8(2)	10(2)	1(2)
C(122)	53(4)	54(4)	70(4)	19(3)	6(3)	20(3)
C(123)	58(5)	77(6)	123(8)	58(6)	12(5)	26(4)
C(124)	49(4)	31(4)	173(10)	39(5)	55(5)	19(3)
C(125)	55(4)	32(3)	119(7)	10(4)	52(4)	12(3)
C(126)	42(3)	33(3)	66(4)	6(3)	30(3)	8(2)
C(211)	24(2)	31(3)	34(2)	11(2)	11(2)	4(2)
C(212)	34(3)	42(3)	40(3)	9(2)	10(2)	9(2)
C(213)	42(3)	35(3)	56(4)	3(3)	13(3)	11(2)
C(214)	35(3)	35(3)	66(4)	23(3)	12(3)	12(2)
C(215)	36(3)	44(3)	47(3)	22(3)	7(2)	10(2)
C(216)	36(3)	35(3)	36(3)	11(2)	9(2)	9(2)
C(221)	29(2)	28(2)	36(3)	13(2)	10(2)	4(2)
C(222)	37(3)	44(3)	36(3)	16(2)	13(2)	10(2)
C(223)	54(4)	58(4)	54(4)	27(3)	32(3)	18(3)
C(224)	41(3)	58(4)	76(5)	34(3)	31(3)	10(3)
C(225)	31(3)	50(4)	61(4)	13(3)	6(3)	-4(2)
C(226)	34(3)	40(3)	34(3)	9(2)	8(2)	0(2)

Tabela B.13. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **4.1** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	X	Y	Z	U_{eq}
Pb(1)	0	0	5000	17(1)
N(1)	-3587(2)	-4217(4)	5443(1)	25(1)

O(1)	-2511(2)	-1405(4)	5062(1)	34(1)
C(1)	-2650(3)	-3440(5)	5166(1)	26(1)
C(2)	-4513(4)	-2687(6)	5668(1)	39(1)
C(3)	-3603(3)	-6583(5)	5598(2)	38(1)
P(1)	566(1)	4948(1)	5959(1)	18(1)
O(11)	-60(2)	2849(3)	5698(1)	25(1)
O(12)	771(2)	6989(3)	5634(1)	28(1)
C(111)	2239(3)	4210(4)	6315(1)	17(1)
C(112)	2828(3)	2080(4)	6282(1)	22(1)
C(113)	4140(3)	1606(5)	6545(1)	28(1)
C(114)	4859(3)	3251(5)	6846(1)	28(1)
C(115)	4282(3)	5379(5)	6889(1)	26(1)
C(116)	2979(3)	5852(5)	6627(1)	21(1)
C(121)	-468(3)	5777(5)	6457(1)	18(1)
C(122)	-1086(3)	7892(5)	6464(1)	26(1)
C(123)	-1869(3)	8445(6)	6855(1)	33(1)
C(124)	-2012(3)	6914(6)	7241(1)	33(1)
C(125)	-1379(4)	4810(5)	7243(1)	34(1)
C(126)	-618(3)	4228(5)	6849(1)	24(1)

Tabela B.14. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **4.1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	23(1)	13(1)	15(1)	1(1)	5(1)	1(1)
N(1)	27(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
O(1)	34(1)	30(1)	40(1)	10(1)	16(1)	4(1)
C(1)	25(1)	29(1)	24(1)	0(1)	6(1)	6(1)
C(2)	40(2)	39(2)	42(2)	-9(2)	21(2)	-3(1)
C(3)	33(2)	27(2)	55(2)	11(2)	7(2)	-2(1)
P(1)	22(1)	18(1)	14(1)	-1(1)	2(1)	5(1)
O(11)	26(1)	27(1)	22(1)	-12(1)	-1(1)	3(1)
O(12)	34(1)	28(1)	23(1)	11(1)	7(1)	8(1)
C(111)	20(1)	16(1)	14(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(112)	26(1)	18(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(113)	26(1)	24(1)	34(2)	4(1)	8(1)	7(1)
C(114)	18(1)	38(2)	27(2)	7(1)	2(1)	0(1)
C(115)	25(1)	28(2)	26(2)	-3(1)	3(1)	-7(1)
C(116)	24(1)	19(1)	21(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
C(121)	19(1)	19(1)	16(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
C(122)	28(1)	21(1)	28(2)	-4(1)	6(1)	3(1)
C(123)	29(2)	33(2)	40(2)	-15(1)	11(1)	3(1)
C(124)	22(1)	50(2)	30(2)	-19(2)	11(1)	-6(1)
C(125)	30(2)	48(2)	24(2)	1(1)	7(1)	-8(1)
C(126)	24(1)	28(1)	21(1)	1(1)	7(1)	0(1)

Tabela B.15. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **4.2** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	X	Y	Z	U_{eq}
Pb	2552(1)	6124(1)	6238(1)	21(1)
O(11)	5854(7)	6464(1)	5517(3)	26(1)
O(21)	5276(8)	5901(1)	7489(3)	24(1)
O(22)	9424(8)	6168(1)	7273(3)	24(1)
O(12)	10124(8)	6496(1)	5081(3)	27(1)
P(1)	7656(3)	6624(1)	4895(1)	22(1)
P(2)	7832(3)	5820(1)	7589(1)	21(1)
N(1)	2898(9)	6826(2)	6940(4)	21(1)
C(11)	4863(12)	6963(2)	7343(4)	26(2)
C(12)	5167(13)	7385(2)	7653(5)	34(2)
C(13)	3404(12)	7678(2)	7512(5)	32(2)
C(14)	1354(13)	7539(2)	7100(5)	30(2)

C(15)	1163(12)	7114(2)	6845(4)	24(2)
C(111)	7547(12)	7221(2)	4860(4)	24(2)
C(112)	9401(13)	7454(2)	4533(5)	34(2)
C(113)	9291(14)	7904(2)	4478(5)	38(2)
C(114)	7400(15)	8125(2)	4775(5)	40(2)
C(115)	5588(14)	7899(2)	5115(5)	36(2)
C(116)	5656(13)	7441(2)	5153(5)	31(2)
C(121)	6875(11)	6447(2)	3766(4)	21(2)
C(122)	8416(12)	6507(2)	3066(4)	25(2)
C(123)	7833(13)	6375(2)	2198(5)	31(2)
C(124)	5711(13)	6173(2)	2007(5)	32(2)
C(125)	4194(12)	6112(2)	2685(5)	30(2)
C(126)	4757(13)	6252(2)	3559(5)	29(2)
C(211)	8508(12)	5323(2)	6992(5)	25(2)
C(212)	10607(12)	5111(2)	7140(5)	30(2)
C(213)	11200(13)	4741(2)	6648(5)	35(2)
C(214)	9656(14)	4584(2)	5996(5)	34(2)
C(215)	7552(13)	4790(2)	5836(5)	38(2)
C(216)	7010(12)	5152(2)	6346(5)	31(2)
C(221)	8568(12)	5717(2)	8762(5)	25(2)
C(222)	7001(13)	5507(2)	9317(5)	30(2)
C(223)	7595(15)	5430(2)	10217(5)	39(2)
C(224)	9699(15)	5558(3)	10570(5)	42(2)
C(225)	11248(14)	5769(3)	10040(5)	44(2)
C(226)	10681(13)	5843(2)	9138(5)	34(2)

Tabela B.16. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **4.2**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	21(1)	18(1)	24(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
O(11)	23(3)	29(3)	25(3)	7(2)	5(2)	-3(2)
O(21)	23(3)	22(2)	29(3)	3(2)	3(2)	1(2)
O(22)	29(3)	21(2)	23(3)	0(2)	5(2)	-6(2)
O(12)	24(3)	34(3)	22(3)	1(2)	-5(2)	7(2)
P(1)	21(1)	22(1)	23(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
P(2)	20(1)	21(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
N(1)	19(3)	15(3)	27(3)	-9(2)	-1(3)	-2(2)
C(11)	25(4)	26(4)	27(4)	-5(3)	-3(3)	0(3)
C(12)	27(5)	35(4)	38(5)	-9(4)	-7(4)	-11(4)
C(13)	32(5)	21(4)	42(5)	-4(4)	0(4)	3(4)
C(14)	30(5)	22(4)	39(5)	1(3)	3(4)	4(3)
C(15)	23(4)	25(4)	24(4)	-3(3)	0(3)	-1(3)
C(111)	26(4)	26(4)	19(4)	-5(3)	-2(3)	-4(3)
C(112)	25(5)	34(4)	42(5)	3(4)	-7(4)	-1(4)
C(113)	44(5)	33(5)	36(5)	9(4)	-6(4)	-8(4)
C(114)	59(6)	13(4)	48(5)	-1(4)	-9(5)	1(4)
C(115)	44(5)	29(4)	34(5)	6(4)	1(4)	7(4)
C(116)	33(5)	29(4)	31(5)	0(3)	9(4)	3(4)
C(121)	24(4)	13(3)	24(4)	7(3)	-7(3)	4(3)
C(122)	23(4)	27(4)	24(4)	2(3)	-2(3)	1(3)
C(123)	37(5)	34(4)	22(4)	-3(4)	5(4)	1(4)
C(124)	38(5)	32(4)	25(4)	-8(3)	-7(4)	2(4)
C(125)	18(4)	32(4)	38(5)	-9(4)	-13(4)	1(3)
C(126)	30(4)	21(4)	37(5)	0(3)	-1(4)	2(3)
C(211)	23(4)	28(4)	25(4)	7(3)	1(3)	-2(3)
C(212)	30(4)	25(4)	34(5)	-1(3)	-6(4)	0(3)
C(213)	33(5)	32(4)	39(5)	-4(4)	1(4)	8(4)
C(214)	45(5)	22(4)	35(5)	1(4)	1(4)	5(4)
C(215)	39(5)	35(5)	39(5)	-7(4)	-12(4)	7(4)
C(216)	22(4)	27(4)	43(5)	-3(4)	-12(4)	7(3)
C(221)	19(4)	25(4)	30(4)	3(3)	-3(3)	0(3)
C(222)	28(4)	27(4)	33(5)	5(4)	3(4)	-2(3)
C(223)	47(6)	38(5)	33(5)	11(4)	11(4)	5(4)
C(224)	58(6)	46(5)	21(5)	0(4)	0(4)	13(5)
C(225)	30(5)	60(6)	39(5)	-13(5)	-17(4)	4(4)
C(226)	31(5)	45(5)	26(5)	-7(4)	-4(4)	-3(4)

Tabela B.17. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **4.3** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	X	Y	Z	U_{eq}
Pb	4348(1)	3330(1)	7462(1)	19(1)
P(1)	9111(4)	4304(2)	6200(2)	17(1)
P(2)	-527(4)	2496(1)	8820(1)	19(1)
S(1)	6412(4)	5197(2)	8278(2)	24(1)
C(11)	9200(18)	4812(7)	8676(6)	33(2)
C(12)	5970(20)	5841(6)	9162(7)	40(3)
S(1A)	6450(40)	4807(13)	9085(13)	23(6)
S(2)	6333(4)	1670(2)	5898(2)	30(1)
O(10)	4675(11)	4540(4)	8385(4)	29(2)
O(11)	7188(11)	4141(4)	6752(4)	24(1)
O(12)	11412(11)	3885(4)	6391(4)	22(1)
O(20)	4735(13)	2218(5)	6285(6)	53(2)
O(21)	1051(11)	2926(4)	8247(4)	23(1)
O(22)	-3086(11)	2626(5)	8674(4)	33(2)
C(21)	9240(20)	1977(8)	6225(8)	40(3)
C(22)	6340(30)	823(8)	6591(11)	70(4)
C(111)	8037(15)	4116(5)	5069(5)	20(2)
C(112)	5845(15)	3809(5)	4839(6)	21(2)
C(113)	5088(15)	3682(5)	3956(6)	23(2)
C(114)	6549(16)	3863(5)	3323(6)	22(2)
C(115)	8742(17)	4162(5)	3543(6)	26(2)
C(116)	9497(16)	4274(5)	4419(5)	24(2)
C(121)	9691(15)	5356(5)	6211(5)	19(2)
C(122)	11837(18)	5643(6)	6498(6)	31(2)
C(123)	12265(18)	6450(6)	6507(6)	34(2)
C(124)	10555(18)	6967(6)	6183(6)	30(2)
C(125)	8384(17)	6678(6)	5888(6)	32(2)
C(126)	7946(18)	5878(6)	5889(6)	31(2)
C(211)	-30(17)	1447(6)	8745(6)	23(2)
C(212)	-1625(17)	918(6)	9024(6)	29(2)
C(213)	-1225(18)	115(6)	9004(6)	31(2)
C(214)	785(19)	-175(6)	8716(6)	33(2)
C(215)	2386(18)	348(6)	8422(7)	32(2)
C(216)	2010(17)	1150(6)	8446(6)	30(2)
C(221)	433(15)	2687(5)	9957(5)	19(2)
C(222)	2637(16)	2992(6)	10219(6)	26(2)
C(223)	3382(15)	3066(6)	11085(6)	32(2)
C(224)	1976(18)	2830(6)	11723(6)	34(2)
C(225)	-221(16)	2543(6)	11474(6)	27(2)
C(226)	-1001(16)	2462(5)	10600(5)	24(2)

Tabela B.18. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **4.3**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb	16(1)	19(1)	20(1)	3(1)	1(1)	0(1)
P(1)	12(1)	22(1)	18(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
P(2)	16(1)	24(1)	17(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
S(1)	22(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(11)	24(5)	41(7)	31(5)	-11(5)	-8(4)	9(5)
C(12)	43(6)	32(6)	48(6)	-10(5)	9(5)	-2(5)
S(2)	26(1)	39(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	-6(1)
O(10)	21(3)	29(4)	39(4)	-6(3)	10(3)	-8(3)
O(11)	26(3)	26(3)	20(3)	2(3)	4(2)	-2(3)
O(12)	24(3)	20(3)	21(3)	8(2)	-7(2)	1(3)
O(20)	21(4)	41(5)	95(7)	-19(4)	-1(4)	8(3)
O(21)	28(3)	26(3)	17(3)	9(2)	6(2)	-2(3)
O(22)	22(3)	47(5)	31(3)	6(3)	0(3)	2(3)
C(21)	30(6)	56(9)	33(6)	-3(6)	0(5)	-6(6)
C(22)	52(8)	41(8)	119(13)	13(8)	24(9)	0(6)
C(111)	20(4)	23(4)	16(4)	0(3)	4(3)	1(4)

C(112)	18(4)	23(5)	22(4)	1(3)	1(3)	-2(4)
C(113)	17(4)	22(4)	29(5)	2(4)	2(4)	1(4)
C(114)	27(5)	17(4)	21(4)	-1(3)	2(4)	4(4)
C(115)	35(5)	22(5)	22(4)	2(4)	10(4)	1(4)
C(116)	24(4)	20(4)	28(5)	3(4)	0(4)	-1(4)
C(121)	17(4)	19(4)	21(4)	-2(3)	0(3)	-1(3)
C(122)	30(5)	25(5)	39(5)	7(4)	6(4)	-5(4)
C(123)	31(5)	38(6)	32(5)	-2(4)	3(4)	-8(5)
C(124)	38(6)	14(4)	40(6)	1(4)	12(5)	-3(4)
C(125)	26(5)	28(5)	42(5)	-5(4)	-1(4)	9(4)
C(126)	36(6)	21(5)	32(5)	-4(4)	-8(4)	0(4)
C(211)	24(5)	30(5)	13(4)	6(4)	0(4)	-5(4)
C(212)	23(5)	30(5)	34(5)	-1(4)	1(4)	-7(4)
C(213)	32(5)	28(5)	34(5)	-4(4)	2(4)	-10(4)
C(214)	49(6)	20(5)	27(5)	-2(4)	-10(4)	-4(5)
C(215)	27(5)	28(5)	40(5)	-10(4)	-3(4)	1(4)
C(216)	26(5)	31(5)	33(5)	-2(4)	7(4)	-1(4)
C(221)	22(4)	15(4)	20(4)	0(3)	7(3)	3(3)
C(222)	26(5)	29(4)	25(4)	0(4)	9(4)	-2(4)
C(223)	19(4)	47(6)	28(4)	-14(4)	1(4)	-2(4)
C(224)	36(6)	44(7)	21(5)	-8(4)	-5(4)	9(5)
C(225)	29(5)	34(5)	20(4)	-3(4)	8(4)	-6(4)
C(226)	27(5)	24(5)	21(4)	-2(4)	5(4)	-2(4)

Tabela B.19. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **4.4** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{eq}
Pb(1)	5000	10000	7194(1)	10(1)
O(11)	4023(1)	7584(3)	7732(2)	17(1)
C(11)	3018(1)	4537(4)	8019(2)	12(1)
P(1)	3805(1)	5252(2)	7364(1)	11(1)
N(1)	5000	10000	9138(2)	12(1)
O(12)	4277(1)	3274(3)	7512(1)	15(1)
C(12)	2936(1)	2421(5)	8510(2)	16(1)
C(15)	1890(2)	5564(5)	8530(2)	21(1)
C(14)	1812(2)	3484(5)	9026(2)	19(1)
C(16)	2493(1)	6088(5)	8035(2)	16(1)
C(13)	2333(2)	1919(5)	9025(2)	18(1)
C(21)	3584(1)	5475(4)	5983(2)	12(1)
C(26)	3693(1)	3686(5)	5288(2)	14(1)
C(22)	3282(1)	7481(5)	5606(2)	15(1)
C(24)	3205(2)	5852(5)	3884(2)	20(1)
C(23)	3086(2)	7654(5)	4565(2)	20(1)
C(25)	3510(2)	3873(5)	4237(2)	19(1)
C(4)	5000	10000	11328(2)	11(1)
C(5)	4809(1)	11927(4)	10760(2)	12(1)
C(6)	4813(1)	11860(4)	9671(2)	13(1)
C(7)	5000	10000	12489(2)	11(1)
C(8)	4759(1)	8140(5)	13060(2)	14(1)
N(2)	5000	10000	14701(2)	16(1)
C(9)	4771(1)	8210(5)	14146(2)	16(1)

Tabela B.20. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **4.4**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pb(1)	11(1)	12(1)	8(1)	0	0	1(1)
O(11)	14(1)	16(1)	20(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(11)	13(1)	14(2)	8(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
P(1)	10(1)	11(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	1(1)
N(1)	14(1)	14(1)	9(1)	0	0	-4(2)

O(12)	14(1)	17(1)	14(1)	2(1)	0(1)	5(1)
C(12)	17(1)	16(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
C(15)	14(1)	26(2)	23(1)	0(1)	3(1)	4(1)
C(14)	14(2)	26(2)	18(2)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(16)	16(1)	17(1)	16(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(13)	20(2)	18(2)	15(1)	2(1)	-1(1)	-6(1)
C(21)	8(1)	13(2)	14(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(26)	13(1)	12(1)	17(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
C(22)	13(1)	14(1)	18(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(24)	13(1)	34(2)	14(1)	6(1)	-4(1)	-9(1)
C(23)	13(1)	24(2)	23(2)	11(1)	-2(1)	-1(1)
C(25)	16(2)	25(2)	15(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(4)	10(1)	12(1)	12(1)	0	0	0(3)
C(5)	14(1)	10(1)	13(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	16(2)	10(1)	12(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(7)	9(1)	15(1)	11(1)	0	0	3(3)
C(8)	15(1)	15(1)	12(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)
N(2)	15(1)	22(1)	12(1)	0	0	-1(3)
C(9)	16(1)	19(1)	14(1)	7(1)	2(1)	-1(1)

Tabela B.21. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **6** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U _{eq}
Cd(1)	2573(1)	5052(1)	712(1)	35(1)
P(1)	-416(1)	4324(1)	1581(1)	38(1)
P(2)	5612(1)	5919(1)	1072(1)	37(1)
O(11)	1030(2)	4690(1)	1939(2)	45(1)
C(212)	4999(4)	6626(1)	710(3)	40(1)
C(217)	5590(5)	6895(2)	-216(3)	57(1)
C(213)	3959(4)	6909(2)	1391(4)	60(1)
C(216)	5150(6)	7445(2)	-459(5)	79(1)
C(215)	4136(6)	7721(2)	229(5)	83(2)
C(214)	3530(5)	7460(2)	1147(5)	79(1)
C(111)	-1962(4)	4414(1)	2586(3)	42(1)
C(116)	-1614(4)	4613(2)	3675(3)	52(1)
C(113)	-4724(5)	4262(2)	3094(5)	96(2)
C(112)	-3538(4)	4240(2)	2302(4)	73(1)
C(115)	-2802(6)	4625(2)	4472(4)	73(1)
C(114)	-4343(6)	4443(2)	4174(5)	87(2)
C(121)	185(3)	3606(1)	1750(3)	38(1)
C(126)	-361(5)	3196(2)	1004(4)	68(1)
C(124)	1070(5)	2501(2)	2149(4)	74(1)
C(122)	1168(4)	3455(2)	2686(3)	56(1)
C(123)	1613(5)	2904(2)	2888(4)	70(1)
C(125)	86(6)	2643(2)	1209(5)	92(2)
O(21)	4193(2)	5627(1)	1588(2)	50(1)
O(12)	-1126(3)	4402(1)	379(2)	52(1)
C(221)	7210(4)	5983(1)	2170(3)	39(1)
O(22)	6272(3)	5654(1)	25(2)	53(1)
C(222)	6813(5)	6073(2)	3281(3)	59(1)
C(225)	10056(5)	6025(2)	2801(5)	71(1)
C(226)	8841(4)	5964(1)	1917(4)	56(1)
C(223)	7997(6)	6150(2)	4136(4)	75(1)
C(224)	9610(6)	6125(2)	3880(5)	78(1)

Tabela B.22. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **6**. Os parâmetros U_{ij} correspondem à expressão: $-2\pi^2 [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cd(1)	33(1)	33(1)	40(1)	0(1)	2(1)	-3(1)
P(1)	39(1)	34(1)	40(1)	7(1)	4(1)	-2(1)
P(2)	40(1)	31(1)	41(1)	-6(1)	-2(1)	-4(1)
O(11)	43(1)	41(1)	51(2)	3(1)	12(1)	-10(1)
C(212)	39(2)	32(2)	48(2)	-4(1)	-6(2)	-1(1)

C(217)	59(2)	50(2)	63(3)	3(2)	4(2)	3(2)
C(213)	69(2)	48(2)	64(3)	-6(2)	6(2)	11(2)
C(216)	91(3)	57(3)	88(4)	25(3)	-5(3)	-1(2)
C(215)	83(3)	40(2)	122(5)	5(3)	-20(3)	11(2)
C(214)	75(3)	56(3)	105(4)	-17(3)	5(3)	24(2)
C(111)	38(2)	38(2)	51(2)	9(2)	8(2)	-1(1)
C(116)	48(2)	53(2)	57(3)	0(2)	10(2)	10(2)
C(113)	47(2)	117(4)	128(5)	12(4)	28(3)	-14(3)
C(112)	47(2)	93(3)	80(3)	3(3)	9(2)	-21(2)
C(115)	88(3)	75(3)	58(3)	2(2)	28(3)	27(2)
C(114)	77(3)	84(4)	106(5)	24(3)	49(3)	17(3)
C(121)	35(2)	39(2)	41(2)	5(1)	3(1)	-1(1)
C(126)	80(3)	41(2)	78(3)	-5(2)	-33(2)	2(2)
C(124)	83(3)	36(2)	99(4)	11(2)	-14(3)	8(2)
C(122)	65(2)	51(2)	51(3)	4(2)	-11(2)	5(2)
C(123)	84(3)	59(3)	65(3)	12(2)	-18(2)	15(2)
C(125)	110(4)	41(2)	119(5)	-13(2)	-42(3)	-2(2)
O(21)	47(1)	44(1)	59(2)	-4(1)	1(1)	-18(1)
O(12)	66(1)	53(1)	38(2)	11(1)	-5(1)	9(1)
C(221)	43(2)	30(2)	44(2)	0(1)	-2(2)	-1(1)
O(22)	72(2)	43(1)	42(2)	-11(1)	2(1)	9(1)
C(222)	60(2)	69(3)	47(3)	5(2)	-6(2)	-15(2)
C(225)	46(2)	50(2)	113(4)	-12(2)	-15(2)	5(2)
C(226)	49(2)	49(2)	68(3)	-15(2)	-2(2)	-3(2)
C(223)	99(3)	84(3)	41(3)	11(2)	-16(2)	-22(3)
C(224)	85(3)	51(2)	91(4)	8(2)	-46(3)	-4(2)

Tabela B.23. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **6.1** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{eq}
Cd	0	5000	5000	29(1)
N(1)	-38(4)	3872(2)	4142(2)	36(1)
C(2)	1742(6)	3374(2)	4226(2)	48(1)
C(3)	1625(8)	2633(3)	3900(3)	67(1)
C(4)	-402(8)	2402(3)	3428(3)	65(1)
C(5)	-2195(8)	2913(3)	3323(3)	63(1)
C(6)	-1974(6)	3638(2)	3688(2)	51(1)
P	5107(1)	4220(1)	6222(1)	31(1)
O(11)	2595(4)	4467(1)	6057(1)	37(1)
O(12)	6911(4)	4527(1)	5665(2)	42(1)
C(11)	6035(5)	4428(2)	7358(2)	33(1)
C(12)	8215(6)	4761(2)	7588(2)	43(1)
C(13)	8928(7)	4887(2)	8458(3)	50(1)
C(14)	7522(7)	4667(3)	9105(3)	53(1)
C(15)	5356(7)	4334(2)	8895(2)	52(1)
C(16)	4629(6)	4221(2)	8021(2)	43(1)
C(21)	5182(6)	3172(2)	6182(2)	36(1)
C(22)	7072(7)	2790(2)	5859(2)	48(1)
C(23)	7125(9)	1983(3)	5839(3)	66(1)
C(24)	5344(9)	1568(3)	6136(3)	72(1)
C(25)	3463(8)	1931(2)	6460(3)	64(1)
C(26)	3358(7)	2735(2)	6473(3)	48(1)

Tabela B.24. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **6.1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U^{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cd	27(1)	29(1)	30(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(1)	37(1)	35(2)	35(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C(2)	46(2)	51(2)	47(2)	-11(2)	-3(2)	7(2)
C(3)	71(3)	55(3)	74(3)	-14(2)	5(2)	21(2)
C(4)	88(3)	48(3)	62(3)	-20(2)	17(2)	-8(2)
C(5)	60(3)	62(3)	65(3)	-18(2)	-10(2)	-12(2)

C(6)	46(2)	46(2)	58(2)	-7(2)	-8(2)	2(2)
P	27(1)	34(1)	31(1)	6(1)	0(1)	0(1)
O(11)	30(1)	44(1)	38(1)	10(1)	-1(1)	5(1)
O(12)	33(1)	52(2)	42(1)	13(1)	6(1)	-5(1)
C(11)	33(2)	31(2)	36(2)	5(1)	1(1)	3(1)
C(12)	37(2)	49(2)	42(2)	2(2)	0(2)	-2(2)
C(13)	39(2)	59(3)	51(2)	-8(2)	-10(2)	-3(2)
C(14)	61(3)	61(3)	37(2)	-11(2)	-9(2)	8(2)
C(15)	63(2)	60(3)	34(2)	2(2)	11(2)	3(2)
C(16)	42(2)	46(2)	39(2)	3(2)	1(2)	-6(2)
C(21)	37(2)	37(2)	34(2)	0(1)	-3(1)	1(1)
C(22)	47(2)	48(2)	48(2)	0(2)	2(2)	7(2)
C(23)	70(3)	52(3)	74(3)	-13(2)	-5(2)	17(2)
C(24)	88(4)	36(2)	90(4)	-6(2)	-16(3)	1(2)
C(25)	68(3)	44(3)	79(3)	6(2)	-9(2)	-16(2)
C(26)	47(2)	44(2)	52(2)	3(2)	-2(2)	-8(2)

Tabela B.25. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **6.2** ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U_{eq}
Cd(1)	3053(1)	2739(1)	4194(1)	39(1)
Cd(2)	3070(1)	2256(1)	6871(1)	40(1)
S(1)	1395(2)	1957(1)	2479(1)	68(1)
S(2)	5409(2)	2729(1)	3694(2)	126(1)
O(1)	2358(3)	2302(1)	2847(2)	48(1)
O(2)	4260(3)	2866(1)	3349(2)	52(1)
C(1)	1377(6)	1535(2)	3302(4)	104(3)
C(2)	305(5)	2374(3)	2429(4)	96(3)
C(4)	5770(8)	2140(4)	3728(7)	104(4)
C(5)	6045(8)	3011(4)	3123(6)	89(3)
C(6)	5986(11)	2984(5)	4475(9)	155(6)
P(1)	4087(1)	3329(1)	6226(1)	47(1)
P(2)	929(1)	2553(1)	5051(1)	40(1)
P(3)	2542(1)	3786(1)	2897(1)	43(1)
P(4)	4240(1)	1681(1)	5405(1)	49(1)
O(11)	3919(3)	3164(1)	5360(2)	53(1)
O(12)	4105(3)	2922(1)	6870(2)	58(1)
O(21)	1534(3)	2539(1)	5957(2)	48(1)
O(22)	1549(3)	2554(1)	4458(2)	51(1)
O(31)	2386(3)	3495(1)	3612(2)	45(1)
O(32)	2406(3)	1506(1)	7107(2)	53(1)
O(41)	4007(3)	2034(1)	4664(2)	55(1)
O(42)	3782(3)	1804(1)	6066(2)	67(1)
C(111)	3137(6)	3823(2)	6227(5)	66(2)
C(112)	2452(5)	4034(3)	5529(5)	73(2)
C(113)	1707(7)	4416(3)	5541(7)	111(3)
C(114)	1660(9)	4586(3)	6271(9)	142(5)
C(115)	2340(12)	4377(4)	7001(8)	190(7)
C(116)	3073(9)	3999(3)	6982(6)	151(5)
C(121)	5504(5)	3553(3)	6512(5)	43(3)
C(122)	5738(6)	4086(3)	6601(5)	78(4)
C(123)	6790(7)	4258(2)	6770(6)	75(6)
C(124)	7608(5)	3896(4)	6850(5)	90(5)
C(125)	7375(6)	3363(3)	6761(5)	108(5)
C(126)	6322(7)	3192(2)	6593(5)	77(4)
C(131)	5203(6)	3748(3)	6675(5)	35(3)
C(132)	5414(7)	3939(3)	7475(5)	67(4)
C(133)	6285(7)	4270(3)	7819(4)	90(5)
C(134)	6946(6)	4410(3)	7364(6)	62(4)
C(135)	6735(7)	4219(4)	6565(6)	123(11)
C(136)	5863(8)	3888(3)	6220(4)	64(4)
C(211)	27(4)	3113(2)	4815(4)	44(2)
C(212)	25(5)	3443(2)	4188(4)	75(2)
C(213)	-709(7)	3862(3)	3990(5)	99(3)
C(214)	-1393(7)	3944(3)	4425(6)	100(3)
C(215)	-1351(6)	3625(3)	5058(5)	103(3)
C(216)	-659(6)	3208(3)	5252(4)	78(2)

C(221)	-5(19)	2014(7)	4824(19)	14(10)
C(222)	-960(20)	2069(8)	4168(19)	90(17)
C(223)	-1650(20)	1645(10)	3916(18)	110(18)
C(224)	-1390(20)	1165(9)	4320(20)	75(12)
C(225)	-440(30)	1110(8)	4980(20)	70(11)
C(226)	250(20)	1534(9)	5228(19)	58(10)
C(231)	-11(11)	1988(5)	4925(10)	49(11)
C(232)	-858(12)	1935(6)	4187(9)	41(6)
C(233)	-1584(10)	1524(6)	4087(9)	52(6)
C(234)	-1463(10)	1166(5)	4724(13)	90(8)
C(235)	-615(12)	1219(5)	5462(12)	77(7)
C(236)	111(10)	1630(6)	5563(10)	71(7)
C(241)	109(11)	1987(4)	4671(10)	52(8)
C(242)	-838(12)	1986(4)	4000(9)	65(8)
C(243)	-1360(11)	1516(6)	3712(8)	58(6)
C(244)	-936(13)	1046(5)	4094(8)	58(6)
C(245)	11(13)	1047(4)	4764(8)	48(5)
C(246)	534(10)	1517(5)	5053(8)	56(6)
C(315)	5316(6)	4506(3)	4278(5)	89(3)
C(321)	1526(5)	4298(2)	2727(5)	46(3)
C(322)	1487(5)	4631(3)	3361(3)	47(3)
C(323)	746(6)	5039(2)	3195(4)	62(3)
C(324)	44(5)	5115(2)	2395(5)	77(4)
C(325)	83(6)	4782(3)	1761(4)	116(5)
C(326)	824(7)	4374(3)	1927(4)	85(4)
C(331)	1628(7)	4328(3)	2513(7)	39(5)
C(332)	929(9)	4442(4)	2948(6)	79(6)
C(333)	174(9)	4841(4)	2675(8)	108(8)
C(334)	118(7)	5125(3)	1968(7)	59(5)
C(335)	817(9)	5011(4)	1533(5)	69(6)
C(336)	1572(8)	4612(4)	1806(6)	60(5)
C(411)	3904(10)	1035(3)	5082(6)	49(5)
C(412)	4423(11)	797(4)	4587(7)	88(5)
C(413)	4182(16)	281(4)	4328(8)	116(7)
C(414)	3420(17)	4(3)	4564(8)	95(6)
C(415)	2901(13)	242(4)	5059(6)	97(6)
C(416)	3142(10)	758(4)	5317(6)	55(5)
C(441)	3644(14)	1041(4)	4967(9)	56(6)
C(442)	3960(15)	775(5)	4376(10)	92(7)
C(443)	3483(18)	298(4)	4064(9)	86(7)
C(444)	2690(18)	88(4)	4344(9)	84(7)
C(445)	2374(15)	355(6)	4936(8)	112(8)
C(446)	2851(14)	831(5)	5247(8)	102(9)
C(421)	5637(5)	1719(4)	5953(5)	50(4)
C(422)	6234(7)	1278(3)	6304(6)	68(5)
C(423)	7336(7)	1320(3)	6697(6)	112(8)
C(424)	7843(5)	1803(4)	6740(6)	101(5)
C(425)	7246(8)	2244(3)	6389(6)	137(7)
C(426)	6143(7)	2202(3)	5996(5)	83(5)
C(431)	5707(7)	1544(4)	5755(8)	54(4)
C(432)	6367(10)	1629(4)	5278(5)	118(7)
C(433)	7471(10)	1557(4)	5623(8)	159(9)
C(434)	7915(7)	1402(4)	6444(9)	97(6)
C(435)	7255(11)	1318(4)	6922(6)	198(16)
C(436)	6150(10)	1389(4)	6577(7)	155(10)
C(311)	3819(5)	4117(2)	3225(4)	42(2)
C(312)	4276(6)	4270(3)	2669(5)	84(2)
C(313)	5247(7)	4546(3)	2905(6)	95(3)
C(314)	5739(6)	4665(3)	3715(6)	82(3)
C(316)	4343(5)	4236(3)	4029(4)	76(2)

Tabela B.26. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **6.2**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U^{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cd(1)	41(1)	44(1)	33(1)	1(1)	15(1)	7(1)

Cd(2)	52(1)	35(1)	34(1)	3(1)	15(1)	4(1)
S(1)	109(2)	58(1)	43(1)	-10(1)	31(1)	30(1)
S(2)	65(2)	159(2)	160(3)	37(2)	44(2)	36(2)
O(1)	61(3)	46(2)	38(2)	-5(2)	20(2)	-2(2)
O(2)	43(3)	56(3)	59(3)	4(2)	18(2)	11(2)
C(1)	205(9)	57(4)	72(6)	-6(4)	75(6)	-43(5)
C(2)	59(5)	173(8)	54(5)	3(5)	16(4)	-18(5)
P(1)	55(1)	48(1)	40(1)	-6(1)	16(1)	-18(1)
P(2)	38(1)	48(1)	36(1)	-2(1)	14(1)	0(1)
P(3)	45(1)	34(1)	44(1)	-5(1)	9(1)	8(1)
P(4)	60(1)	41(1)	50(1)	9(1)	22(1)	9(1)
O(11)	59(3)	60(3)	35(2)	-8(2)	9(2)	4(2)
O(12)	73(3)	52(2)	49(3)	3(2)	21(2)	-27(2)
O(21)	50(3)	53(2)	37(2)	-1(2)	12(2)	4(2)
O(22)	41(2)	77(3)	41(2)	0(2)	22(2)	6(2)
O(31)	49(3)	44(2)	45(3)	1(2)	21(2)	7(2)
O(32)	71(3)	38(2)	40(3)	4(2)	6(2)	-9(2)
O(41)	73(3)	43(2)	53(3)	18(2)	24(2)	20(2)
O(42)	100(4)	59(3)	56(3)	2(2)	44(3)	10(3)
C(111)	101(6)	39(4)	88(6)	-12(4)	72(5)	-11(4)
C(112)	50(5)	73(5)	99(7)	-29(5)	29(5)	-1(4)
C(113)	71(6)	75(6)	187(11)	-22(6)	43(7)	3(5)
C(114)	184(12)	52(6)	273(17)	-10(8)	190(13)	9(6)
C(115)	380(20)	86(8)	223(15)	54(8)	258(16)	61(10)
C(116)	300(14)	75(6)	144(9)	23(6)	164(10)	56(8)
C(211)	36(4)	51(4)	40(4)	3(3)	8(3)	2(3)
C(212)	82(6)	64(5)	85(6)	22(4)	35(5)	17(4)
C(213)	104(7)	61(5)	125(8)	34(5)	28(6)	20(5)
C(214)	91(7)	84(6)	117(9)	6(6)	24(6)	46(5)
C(215)	88(7)	129(8)	104(7)	24(6)	48(6)	59(6)
C(216)	78(6)	98(6)	73(5)	20(4)	45(5)	38(5)
C(315)	76(6)	105(6)	79(7)	-32(5)	14(5)	35(5)
C(311)	42(4)	38(3)	45(4)	-1(3)	13(4)	7(3)
C(312)	80(6)	103(6)	67(6)	-6(5)	24(5)	26(5)
C(313)	88(7)	102(6)	104(8)	14(6)	44(6)	19(5)
C(314)	71(6)	60(5)	116(8)	-3(5)	30(6)	-9(4)
C(316)	61(5)	108(6)	62(5)	-23(5)	23(4)	21(4)

Tabela B.27. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **6.3** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cd	7901(1)	4862(1)	10130(1)	26(1)
O(1)	8902(1)	3858(5)	9904(1)	40(1)
C(1)	8978(2)	1766(7)	9794(2)	35(1)
N(1)	9417(2)	999(6)	9491(1)	39(1)
C(11)	9440(2)	-1443(7)	9331(2)	56(1)
C(12)	9853(2)	2587(7)	9257(2)	64(2)
O(2)	6899(1)	5715(5)	10389(1)	42(1)
C(2)	6719(2)	7768(8)	10342(2)	39(1)
N(2)	6146(2)	8502(6)	10427(2)	48(1)
C(21)	5688(2)	6911(9)	10611(3)	92(2)
C(22)	5971(3)	10899(8)	10322(3)	80(2)
P(1)	8160(1)	-267(2)	11042(1)	26(1)
O(11)	7977(1)	1851(4)	10713(1)	40(1)
O(12)	8311(1)	-2478(4)	10752(1)	36(1)
P(2)	7484(1)	9868(2)	9199(1)	29(1)
O(21)	7780(1)	7747(4)	9476(1)	35(1)
O(22)	7459(1)	12104(4)	9513(1)	38(1)
C(111)	8853(2)	440(6)	11507(2)	31(1)
C(112)	9111(2)	-1177(8)	11886(2)	43(1)
C(113)	9663(2)	-698(9)	12216(2)	56(1)
C(114)	9960(2)	1424(9)	12170(2)	55(1)
C(115)	9709(2)	3030(8)	11805(2)	51(1)
C(116)	9157(2)	2572(7)	11472(2)	39(1)
C(121)	7527(2)	-830(7)	11472(2)	32(1)
C(122)	7493(2)	-2925(7)	11748(2)	44(1)
C(123)	7011(2)	-3281(9)	12091(2)	55(1)
C(124)	6572(2)	-1595(10)	12146(2)	63(2)

C(125)	6595(2)	495(9)	11870(2)	57(1)
C(126)	7077(2)	884(8)	11537(2)	45(1)
C(211)	7869(2)	10453(6)	8588(2)	34(1)
C(212)	8187(2)	12555(7)	8522(2)	46(1)
C(213)	8486(2)	12937(9)	8052(2)	58(1)
C(214)	8467(2)	11305(10)	7649(2)	64(2)
C(215)	8156(3)	9245(9)	7706(2)	60(1)
C(216)	7864(2)	8800(8)	8178(2)	48(1)
C(221)	6670(2)	9116(7)	8945(2)	35(1)
C(222)	6415(2)	6950(8)	9053(2)	46(1)
C(223)	5778(2)	6478(9)	8903(2)	59(1)
C(224)	5399(2)	8090(10)	8628(2)	61(1)
C(225)	5645(2)	10221(9)	8496(2)	63(2)
C(226)	6281(2)	10716(8)	8659(2)	49(1)

Tabela B.28. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **6.3**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U^{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Cd	29(1)	23(1)	27(1)	1(1)	5(1)	2(1)
O(1)	34(2)	32(2)	56(2)	-5(2)	14(1)	0(1)
C(1)	33(2)	31(2)	41(3)	1(2)	7(2)	-2(2)
N(1)	38(2)	31(2)	50(2)	0(2)	19(2)	0(2)
C(11)	56(3)	34(3)	80(4)	-8(3)	23(3)	4(2)
C(12)	70(4)	42(3)	88(4)	6(3)	51(3)	4(2)
O(2)	32(2)	41(2)	52(2)	-1(2)	12(1)	3(1)
C(2)	39(3)	39(3)	37(3)	-7(2)	3(2)	-1(2)
N(2)	35(2)	34(2)	77(3)	-5(2)	12(2)	2(2)
C(21)	48(3)	54(3)	180(7)	-5(4)	51(4)	-4(3)
C(22)	62(4)	44(3)	136(6)	0(3)	17(4)	14(3)
P(1)	33(1)	24(1)	23(1)	1(1)	5(1)	0(1)
O(11)	46(2)	34(2)	39(2)	11(1)	6(1)	0(1)
O(12)	42(2)	32(2)	34(2)	-8(1)	5(1)	2(1)
P(2)	35(1)	25(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
O(21)	38(2)	33(2)	33(2)	8(1)	-2(1)	0(1)
O(22)	45(2)	33(2)	37(2)	-4(1)	0(1)	-2(1)
C(111)	32(2)	29(2)	31(2)	-3(2)	9(2)	2(2)
C(112)	51(3)	41(2)	36(3)	1(2)	0(2)	1(2)
C(113)	58(3)	68(3)	39(3)	2(3)	-10(2)	17(3)
C(114)	40(3)	67(3)	56(3)	-20(3)	-3(2)	-5(3)
C(115)	38(3)	54(3)	60(3)	-15(3)	10(2)	-11(2)
C(116)	41(3)	38(2)	38(3)	-3(2)	3(2)	1(2)
C(121)	34(2)	34(2)	28(2)	-2(2)	4(2)	-2(2)
C(122)	49(3)	40(2)	42(3)	5(2)	8(2)	-5(2)
C(123)	70(4)	51(3)	45(3)	5(2)	18(3)	-15(3)
C(124)	62(4)	77(4)	52(3)	-10(3)	30(3)	-24(3)
C(125)	43(3)	67(3)	63(3)	-12(3)	20(3)	1(2)
C(126)	42(3)	41(2)	51(3)	-3(2)	8(2)	-1(2)
C(211)	36(2)	33(2)	31(2)	6(2)	0(2)	3(2)
C(212)	53(3)	44(3)	39(3)	9(2)	3(2)	-6(2)
C(213)	56(3)	61(3)	59(3)	25(3)	15(3)	-5(3)
C(214)	61(4)	86(4)	47(3)	25(3)	19(3)	16(3)
C(215)	70(4)	70(3)	40(3)	0(3)	15(3)	13(3)
C(216)	56(3)	46(3)	42(3)	-1(2)	7(2)	2(2)
C(221)	35(2)	38(2)	29(2)	-4(2)	2(2)	0(2)
C(222)	40(3)	45(3)	50(3)	-4(2)	-9(2)	-5(2)
C(223)	45(3)	61(3)	70(4)	-1(3)	1(3)	-15(3)
C(224)	37(3)	83(4)	60(4)	-16(3)	0(3)	-6(3)
C(225)	44(3)	86(4)	53(3)	0(3)	-12(2)	16(3)
C(226)	52(3)	49(3)	44(3)	3(2)	-4(2)	5(2)

Tabela B.29. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **5.1** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U _{eq}
Cd(1)	10000	5000	0	15(1)
P(1)	5176(2)	5910(1)	768(1)	15(1)
O(11)	7032(5)	6385(4)	362(1)	19(1)
O(12)	2727(5)	6484(4)	585(1)	19(1)
C(111)	6040(8)	6639(5)	1527(2)	18(1)
C(112)	8279(8)	6304(6)	1788(2)	25(1)
C(113)	8980(9)	6859(7)	2367(2)	31(1)
C(114)	7501(10)	7775(7)	2686(2)	33(1)
C(115)	5303(11)	8133(7)	2432(2)	34(1)
C(116)	4551(9)	7555(6)	1851(2)	24(1)
S(1A)	9656(3)	8635(2)	-535(1)	21(1)
C(1A)	6662(11)	9182(8)	-664(3)	26(1)
O(1A)	9988(7)	6940(4)	-775(2)	31(1)
C(2A)	10518(12)	9994(8)	-1082(3)	46(2)
S(1B)	11291(9)	8713(5)	-523(2)	16(2)
O(1B)	9988(7)	6940(4)	-775(2)	31(1)
C(1B)	14150(30)	9000(30)	-704(9)	24(4)
C(2B)	10518(12)	9994(8)	-1082(3)	46(2)

Tabela B.30. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **5.1**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U^{11} + \dots + 2 h k (a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cd(1)	17(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
P(1)	20(1)	10(1)	13(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
O(11)	24(2)	19(2)	14(1)	0(1)	2(1)	2(1)
O(12)	20(2)	18(2)	19(2)	-3(1)	-5(1)	0(1)
C(111)	23(2)	14(2)	14(2)	3(2)	0(2)	-4(2)
C(112)	25(2)	33(3)	17(2)	2(2)	1(2)	-5(2)
C(113)	24(2)	47(3)	20(2)	5(2)	-7(2)	-8(2)
C(114)	45(3)	38(3)	14(2)	-4(2)	-5(2)	-14(2)
C(115)	45(3)	33(3)	23(2)	-9(2)	2(2)	3(2)
C(116)	29(2)	24(2)	18(2)	-1(2)	0(2)	2(2)
S(1A)	29(1)	14(1)	19(1)	3(1)	-6(1)	-1(1)
C(1A)	23(3)	28(3)	29(3)	5(3)	9(3)	5(3)
O(1A)	58(2)	16(2)	19(2)	2(1)	4(2)	13(2)
C(2A)	60(4)	27(3)	49(3)	16(3)	-4(3)	-9(3)
S(1B)	21(3)	14(2)	15(2)	-6(2)	4(2)	10(2)
O(1B)	58(2)	16(2)	19(2)	2(1)	4(2)	13(2)
C(1B)	16(9)	27(10)	29(10)	-6(8)	-4(7)	8(7)
C(2B)	60(4)	27(3)	49(3)	16(3)	-4(3)	-9(3)

Tabela B.31. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **5.2** ($\text{Å}^2 \times 10^3$). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U _{eq}
Cd(1)	4138(1)	5075(1)	1052(1)	21(1)
Cd(2)	1909(1)	4891(1)	3010(1)	22(1)
Cd(3)	0	5000	5000	22(1)
C(11)	6106(4)	5229(3)	2308(3)	34(1)
P(1)	4592(1)	6031(1)	-324(1)	23(1)
P(2)	2253(1)	5755(1)	1588(1)	22(1)
P(3)	612(1)	5994(1)	3702(1)	23(1)
P(4)	3769(1)	4232(1)	2483(1)	22(1)
P(5)	1366(1)	3914(1)	4354(1)	24(1)

O(11)	4174(2)	5916(2)	284(2)	28(1)
O(12)	4692(2)	5458(2)	-786(2)	25(1)
O(21)	2092(2)	5771(2)	2330(2)	26(1)
O(22)	3210(2)	5668(2)	1559(2)	28(1)
O(31)	743(2)	5417(2)	3259(2)	29(1)
O(32)	239(3)	5879(2)	4341(2)	30(1)
O(41)	3984(2)	4207(2)	1763(2)	25(1)
O(42)	2796(2)	4293(2)	2466(2)	29(1)
O(51)	1797(3)	4043(2)	3747(2)	31(1)
O(52)	1232(2)	4470(2)	4820(2)	27(1)
C(111)	3940(4)	6667(3)	-911(3)	25(1)
C(112)	4292(4)	6986(3)	-1414(3)	31(1)
C(113)	3790(4)	7498(3)	-1846(4)	42(2)
C(114)	2956(5)	7671(3)	-1785(4)	49(2)
C(115)	2594(5)	7337(4)	-1307(4)	55(2)
C(116)	3089(4)	6841(3)	-862(3)	47(2)
C(211)	1790(3)	6493(3)	1107(3)	22(1)
C(212)	2292(4)	6885(3)	765(3)	28(1)
C(213)	1929(4)	7446(3)	399(3)	34(2)
C(214)	1037(4)	7622(3)	349(3)	33(1)
C(215)	533(4)	7245(3)	674(3)	33(1)
C(216)	905(4)	6686(3)	1058(3)	29(1)
C(311)	-106(4)	6580(3)	3093(3)	24(1)
C(312)	249(4)	7007(3)	2681(3)	30(1)
C(313)	-306(4)	7459(3)	2210(3)	37(2)
C(314)	-1222(4)	7483(3)	2135(3)	37(2)
C(315)	-1593(4)	7049(3)	2530(3)	36(2)
C(316)	-1043(4)	6604(3)	3008(3)	32(1)
C(411)	4244(4)	3506(3)	2996(3)	26(1)
C(412)	5152(4)	3348(3)	3091(3)	36(2)
C(413)	5521(4)	2794(3)	3494(4)	48(2)
C(414)	5006(4)	2395(3)	3795(3)	40(2)
C(415)	4099(4)	2541(3)	3682(3)	36(2)
C(416)	3717(4)	3104(3)	3294(3)	32(1)
C(511)	2025(3)	3276(3)	4940(3)	24(1)
C(512)	2900(4)	3122(3)	4905(3)	32(1)
C(513)	3402(4)	2638(3)	5346(3)	34(1)
C(514)	3067(4)	2303(3)	5838(3)	34(1)
C(515)	2196(4)	2457(3)	5877(3)	33(1)
C(516)	1681(4)	2939(3)	5426(3)	27(1)
C(12)	6786(4)	5482(3)	2906(3)	40(2)
C(13)	6625(4)	6051(3)	3227(3)	45(2)
C(14)	5813(4)	6357(3)	2954(4)	54(2)
C(15)	5156(4)	6078(3)	2356(3)	40(2)
C(21)	2989(4)	4535(3)	-582(3)	30(1)
C(22)	2333(4)	4210(3)	-1126(3)	37(2)
C(23)	1629(4)	3903(3)	-944(3)	36(2)
C(24)	1602(4)	3934(3)	-226(3)	34(1)
C(25)	2288(3)	4261(3)	294(3)	27(1)
C(31)	3726(4)	5736(3)	3826(4)	42(2)
C(32)	4440(5)	6006(3)	4365(4)	52(2)
C(33)	4548(5)	5866(4)	5092(4)	55(2)
C(34)	3942(4)	5456(4)	5264(3)	50(2)
C(35)	3238(4)	5200(3)	4698(3)	42(2)
C(41)	837(4)	3836(3)	1799(3)	35(1)
C(42)	193(4)	3514(3)	1238(4)	42(2)
C(43)	-583(4)	3855(3)	857(3)	38(2)
C(44)	-676(4)	4481(3)	1059(3)	46(2)
C(45)	-14(4)	4758(3)	1644(3)	40(2)
C(51)	1768(4)	5770(3)	5913(3)	38(2)
C(52)	2394(4)	6111(3)	6455(4)	50(2)
C(53)	2287(5)	6174(3)	7142(4)	54(2)
C(54)	1541(4)	5889(3)	7268(3)	49(2)
C(55)	927(1)	5555(1)	6698(1)	34(1)
N(1)	5304(1)	5526(1)	2042(1)	26(1)
N(2)	2967(1)	4564(1)	122(1)	26(1)
N(3)	3119(1)	5328(1)	3981(1)	30(1)
N(4)	743(1)	4442(1)	2006(1)	24(1)
N(5)	1037(1)	5493(1)	6030(1)	24(1)

Tabela B.32. Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides para o composto **5.2**. Os parâmetros U_{ij} correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U^{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Cd(1)	19(1)	22(1)	21(1)	0(1)	6(1)	1(1)
Cd(2)	20(1)	25(1)	21(1)	0(1)	6(1)	3(1)
Cd(3)	22(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(11)	24(3)	39(4)	32(3)	-7(3)	-2(2)	4(3)
P(1)	21(1)	22(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
P(2)	20(1)	23(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
P(3)	22(1)	23(1)	24(1)	0(1)	7(1)	0(1)
P(4)	21(1)	23(1)	23(1)	0(1)	8(1)	2(1)
P(5)	21(1)	24(1)	24(1)	1(1)	6(1)	3(1)
O(11)	39(2)	25(2)	23(2)	7(2)	15(2)	7(2)
O(12)	24(2)	26(2)	26(2)	-4(2)	10(2)	4(2)
O(21)	34(2)	27(2)	21(2)	4(2)	12(2)	6(2)
O(22)	22(2)	28(2)	38(2)	0(2)	15(2)	7(2)
O(31)	27(2)	31(2)	31(2)	-4(2)	14(2)	7(2)
O(32)	43(2)	26(2)	27(2)	10(2)	18(2)	6(2)
O(41)	32(2)	23(2)	25(2)	9(2)	15(2)	6(2)
O(42)	23(2)	30(2)	38(2)	3(2)	14(2)	6(2)
O(51)	43(2)	26(2)	28(2)	9(2)	17(2)	6(2)
O(52)	23(2)	28(2)	33(2)	-3(2)	11(2)	4(2)
C(111)	27(3)	27(3)	22(3)	2(2)	8(2)	3(2)
C(112)	23(3)	30(3)	37(4)	3(3)	4(3)	-9(3)
C(113)	46(4)	35(4)	41(4)	13(3)	6(3)	-12(3)
C(114)	62(5)	37(4)	39(4)	4(3)	1(3)	21(4)
C(115)	60(5)	70(5)	39(4)	20(4)	22(4)	37(4)
C(116)	47(4)	66(5)	34(4)	23(3)	19(3)	28(4)
C(211)	22(3)	24(3)	17(3)	-3(2)	3(2)	0(2)
C(212)	23(3)	27(3)	34(3)	-3(3)	10(3)	-6(2)
C(213)	37(4)	28(4)	33(4)	3(3)	6(3)	-8(3)
C(214)	40(4)	26(3)	30(3)	5(3)	7(3)	7(3)
C(215)	30(3)	38(4)	28(3)	-2(3)	7(3)	7(3)
C(216)	29(3)	34(3)	26(3)	9(3)	10(2)	9(3)
C(311)	24(3)	27(3)	23(3)	-7(2)	8(2)	-3(2)
C(312)	32(3)	35(4)	26(3)	-1(3)	14(3)	-3(3)
C(313)	49(4)	30(4)	32(4)	7(3)	13(3)	3(3)
C(314)	47(4)	35(4)	28(3)	4(3)	10(3)	11(3)
C(315)	33(3)	44(4)	30(3)	0(3)	8(3)	9(3)
C(316)	34(3)	34(4)	31(3)	2(3)	14(3)	2(3)
C(411)	26(3)	29(3)	21(3)	-1(2)	5(2)	-1(2)
C(412)	24(3)	37(4)	43(4)	11(3)	5(3)	3(3)
C(413)	33(4)	55(5)	55(5)	19(4)	11(3)	18(3)
C(414)	50(4)	35(4)	34(4)	15(3)	11(3)	11(3)
C(415)	42(4)	35(4)	35(4)	9(3)	17(3)	0(3)
C(416)	31(3)	35(4)	31(3)	7(3)	11(3)	1(3)
C(511)	24(3)	19(3)	28(3)	-5(2)	9(2)	-2(2)
C(512)	27(3)	37(4)	34(3)	0(3)	15(3)	4(3)
C(513)	31(3)	32(4)	39(4)	4(3)	10(3)	13(3)
C(514)	29(3)	29(3)	33(4)	3(3)	-6(3)	-1(3)
C(515)	41(4)	25(3)	29(4)	6(3)	6(3)	-8(3)
C(516)	21(3)	29(3)	30(3)	1(3)	6(2)	0(2)
C(12)	27(3)	50(4)	39(4)	2(3)	3(3)	3(3)
C(13)	34(4)	62(5)	33(4)	-19(3)	3(3)	-16(3)
C(14)	40(4)	56(5)	60(5)	-36(4)	6(3)	-6(3)
C(15)	30(3)	35(4)	50(4)	-15(3)	3(3)	-2(3)
C(21)	25(3)	36(4)	26(3)	-3(3)	5(2)	-7(2)
C(22)	31(3)	50(4)	28(3)	-12(3)	8(3)	-5(3)
C(23)	31(3)	33(4)	43(4)	-9(3)	8(3)	-7(3)
C(24)	29(3)	29(3)	44(4)	1(3)	10(3)	-2(3)
C(25)	21(3)	27(3)	32(3)	1(2)	7(2)	0(2)
C(31)	42(4)	41(4)	39(4)	2(3)	8(3)	-12(3)
C(32)	49(4)	57(5)	44(4)	-3(3)	3(3)	-26(4)
C(33)	45(4)	79(6)	32(4)	-16(4)	-2(3)	-24(4)
C(34)	41(4)	80(6)	25(4)	-5(3)	3(3)	-15(4)
C(35)	39(3)	56(4)	28(3)	-8(3)	8(3)	-11(3)
C(41)	32(3)	29(3)	39(4)	-4(3)	2(3)	0(3)
C(42)	35(3)	27(4)	57(4)	-13(3)	1(3)	-4(3)

C(43)	34(3)	42(4)	37(4)	-10(3)	5(3)	-3(3)
C(44)	34(4)	44(4)	46(4)	-7(3)	-9(3)	9(3)
C(45)	32(3)	32(4)	48(4)	-7(3)	2(3)	8(3)
C(51)	23(3)	49(4)	40(4)	10(3)	5(3)	-6(3)
C(52)	35(4)	40(4)	65(5)	18(4)	0(3)	-12(3)
C(53)	45(4)	40(4)	58(5)	-9(3)	-11(4)	-10(3)
C(54)	47(4)	65(5)	27(4)	-18(3)	-2(3)	-5(4)
C(55)	28(3)	43(4)	30(3)	-7(3)	10(3)	2(3)
N(1)	20(2)	30(3)	27(3)	-3(2)	4(2)	0(2)
N(2)	19(2)	31(3)	27(3)	-3(2)	3(2)	1(2)
N(3)	28(3)	32(3)	28(3)	-2(2)	4(2)	-2(2)
N(4)	21(2)	27(3)	24(3)	-3(2)	5(2)	1(2)
N(5)	20(2)	26(3)	25(3)	0(2)	6(2)	0(2)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)