

Universidade Federal de Santa Maria

Dissertação de Mestrado

**Análise Estrutural de Quatro Polímeros de  
Coordenação de Difenilfosfinatos de Metais  
Alcalinos e Alcalinos Terrosos**

Janaina Thomasi Facco

PPGQ

Santa Maria

Março - 2005

Análise Estrutural de Quatro Polímeros de Coordenação de  
Difenilfosfinatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Por

**Janaina Thomasi Facco**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química – área de  
concentração em **Química Inorgânica**, da Universidade Federal de Santa Maria  
(RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **MESTRE EM QUÍMICA**.

Santa Maria – RS – Brasil

2005

**Universidade Federal de Santa Maria  
Curso de Pós-Graduação em Química**

A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação.

**Análise Estrutural de Quatro Polímeros de Coordenação de  
Difenilfosfinatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos**

elaborada por

**Janaina Thomasi Facco**

como requisito parcial para obtenção do grau de

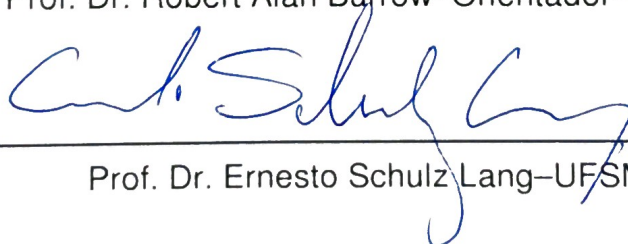
**Mestre em Química**

---

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Robert Alan Burrow–Orientador–UFSM



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang–UFSM



Prof. Dr. Herton Fenner–UFSM

Santa Maria, 04 de março de 2005

**UFSM**  
Biblioteca Central

Aos meus pais Jair e Sônia, pelo carinho, amizade e confiança, com todo o meu amor e minha gratidão. Sem vocês isso não seria possível, obrigado!

Ao Euclésio Simionatto, com muito carinho, por seu amor e amizade em todos os momentos. A sua família pela amizade e companheirismo. Obrigado!

## Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow, pelos conhecimentos transmitidos e pela orientação neste trabalho, o meu profundo reconhecimento.
- Aos professores, Dr. Ernesto Lang, Dr. Herton Fenner e Dr<sup>a</sup>. Fátima Squizani, pelas importantes contribuições e pela amizade.
- As amigas e colegas do laboratório: Márcia Siqueira, Olívia Corte, Rúbia, Aline Machado, Juliana e Tatiane por toda a contribuição na realização deste trabalho e pelo companheirismo.
- Aos colegas integrantes dos Laboratórios vizinhos Janaina, Estela, Aline, Paulo, Jairo, Maria de Fátima, Claudia, Davi, Fabiano e Lenice.
- A meus irmãos, cunhadas e sobrinha pela presença, carinho e amizade em todas as horas.
- Aos meus avós e tios que estiveram sempre presentes dando muita força e carinho.
- Aos demais colegas do Curso de Química pelo tempo compartilhado durante a realização deste trabalho
- Aos secretários do curso de Pós-Graduação: Ademir e Valéria por seus eficientes serviços.
- Aos órgãos financiadores: CAPES e CNPq pela concessão das bolsas e verbas.

## Resumo

**Título:** Análise Estrutural de Quatro Polímeros de Coordenação de Difenilfosfinatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

**Autora:** Janaina Thomasi Facco

**Orientador:** Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Neste trabalho foram caracterizados compostos com metais alcalinos e alcalinos terrosos com ligantes do tipo difenilfosfinato. Dos sete compostos sintetizados foram elucidadas quatro estruturas *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsO)], *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}(μ-O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].dmf, *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] e *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

O composto *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsO)], foi obtido pela cristalização em água/dimetilsulfóxido. Sua estrutura pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial  $P2_1/n$ , os parâmetros determinados foram  $a = 5,7089(2)$  Å,  $b = 16,4722(5)$  Å,  $c = 15,8658(5)$  Å e  $\beta = 96,738(2)^\circ$ ,  $R_1 = 0,0408$  e  $wR_2 = 0,0995$ . O centro metálico possui geometria de coordenação tetraédrica formada por quatro átomos de oxigênio, três átomos dos ligantes difenilfosfinato e um da molécula de dmsO. O ligante difenilfosfinato coordena em forma de ponte com os íons Li<sup>+</sup>, gerando um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico  $a$ . As distâncias de ligação Li–O na faixa de 1,895(3) Å a 1,978(3) Å.

O composto *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}(μ-O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].dmf foi obtido pela cristalização em água/dimetilformamida. Sua estrutura pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial  $P2_1/n$ , os parâmetros determinados foram  $a = 12,7637(2)$  Å,  $b = 22,3554(4)$  Å,  $c = 15,0003(2)$  Å,  $\beta = 103,0980(10)^\circ$ ,  $R_1 = 0,047$ ,  $wR_2 = 0,113$ . O centro metálico possui dois tipos de geometria de coordenação, tetraédrica e octaédrica. O centro metálico tetraédrico é formado por quatro átomos de oxigênio dos ligantes difenilfosfinato e o centro metálico octaédrico, onde se encontra o centro de inversão, é formado por seis átomos de oxigênio, sendo quatro dos ligantes difenilfosfinato e dois das moléculas de dmf. O ligante difenilfosfinato coordena em forma de ponte com os íons Mg<sup>2+</sup>, gerando um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico  $c$  e possui moléculas de dmf solvatadas ao longo da

cadeia. As distâncias de ligação Mg–O estão entre 1,9141(14) Å e 1,9318(14) Å no centro de coordenação tetraédrico e entre 2,0229(14) Å e 2,1370(15) Å para o centro de coordenação octaédrico.

O composto *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>], foi obtido pela cristalização em água/piridina. Sua estrutura pertence ao sistema cristalino monoclinico e grupo espacial *P*2<sub>1</sub>/*c*, os parâmetros determinados foram *a* = 5,7574(5) Å, *b* = 17,5592(16) Å, *c* = 15,4246(14) Å, *α* = 94,311(2)°, *R*<sub>1</sub> = 0,0327, *wR*<sub>2</sub> = 0,0724. O centro metálico de Ca, onde se encontra o centro de inversão, possui geometria de coordenação octaédrica formada por quatro átomos de oxigênio dos ligantes difenilfosfinatos na posição equatorial e dois átomos de nitrogênio das moléculas de piridina na posição axial. O ligante difenilfosfinato coordena aos íons Ca<sup>2+</sup> em forma de ponte, gerando um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico *a*. As distâncias de ligação Ca–O no centro de coordenação octaédrico na faixa de 2,2730(15) Å a 2,3277(14) Å e distâncias de ligação Ca–N de 2,536(2) Å.

O composto *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] foi obtido pela cristalização em água/metanol. Sua estrutura pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e grupo espacial *P*bca, os parâmetros determinados foram *a* = 20,0346(5) Å, *b* = 8,5413(2) Å, *c* = 31,1575(8) Å, *R*<sub>1</sub> = 0,037, *wR*<sub>2</sub> = 0,076. O centro metálico de Ba possui número de coordenação oito e geometria de coordenação entre um anti-prisma quadrado e um dodecaedro, formada por oito átomos de oxigênio. Coordenam ao centro metálico de Ba quatro ligantes difenilfosfinatos, que formam quelatos e duas moléculas de água. Os ligantes difenilfosfinato formam pontes com os íons Ba<sup>2+</sup>, gerando um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico *b*. Neste composto as distâncias de ligação Ba–O estão entre 2,638(3) Å e 2,922(3) Å.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Titulo: Análise Estrutural de Quatro Polímeros de Coordenação de Difenilfosfinatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Autora: Janaina Thomasi Facco

Dissertação de Mestrado em Química

Santa Maria, Março de 2005.



## Abstract

**Title:** Structural Analyses of Four Coordination Polymers de Diphenylphosphinates of Alkaline-Earth and Alkaline Metals

**Author:** Janaina Thomasi Facco

**Academic Advisor:** Prof. Dr. Robert Alan Burrow

In this work, the structures of four alkali and alkali-earth metal complexes of diphenylphosphinate ligands, *viz.* *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsO)], *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}( $\mu$ -O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].dmf, *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] e *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], were determined and analysed.

The compound *catena-poly*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsO)] was obtained by crystallization in water/dimethylsulfoxide. Its structure belongs to the monoclinic system and space group  $P2_1/n$ . The cell parameters are  $a = 5.7089(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.4722(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.8658(5) \text{ \AA}$  e  $\beta = 96.738(2)^\circ$ ; the refinement gives  $R_1 = 0.0408$  e  $wR_2 = 0.0995$ . The Li atom has a tetrahedral geometry coordination formed by four oxygen atoms, three from diphenylphosphinate ligand and one from the dmsO solvate. The diphenylphosphinate ligand forms bridges with Li<sup>+</sup> ions, creating a one-dimensional coordination polymer along the crystallographic  $a$  axis. The Li–O distances range between 1,895(3) Å and 1,978(3) Å.

The compound *catena-poly*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}( $\mu$ -O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].dmf was obtained from crystallization in water/dimethylformamide. Its structure belongs the monoclinic system and space group  $P2_1/n$  with cell parameters  $a = 12.7637(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.3554(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.0003(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.0980(10)^\circ$ . Refinement gives  $R_1 = 0.047$ ,  $wR_2 = 0.113$ . The two crystallographically independent Mg atoms show tetrahedral and octahedral coordination geometries. The first bonds to four oxygen atoms each from a bridging diphenylphosphine ligand. The second, which is located on a crystallographic center of inversion, bonds to six oxygen atoms, four each from a bridging diphenylphosphinate ligand and two from dmf solvate ligands. The bridging diphenylphosphinate ligands create a one dimensional coordination polymer in the direction of the crystallographic  $c$  axis. Solvated dmf molecules fill voids between the phenyl rings. The Mg–

O distances range from 1,9141(14) Å to 1,9318(14) Å for the tetrahedral Mg atom and between 2,0229(14) Å and 2,1370(15) Å for octahedral Mg atom.

The compound *catena*-poly-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>], was obtained from crystallization in water/pyridine. The structure belongs the monoclinic system and space group *P2<sub>1</sub>/c* with cell parameters  $a = 5.7574(5)$  Å,  $b = 17.5592(16)$  Å,  $c = 15.4246(14)$  Å,  $\beta = 94.311(2)^\circ$ . Refinement gives  $R_1 = 0.0327$ ,  $wR_2 = 0.0724$ . The Ca atom, which is located on a crystallographic center of inversion, has an approximately tetragonal coordination geometry formed by four equatorial oxygen atoms each from a diphenylphosphine ligand and two axial nitrogen atoms from the pyridine ligands. The diphenylphosphinate ligands form bridges between the Ca atoms, generating an one-dimensional coordination polymer in the direction of the crystallographic *a* axis. The Ca–O distances range between 2.2730(15) Å and 2.3277(14) Å and the Ca–N distance is 2.536(2) Å.

The compound *catena*-poly-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], was obtained from crystallization in water/methanol. Its structure belongs orthorhombic system, space group *Pbca* with cell parameters  $a = 20.0346(5)$  Å,  $b = 8.5413(2)$  Å,  $c = 31.1575(8)$  Å. Refinement gives  $R_1 = 0.037$ ,  $wR_2 = 0.076$ . The Ba atom is eight coordinated, with the geometry being between that of a square anti-prism and of a dodecahedron. Four diphenylphosphinate ligands, with two chelating, and two molecules of water coordinate to the Ba center. The diphenylphosphinate ligands form bridges between the Ba centers, creating one-dimensional coordination polymer in the direction of the crystallographic *b* axis. The Ba–O distances range between 2.638(3) Å and 2.922(3) Å.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Title: Structural Analyses of Four Coordination Polymers de Diphenylphosphinates of Alkaline-Earth and Alkaline Metals

Author: Janaina Thomasi Facco

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, March, 2005.

## Índice

Agradecimentos .....	v
Resumo .....	vi
Abstract .....	viii
Índice .....	x
Lista de Figuras .....	xii
Lista de Tabelas .....	xv
Lista de Histogramas.....	xvii
Lista de Siglas e Abreviaturas .....	xviii
1. Introdução .....	19
1.1. Propriedades Estruturais .....	19
1.2. Objetivos .....	23
2. Revisão Bibliográfica .....	24
2.1. Complexos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos com Ligantes do Tipo Organoxifosforados .....	24
3. Discussões dos Resultados .....	33
3.1. Discussão geral .....	33
3.1.1. Estudo das distâncias de ligação M–O .....	35
3.2. Discussão Estrutural do composto <b>5</b> <i>catena-poli</i> -[Li(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(dmsO)]. .....	41
3.3. Discussão Estrutural do composto <b>6</b> , <i>catena-poli</i> -[Mg <sub>2</sub> {Mg(dmf) <sub>2</sub> }(μ-O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]-dmf.....	44
3.4. Discussão Estrutural do composto <b>7</b> <i>catena-poli</i> -[Ca(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]. .....	48
3.5. Discussão Estrutural do composto <b>8</b> , <i>catena-poli</i> -[Ba(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]. .....	51
3.6. Espectroscopia no i.v para os compostos <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>4</b> .....	56
3.7. Aspectos Gerais das estruturas .....	59
4. Parte Experimental .....	62
4.1. Materiais e Métodos.....	62
4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho .....	62
4.1.2. Difração de raios-X.....	62
4.1.3. Análise elementar .....	62
4.1.4. Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética .....	62
4.1.5. Ponto de Fusão .....	62
4.1.6. Solventes e Reagentes .....	63
4.2. Procedimentos Experimentais .....	63
4.2.1. Obtenção dos compostos difenilfosfinatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. ....	63
4.3. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos <b>5</b> a <b>8</b> . .....	65

5. Conclusões e Perspectivas futuras .....	67
6. Referências Bibliográficas .....	69
A. Espectros de infravermelho dos compostos.....	71
B. Espectros de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}$ dos compostos.....	72
C. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos.....	75

## Lista de Figuras

Figura 1.1. Fórmula estrutural dos principais ácidos organoxifosforados: (a) ácido fosfônico e (b) ácido fosfínico.....	19
Figura 1.2. Formas de ligações em ponte formando cadeiras do ligante fosfinato. <sup>7</sup> .	20
Figura 1.3. Exemplos de modos de coordenação de ligantes organoxifosforados a centros metálicos. <sup>8</sup> .....	21
Figura 1.4. Ligações de hidrogênio típicas de (a) ácidos carboxílicos e (b) ácidos fosfínicos.....	22
Figura 2.1. Projeção da estrutura do composto $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{thf})]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio. <sup>13</sup> [simetria: <sup>a</sup> 1-x, -y, 1-z; <sup>b</sup> 2-x, -y, 1-z; <sup>c</sup> 1+x, y, z].....	25
Figura 2.2. Projeção da estrutura $[\text{Na}(\text{OOPPh}_2)(\text{thf})]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio. <sup>15</sup> [simetria <sup>a</sup> -2-x, 1-y, 2-z].....	26
Figura 2.3. Projeção da estrutura do composto $\text{Mg}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5)\cdot\text{H}_2\text{O}$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. <sup>18</sup> .....	27
Figura 2.4. Estrutura no estado sólido do composto de Mg com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. <sup>17</sup> [simetria <sup>a</sup> x, 1+y, z; <sup>b</sup> 1-x, 1-y, -z].....	28
Figura 2.5. Estrutura no estado sólido do composto de Sr com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. <sup>17</sup> [ <sup>a</sup> x, y+1, z; <sup>b</sup> x, -y, z-1/2; <sup>c</sup> -x+1, y+1, -z-1/2 ; <sup>d</sup> -x+1, -y, -z; <sup>e</sup> -x+1, y, -z-1/2].....	29
Figura 2.6. Projeção da estrutura do composto $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio. <sup>20</sup> [ <sup>a</sup> -x, -y, -z; <sup>b</sup> -x, y, 0,5-z; <sup>c</sup> x, -y, 0,5+z; <sup>d</sup> -x,1+y, 0,5-z; <sup>e</sup> x, 1+y, z] .....	30
Figura 2.7. Projeção da estrutura do composto $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. <sup>19</sup> [ <sup>a</sup> 1-x, y, 0,5-z; <sup>b</sup> x, 1-y, 0,5+z; <sup>c</sup> 1-x, 1+y, 0,5-z; <sup>d</sup> x,1+y, z; <sup>e</sup> 1-x, 1-y, -z] .....	32
Figura 2.8. Projeção da estrutura do composto $\text{Sr}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas. <sup>21</sup> [ <sup>a</sup> 1-x, y, 0,5-z; <sup>b</sup> x, 1-y, 0,5+z; <sup>c</sup> 1-x, 1+y, 0,5-z; <sup>d</sup> x,1+y, z; <sup>e</sup> 1-x, 1-y, -z] .....	32
Figura 3.1. Desprotonação do ácido difenilfosfínico (a) gerando o ânion difenilfosfinato com carga delocalizada (b) ou com carga localizada (c).....	34
Figura 3.2. Geometria dos centros metálicos pesquisados na literatura. ....	35

Figura 3.3. Projeção da cela unitária do composto <b>5</b> na direção [100].....	41
Figura 3.4. Projeção da estrutura molecular do composto <b>5</b> com a omissão dos átomos de hidrogênio.....	42
Figura 3.5. Geométrica de coordenação do centro metálico de Li no composto <b>5</b> ....	42
Figura 3.6. Projeção da cela unitária do composto <b>6</b> na direção [001].....	44
Figura 3.7. Projeção da estrutura molecular do composto <b>6</b> com a omissão dos átomos de hidrogênio.....	45
Figura 3.8. Projeção de um fragmento do composto <b>6</b> para melhor visualizar as moléculas de dmf solvatos.....	46
Figura 3.9. Geometria de coordenação do centro metálico de (a) Mg1 e (b) Mg2 no composto <b>6</b> .....	46
Figura 3.10. Projeção da cela unitária do composto <b>7</b> na direção [100].....	49
Figura 3.11. Projeção da estrutura molecular do composto <b>7</b> com a omissão dos átomos de hidrogênio.....	50
Figura 3.12. Geometria de coordenação do centro metálico de Ca no composto <b>7</b> ..	50
Figura 3.13. Projeção da cela unitária do composto <b>8</b> na direção [010].....	52
Figura 3.14. Projeção da estrutura molecular do composto <b>8</b> com a omissão dos átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos. ....	53
Figura 3.15. Geometria de coordenação do centro metálico de Ba no composto <b>8</b> ..	53
Figura 3.16. Duas possibilidades de geometria para o centro metálico de Ba no composto <b>8</b> , A (forma de anti-prisma quadrado); B (forma de um dodecaedro). <sup>31</sup> .....	54
Figura 3.17. Razão para correção de valores calculados utilizando valores experimentais do espectro de i.v. do composto <b>1</b> . <sup>34</sup> .....	58
Figura 3.18. Espectro de i.v. do composto <b>1</b> em KBr. ....	59
Figura A.1. Espectro de i.v.do composto <b>2</b> .....	71
Figura A.2. Espectro de i.v. do composto <b>3</b> .....	71
Figura A.3. Espectro de i.v. do composto <b>4</b> .....	72
Figura B.1. Espectro de r.m.n. do composto <b>1</b> . ....	72
Figura B.2. Espectro de r.m.n. do composto <b>2</b> . ....	73
Figura B.3. Espectro de r.m.n. do composto <b>3</b> . ....	73

Figura B.4. Espectro de r.m.n. do composto <b>4</b> . .....	74
Figura B.5. Espectro de r.m.n. do ácido difenilfosfínico. ....	74

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Soma dos raios covalentes, iônicos e de van der Waals [Å] para M–O e dados estatísticos dos histogramas. <sup>25,26,27,28</sup> .....	36
Tabela 3.2. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto <b>5</b> .....	43
Tabela 3.3. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto <b>6</b> .....	48
Tabela 3.4. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto <b>7</b> .....	51
Tabela 3.5. Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto <b>8</b> .	55
Tabela 3.6. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto <b>8</b> .....	56
Tabela 3.7. Atribuições do espectro de infravermelho dos composto <b>1 a 4</b> em relação ao ânion difenilfosfinato [Ph <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	58
Tabela 3.8. Distâncias de ligações em [Å] para o fragmento O–P–O nos compostos <b>5 a 8</b> .....	60
Tabela 4.1. Rendimentos dos compostos sintetizados <b>1 a 4</b> . .....	64
Tabela 4.2. Dados de análise elementar e espectroscopia r.m.n <sup>31</sup> P dos compostos sintetizados. ....	65
Tabela 4.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos <b>5 a 8</b> .....	66
Tabela C.1. Coordenadas atômicas ( x 10 <sup>4</sup> ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto <b>5</b> (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ). Desvio padrão entre parênteses. ....	75
Tabela C.2. Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup> ) dos átomos não hidrogenóides para o composto <b>5</b> . Os parâmetros U <sub>ij</sub> correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ . ....	76
Tabela C.3. Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio (10 <sup>-4</sup> ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos (Å <sup>2</sup> x 10 <sup>-3</sup> ) do composto <b>5</b> .....	77



Tabela C.4. Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto <b>6</b> ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre parênteses.....	78
Tabela C.5. Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto <b>6</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ . ....	80
Tabela C.6. Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto <b>6</b> .....	82
Tabela C.7. Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto <b>7</b> ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre parênteses.....	84
Tabela C.8. Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto <b>7</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ . ....	85
Tabela C.9. Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto <b>7</b> .....	86
Tabela C.10. Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto <b>8</b> ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre parênteses.....	87
Tabela C.11. Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto <b>8</b> . Os parâmetros $U_{ij}$ correspondem a expressão: $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ . ....	88
Tabela C.12. Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto <b>8</b> .....	89

## Lista de Histogramas

Histograma 3.1. Média das distâncias de ligação Li–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação tetraédrica. <sup>25</sup> .....	37
Histograma 3.2. Média das distâncias de ligação Mg–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica. <sup>25</sup> .....	38
Histograma 3.3. Média das distâncias de ligação Mg–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação tetraédrica. <sup>25</sup> .....	38
Histograma 3.4. Média das distâncias de ligação Ca–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica com quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio em posição trans. <sup>25</sup> .....	39
Histograma 3.5. Média das distâncias de ligação Ca–N, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica com quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio em posição trans. <sup>25</sup> .....	40
Histograma 3.6. Média das distâncias de ligação Ba–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a oito. <sup>25</sup> .....	40

## Lista de Siglas e Abreviaturas

Å	Ângstrom
mes	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
thf	Tetrahidrofurano
py	Piridina
dmf	Dimetilformamida
dmsO	Dimetilsulfoxido
pág.	Página
p.f.	ponto de fusão
%	Percentual
MeOH	Metanol
Ph	Fenila
i.v.	Infravermelho
v <sub>s</sub>	estiramento simétrico
v <sub>as</sub>	estiramento assimétrico
δ	deformação angular- i.v.
r.m.n.	ressonância nuclear magnética
δ	Deslocamento- r.m.n
<b>1</b>	Li(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O
<b>2</b>	Mg(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O
<b>3</b>	Ca(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
<b>4</b>	Ba(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
<b>5</b>	<i>catena-poli</i> -[Li(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(dmsO)]
<b>6</b>	<i>catena-poli</i> -[Mg <sub>2</sub> {Mg(dmf) <sub>2</sub> }(μ-O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]-dmf
<b>7</b>	<i>catena-poli</i> -[Ca(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ]
<b>8</b>	<i>catena-poli</i> -[Ba(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]

# 1. Introdução

Os compostos do tipo  $O=PR_n(OH)_{3-n}$  e  $PR_n(OH)_{3-n}$  ( $n = 1,2$  e R = grupamento alquil ou aril), chamados ligantes organoxifosforados e ilustrados na Figura 1.1, formam fortes interações intermoleculares devido a grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de P e O, as ligações P–O são muito estáveis. Complexos metálicos com estes ligantes levam à formação de sólidos supramoleculares e polímeros de coordenação, geralmente cristalinos, dentro dos quais existem moléculas distintas ou cadeias distintas com interações não covalentes.<sup>1</sup>



**Figura .1.** Fórmula estrutural dos principais ácidos organoxifosforados: (a) ácido fosfônico e (b) ácido fosfínico.

Existe o interesse em desenvolver a síntese de sólidos supramoleculares através do uso de ligações intermoleculares em um processo de auto-montagem no controle do empacotamento de sólidos cristalinos para que estes tenham propriedades específicas que possam ser úteis no estado sólido. Nos materiais poliméricos o interesse é devido a sua variedade de aplicações, incluindo sensores químicos, óptica não linear, catálise, membranas, troca iônica, revestimentos resistentes, lentes de contato, obturações dentárias e materiais para o estudo de reações de eletrotransferência fotoinduzida.<sup>2,3</sup>

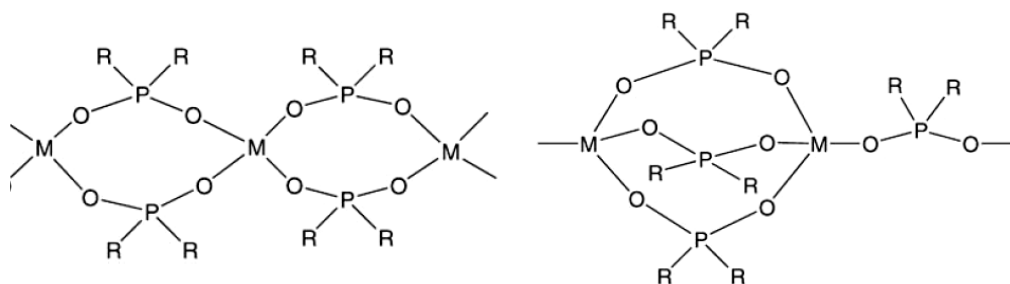
## 1.1. Propriedades Estruturais

Fosfinatos  $M[O_2PR_2]_n$  e fosfonatos  $M[O_3PR]_n$ , apresentam um grande interesse devido a variedade de estruturas que estes materiais apresentam.<sup>4,5</sup> A esta classe

pertence o difenilfosfinato  $M[Ph_2PO_2]_n$  derivado do ácido difenilfosfínico ( $Ph_2PO_2H$ ), o qual foi utilizado para este trabalho.

Observa-se que difenilfosfinato de metais alcalinos e alcalinos terrosos, no estado sólido, apresentam estruturas poliméricas unidimensionais em cadeias. Estas estruturas são semelhantes a dos complexos metal fenilfosfinatos e metal fosfonatos do tipo  $M(O_2HPR)_n$  e  $M(O_3PR)_n$  respectivamente, onde M envolve metais dos grupos 1, 2 e de transição, que formam laminas podendo gerar polímeros de coordenação, geralmente bidimensionais. As sutis diferenças nas dimensões entre compostos poliméricos do tipo fosfinatos e fosfonatos, segundo Clearfield,<sup>4</sup> são atribuídas ao número de átomos de oxigênio disponíveis para ligações com os centros metálicos (dois por fosfinatos e três por fosfonatos).

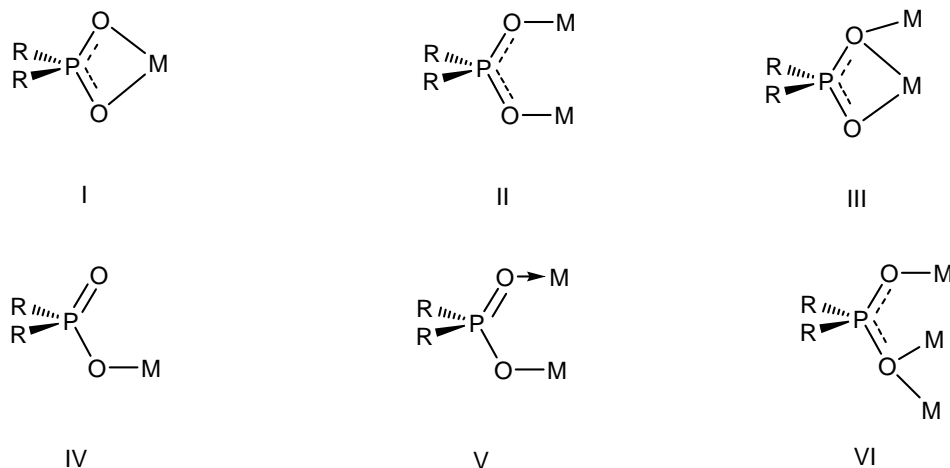
Nos polímeros de coordenação do tipo fosfinatos de metais onde o ligante fosfinato atua como bidentado, modelo genérico ilustrado na Figura 1.2, geralmente formam cadeias poliméricas em forma de cadeira através dos anéis que envolvem os átomos  $\dots M-O-P-O-M \dots$ .<sup>6</sup> Estes formam uma classe rara de compostos do tipo polímeros inorgânicos  $M(O_2PRR')_n$  onde os mais estudados são os fosfinatos de metais divalentes.<sup>7</sup>



**Figura .2.** Formas de ligações em ponte formando cadeiras do ligante fosfinato.<sup>7</sup>

A versatilidade no modo de coordenação dos grupos fosfinatos a vários centros metálicos resulta em diferentes formas de geometria nestes compostos,<sup>3</sup> na Figura 1.3 estão ilustrados os seis modos conhecidos de coordenação destes grupos.<sup>8</sup> O modo de coordenação do grupo fosfinato em cada complexo metal-fosfinato é em parte determinado pelo número e geometria de coordenação dos centros metálicos, então o conhecimento destes parâmetros auxiliará na determinação dos mesmos. Uma característica importante deste ligante é os dois grupos orgânicos R que ele

possui e que podem ser modificados para controlar o arranjo no cristal. Os fosfinatos formam ligações fortes com metais através de um ou dois átomos de oxigênio e pode interagir com moléculas vizinhas para formar ligações intermoleculares.

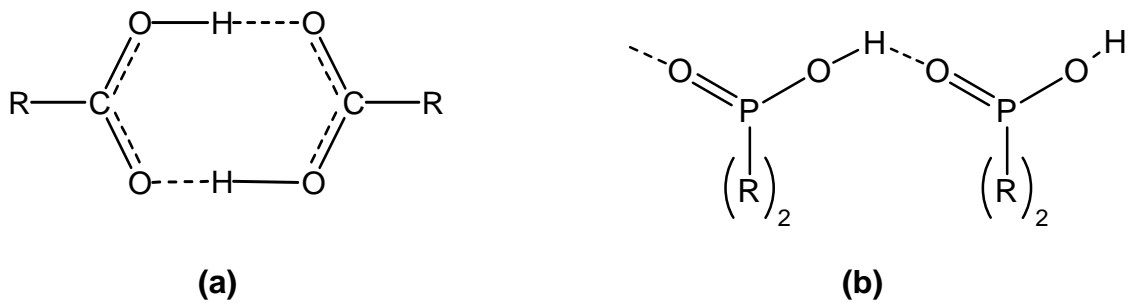


**Figura .3.** Exemplos de modos de coordenação de ligantes organoxifosforados a centros metálicos.<sup>8</sup>

Informações adicionais nos modos de coordenação dos grupos fosfinatos podem ser obtidas através de seus espectros de infravermelho na região de estiramento do grupamento  $-\text{PO}_2$  através do mesmo raciocínio usado para as frequências de estiramento do grupamento  $-\text{CO}_2$  nos carboxilatos metálicos.<sup>9</sup> A separação e posição das frequências de estiramento simétrico e assimétrico do grupamento  $-\text{CO}_2$  na análise de infravermelho de carboxilatos metálicos tem sido usado extensivamente para diferenciar entre grupos carboxilatos simétricos e assimétricos.<sup>10</sup> A razão para isto é que um decréscimo na igualdade dos grupos carboxilatos resultará em um aumento na frequência de separação de duas bandas carboxil. Levando em conta o raciocínio utilizado para os carboxilatos metálicos, concluímos que para os tipos assimétricos de grupos fosfinatos correspondentes aos números III-VI na Figura 1.3, espera-se uma maior diferença entre suas frequências de absorções simétricas e assimétricas do grupamento  $-\text{PO}_2$  quando comparado aos tipos simétricos I e II.

Como já foi visto estes fosfinatos apresentam-se como análogos aos carboxilatos, mas formam ligações de hidrogênio duas vezes maior do que os carboxilatos.<sup>9</sup> A grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de O e P cria um dipolo grande no eixo da ligação com o átomo de fósforo positivo e o átomo de oxigênio

com carga negativa. A atração eletrostática entre o doador oxigênio e o receptor hidrogênio fica muito forte. No estado sólido, ácidos carboxílicos geralmente formam ciclos simétricos com pares de ácidos onde os dois átomos de hidrogênio são colocados entre os dois pares dos átomos de oxigênio como mostra a Figura 1.4. Essa formação é centro simétrica e assim, não permite propriedades de ótica não linear. Já com ácidos fosfínicos esta propriedade é possível, pois estes formam cadeias no estado sólido, formando camadas de grupos  $O=P-O-H$  e de grupos orgânicos.<sup>9</sup>



**Figura .4.** Ligações de hidrogênio típicas de (a) ácidos carboxílicos e (b) ácidos fosfínicos.

## 1.2. Objetivos

A partir do contexto que foi descrito o objetivo principal deste trabalho foi à síntese, a elucidação e o estudo de estruturas formadas pelos compostos de difenilfosfinatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos no estado sólido. Foram testados sete destes metais e obtido cristais de quatro deles que permitiram um esclarecimento das estruturas em nível satisfatório, priorizando a análise por difração de raios-X, como método de determinação estrutural. O ligante escolhido foi o ânion difenilfosfinato resultante da desprotonação do ácido difenilfosfínico. A escolha deste ligante baseou-se na característica deste em formar estruturas do tipo polímeros de coordenação semelhante a dos compostos baseados em fenilfosfinatos estudado anteriormente por nosso grupo e na escassez de trabalhos publicados envolvendo complexos com estruturas similares. O estudo dos complexos metálicos resultantes nos permite avaliar os seguintes aspectos:

- I. a elucidação estrutural de complexos do composto ácido difenilfosfínico  $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OH})$  com  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  através da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X em monocristal;
- II. verificar a influência do centro metálico no modo de coordenação do ligante difenilfosfinato, bem como sua influência na determinação da geometria do composto no estado sólido;
- III. a formação de estruturas poliméricas unidimensionais em cadeias através de ligações em forma de pontes no estado sólido;
- IV. verificar as modificações estruturais destes compostos quando comparados a compostos do ácido fenilfosfínico estudados anteriormente devido ao maior volume dos grupamentos R no ligante difenilfosfinato.



## 2. Revisão Bibliográfica

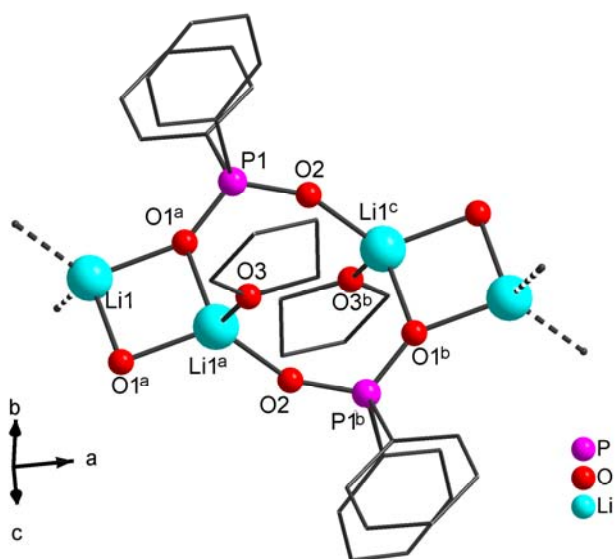
A química de polímeros de coordenação formados por ligantes do tipo organoxifosforados é conhecida desde 1962 sendo que os primeiros relatos envolvem o preparo de compostos de coordenação com ácido fenilfosfônico coordenados a centros metálicos do tipo  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .<sup>11</sup> Compostos mais recentes do tipo  $M(O_2PR_2)_n$  com ácido fenilfosfínico e ácido difenilfosfínico coordenados a metais como  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Hg^{2+}$ ,  $Li^+$  e  $Na^+$  foram estudados e serviram como base para este trabalho. Estes polímeros de coordenação foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, espectro de radiação visível e por medidas de susceptibilidade magnética, são formados por pontes do tipo O–P–O e são lineares ou transversais, dependendo do tipo de ligante presente.

A seguir será apresentado um relato sobre análise estrutural destes compostos descritos na literatura. Salienta-se que estruturas cristalinas com ligantes do tipo fosfinatos envolvendo centros metálicos de metais alcalinos e alcalinos terrosos são relativamente pouco numerosas na literatura, apesar da grande variedade de modos de coordenação, como foi mostrado anteriormente na Figura 1.3, na pág. 21, das possibilidades de reações envolvidas e do uso de ligantes organoxifosforados na síntese de novos materiais.<sup>12</sup>

### 2.1. Complexos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos com Ligantes do Tipo Organoxifosforados

De acordo com dados obtidos na literatura, observa-se que compostos de coordenação com ligantes do tipo fosfinatos frente a íons metálicos dos grupos 1 e 2 são raros. Apenas cinco publicações foram encontradas com seis estruturas elucidadas, duas envolvendo o íon  $Li^+$ ,<sup>13,14</sup> e as outras quatro envolvendo os íons  $Na^+$ ,<sup>15</sup>  $K^+$ ,<sup>16</sup>  $Sr^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .<sup>17</sup> Destes seis compostos apenas três envolvem ligantes difenilfosfinatos, sendo eles,  $[Li(O_2P(C_6H_5)_2)(C_4H_8O)]_n$ ,  $[(thf)Na(O_2PPh_2)]_n$  e  $[Ph_2P(:O)OK(18-crown-6)]$ . Os outros três íons envolvem os ligantes fenilfosfinato para  $Mg^{2+}$  e  $Sr^{2+}$  e  $[(mes)_2PO_2]^-$  para  $Li^+$ . Compostos da mesma classe como os fenilfosfonatos foram encontrados na literatura envolvendo os íons  $Mg^{2+}$ ,<sup>18</sup>  $Ca^{2+}$ ,<sup>19</sup>  $Ba^{2+}$ ,<sup>20</sup> e  $Sr^{2+}$ .<sup>21</sup>

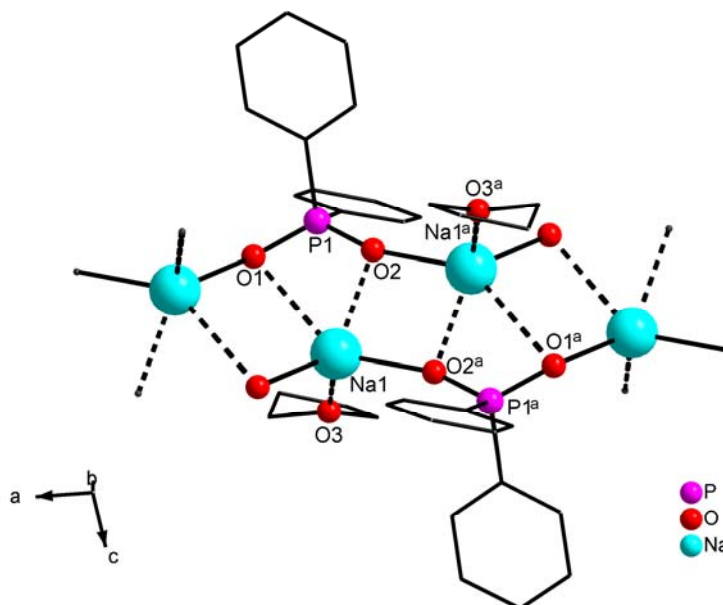
Luck e colaboradores<sup>13</sup> em 2002 comunicaram a síntese e caracterização do composto polimérico  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_n$ , como mostra a Figura 2.1, obtido através do produto de hidrólise da reação do 1,4-dibromo-2,3-dinitro-benzeno com dois equivalentes de *n*-butilitio, seguido da adição de 2,5 equivalentes de difenilcloretofosfina em thf seco. Esse composto apresenta dados estruturais muito semelhantes ao composto sintetizado para este trabalho, o qual pode ser considerado um isótipo, onde o thf coordenado ao íon  $\text{Li}^+$  é a principal diferença.



**Figura .1.** Projeção da estrutura do composto  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{thf})]_n$  com a omissão dos átomos de hidrogênio.<sup>13</sup>[simetria: <sup>a</sup>1-x, -y, 1-z; <sup>b</sup>2-x, -y, 1-z; <sup>c</sup>1+x, y, z]

Através da difração de raios-X de monocristal do composto  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_n$ , os dados obtidos mostram que a estrutura apresenta número de coordenação igual a quatro com geometria tetraédrica. O modo de coordenação do ligante é em ponte do tipo  $\text{Li}^{\text{a}}-\text{O}1^{\text{a}}-\text{P}1-\text{O}2-\text{Li}^{\text{c}}$  e com átomo de oxigênio  $\text{O}1^{\text{a}}$  uma ponte  $\text{Li}1-\text{O}1^{\text{a}}-\text{Li}1^{\text{a}}$ , a esfera de coordenação é completa por uma molécula de tetrahidrofurano. As pontes geradas pelo ligante formam um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico *a*, que alterna em anéis de  $\text{Li}1-\text{O}1^{\text{a}}-\text{Li}1^{\text{a}}-\text{O}1^{\text{a}}$  de quatro membros e anéis  $\text{Li}1^{\text{a}}-\text{O}1^{\text{a}}-\text{P}1-\text{O}2-\text{Li}1^{\text{c}}-\text{O}1^{\text{b}}-\text{P}1^{\text{b}}-\text{O}2$  de oito membros, [simetria <sup>a</sup>1-x, -y, 1-z; <sup>b</sup>2-x, -y, 1-z; <sup>c</sup>1+x, y, z]. A principal diferença desta estrutura para a obtida neste trabalho é a variação do ligante secundário.

Stalke e colaboradores<sup>15</sup> em 2000 publicaram a estrutura do  $[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{thf})]_n$ , que na forma sólida gera um polímero de coordenação unidimensional semelhante a folhas pregueadas. Cada ligante difenilfosfinato coordena com dois íons  $\text{Na}^+$ , através dos átomos O1 e O2, como podemos observar na Figura 2.2. A esfera de coordenação do íon  $\text{Na}^+$  é completa por uma molécula de tetrahidrofurano que fica em posição axial em relação ao plano O–Na–O.



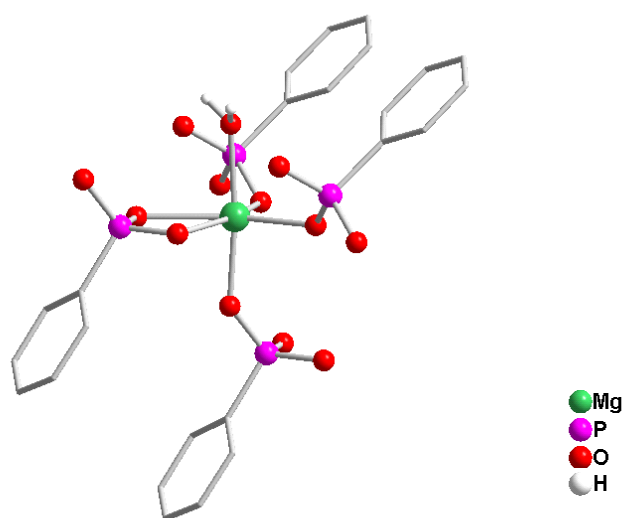
**Figura .2.** Projeção da estrutura  $[\text{Na}(\text{OOPPh}_2)(\text{thf})]_n$  com a omissão dos átomos de hidrogênio.<sup>15</sup> [simetria  $a-2-x, 1-y, 2-z$ ]

Para o íon metálico  $\text{Mg}^{2+}$  se fará uma revisão onde este está coordenado a ligantes do tipo fosfonato ( $\text{RPO}_3\text{H}^-$ ) e fosfinato ( $\text{R}_2\text{PO}_2^-$ ), ambos formando estrutura molecular. A partir do trabalho publicado por Cao<sup>18</sup> com fosfonatos metálicos e do trabalho realizado por Siqueira<sup>17</sup> com fosfinatos metálicos, aonde também vai ser relatada uma estrutura contendo o íon  $\text{Sr}^{2+}$ , que esta descrita em sua dissertação de mestrado.

Cao e colaboradores<sup>18</sup> sintetizaram os compostos do tipo fosfonatos metálicos pertencentes à série  $\text{M}(\text{O}_3\text{PR})\cdot(\text{H}_2\text{O})$  onde  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ , formados pela combinação em solução aquosa de um ácido fosfônico e um equivalente do respectivo sal metálico solúvel em água ( $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  anidro). Em se tratando de longas cadeias de ácido alquilfosfônico, adiciona-se metanol ou etanol para uma melhor solubilidade do ligante. Um exemplo de estrutura desta classe de composto é o complexo aquo fenilfosfonato de magnésio(II), como mostra a Figura

2.3. É uma estrutura em camadas onde o átomo de magnésio com geometria de coordenação octaédrica distorcida, possui cinco sítios de coordenação ocupados pelos átomos de oxigênio dos grupamentos fosfonatos sendo a esfera de coordenação completa por uma molécula de água.

Os compostos desta série desenvolvida por Cao são isoestruturais, onde cada grupo fosfonato está coordenado a quatro centros metálicos, formando uma rede interlaçada de ligações do tipo M–O. A similaridade desta série de compostos é consequência da proximidade entre os raios iônicos de  $Mg^{2+}$  (0,86 Å),  $Mn^{2+}$  (0,81 Å) e  $Zn^{2+}$  e (0,74 Å).



**Figura .3.** Projeção da estrutura do composto  $Mg(O_3PC_6H_5) \cdot H_2O$  com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.<sup>18</sup>

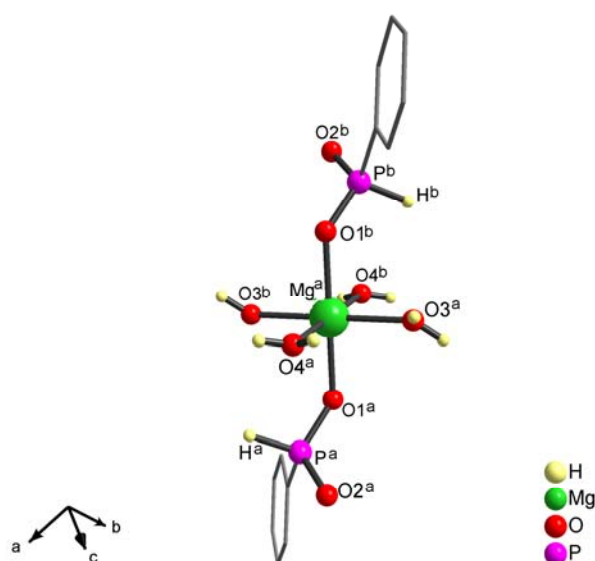
Os grupamentos orgânicos, que são os anéis fenílicos, localizam-se acima e abaixo dos planos formados pelos átomos metálicos e interagem entre si através de forças intermoleculares. Na estrutura representada na Figura 2.3, os anéis fenílicos realizam interações do tipo van der Waals entre as camadas adjacentes, resultando em uma estrutura bidimensional em camadas. Na formação estrutural em camadas, cada grupo fosfonato se coordena aos centros metálicos através de seus três átomos de oxigênio, formando uma rede de ligação transversal do tipo Mg–O. Deste modo, a dimensão destes materiais é uma função direta do número de átomos de oxigênio disponíveis para ligações com os centros metálicos.

Siqueira e colaboradores<sup>17</sup> em 2002 relataram a síntese de dois compostos com o mesmo ligante fosfinato, o bis(fenilfosfinato) tetra-aquo magnésio(II) e o *cate-na*-bis-fenilfosfinato de estrôncio. Estes foram obtidos a partir das reações de aceta-

to 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.

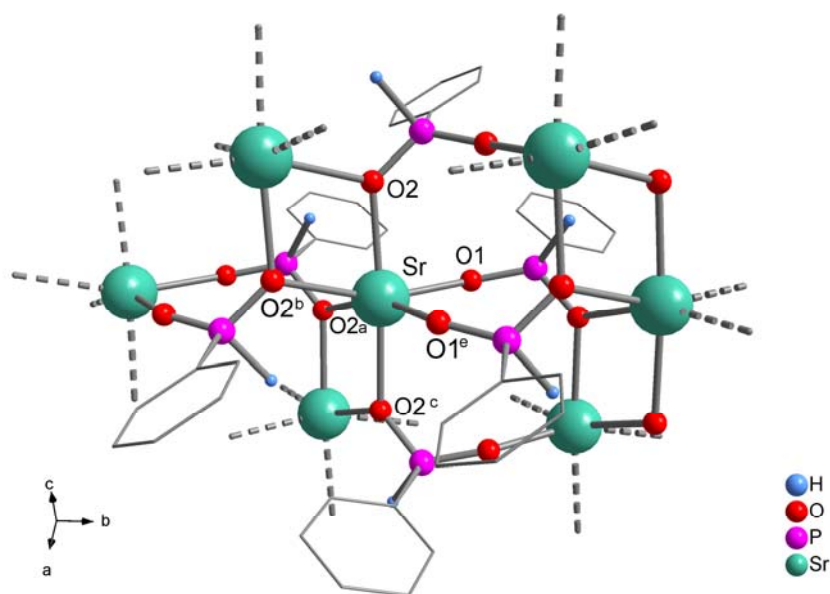
O composto bis(fenilfosfinato) tetra-aquo magnésio(II) é formado por dois ligantes fenilfosfinatos nas posições axiais coordenados ao centro metálico que se encontra sob um centro de inversão. A esfera de coordenação octaédrica do metal é concluída por quatro moléculas de água em posições equatoriais, como mostra a Figura 2.4. A configuração eletrônica do íon magnésio(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<sup>a</sup> formando uma ligação covalente. [simetria <sup>a</sup>x, 1+y, z; <sup>b</sup>1-x, 1-y, -z]

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<sup>a</sup> do grupamento P=O formando uma rede bidimensional com os íons de Mg<sup>2+</sup>. As moléculas de água formam um plano e os ligantes fenilfosfinatos situados acima e abaixo do plano, formam uma dupla camada entre a lamina inorgânica, formada pelos íons metálicos.



**Figura .4.** Estrutura no estado sólido do composto de Mg com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.<sup>17</sup> [simetria <sup>a</sup>x, 1+y, z; <sup>b</sup>1-x, 1-y, -z]

O composto *catena*-bis-fenilfosfinato de estrôncio 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  $\text{Sr}^{2+}$  apresenta geometria octaédrica, formada por seis átomos de oxigênio dos ânions fenilfosfinatos, como pode ser visualizado na Figura 2.5.



**Figura .5.** Estrutura no estado sólido do composto de Sr com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.<sup>17</sup> [<sup>a</sup>  $x, y+1, z$ ; <sup>b</sup>  $x, -y, z-\frac{1}{2}$ ; <sup>c</sup>  $-x+1, y+1, -z-\frac{1}{2}$ ; <sup>d</sup>  $-x+1, -y, -z$ ; <sup>e</sup>  $-x+1, y, -z-\frac{1}{2}$ ]

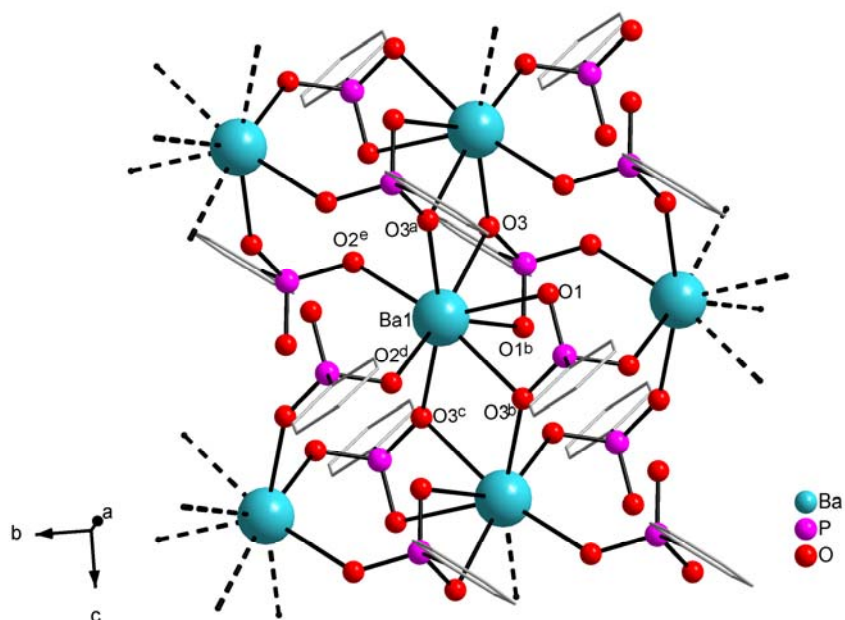
A estrutura mostra um exemplo, dentro do qual, um ligante fosfinato forma ligações com três átomos de estrôncio: uma através do átomo O1 duplamente ligado ao átomo de P e duas através do átomo O2 (oxigênio ligado por uma simples ligação ao átomo de fósforo). Cada grupamento fenilfosfinato forma duas pontes entre os átomos de Sr. O átomo de O2 (P–O) coordena com dois átomos de Sr formando uma ponte entre estes. O átomo de O1 (P=O) coordena com um terceiro átomo de Sr para formar uma ponte Sr–O–P–O–Sr na direção do eixo *b*. Conclui-se também, pela análise estrutural, que os átomos de estrôncio estão alinhados formando planos, dando ao composto característica laminar bidimensional no plano cristalográfico *bc*, conforme pode ser visualizado na Figura 2.5.

Para os íons metálicos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  será feita uma comparação onde estes estão coordenados a ligantes do tipo fosfonatos ( $\text{RPO}_3\text{H}^-$ ). Outra estrutura da mesma

série com o íon metálico  $\text{Sr}^{2+}$  vai ser analisada, por se tratar de isotipos. Estes compostos apresentam algumas diferenças no número de coordenação e na sua dimensão quando comparados as estruturas com os íons metálicos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  elucidadas neste trabalho.

Poojary e colaboradores<sup>20</sup> em 1996 sintetizaram o composto  $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PPh})_2$  a partir da reação do ácido fenilfosfônico dissolvido em água deionizada e destilada com cloreto de bário dihidratado, a solução foi mantida sob refluxo por um dia. A análise do composto foi feita por difração de raios-X de pó.

Os dados obtidos da coleta permitiram a elucidação da estrutura do composto  $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PPh})_2$ . Esta forma camadas que geram uma rede polimérica bidimensional no plano cristalográfico  $bc$ , onde os anéis fenílicos estão situados acima e abaixo do plano formado pelos íons  $\text{Ba}^{2+}$ . O íon metálico de  $\text{Ba}^{2+}$  tem número de coordenação igual a oito, como mostra a Figura 2.6, formando um poliedro, onde os sítios de coordenação são ocupados pelos átomos de oxigênio dos grupamentos fosfonatos  $\text{BaO}_8$ . O grupo fosfonato P1 forma quelato com o íon  $\text{Ba}^{2+}$  através dos átomos de oxigênio O1 e O3. O terceiro átomo de oxigênio O2 forma ponte com o íon metálico adjacente ao longo do eixo cristalográfico  $b$ .



**Figura .6.** Projeção da estrutura do composto  $\text{Ba}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$  com a omissão dos átomos de hidrogênio.<sup>20</sup> [<sup>a</sup> $-x, -y, -z$ ; <sup>b</sup> $-x, y, 0,5-z$ ; <sup>c</sup> $x, -y, 0,5+z$ ; <sup>d</sup> $-x, 1+y, 0,5-z$ ; <sup>e</sup> $x, 1+y, z$ ]

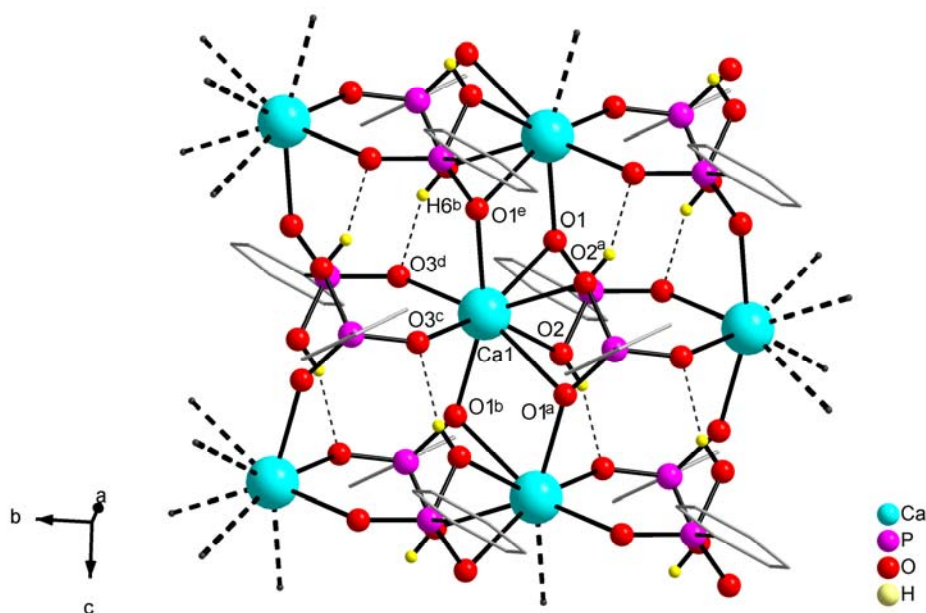
Nesta estrutura sabe-se que existem átomos de hidrogênio ligados a um dos três oxigênios, mas como estes átomos não foram localizados eles não aparecem na estrutura. Assim não é possível saber qual dos átomos de oxigênio é a hidroxila.

Mahmoudkhani e colaboradores<sup>19,21</sup> em 2001 e 2002 sintetizaram compostos do tipo fosfonatos metálicos como  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$  e  $\text{Sr}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$ , sintetizados pelas reações em solução aquosa do ácido fenilfosfônico e um equivalente dos respectivos sais metálicos  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ . Sendo o primeiro realizado em condições normais e o segundo por reação hidrotermal em autoclave. A estrutura do composto  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$  foi elucidada através da coleta de dados de difração de raios-X de monocristal, enquanto o composto  $\text{Sr}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$  foi analisado por difração de raios-X de pó.

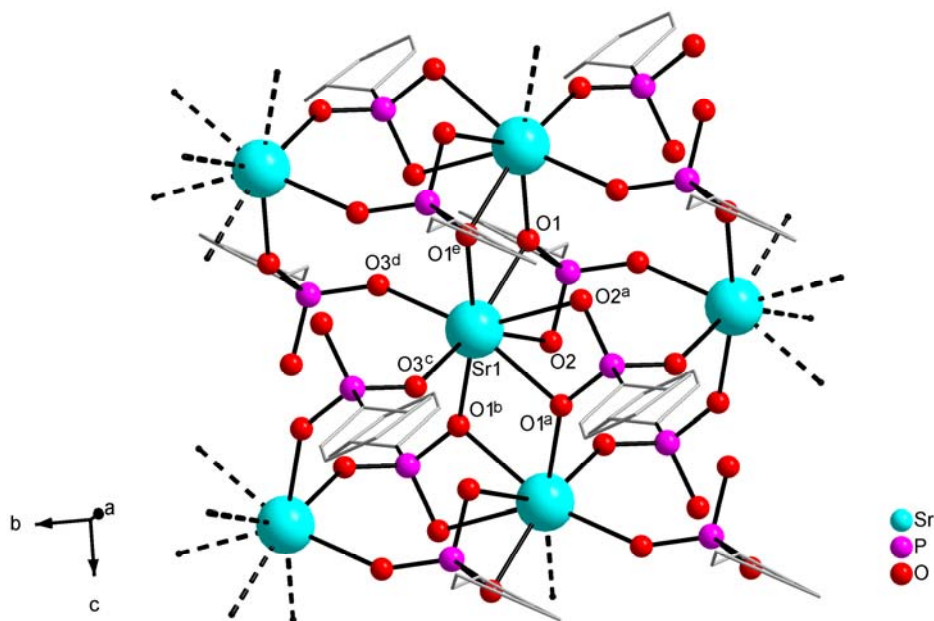
Com a elucidação das estruturas, verificou-se a formação de camadas no plano cristalográfico *bc*, que estão representadas nas Figuras 2.7 e 2.8. O íon metálico central com número de coordenação igual a oito, possui geometria de um poliedro, onde os oito sítios de coordenação são ocupados pelos átomos de oxigênio dos grupamentos fosfonatos  $\text{MO}_8$ . Cada grupo fosfonato está coordenado a três centros metálicos, formando uma rede polimérica bidimensional de ligações do tipo M–O. Os grupamentos orgânicos, representados através dos anéis fenílicos, localizam-se acima e abaixo dos planos formados pelos íons metálicos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ .

A estabilidade destes compostos se deve principalmente as ligações de hidrogênio O–H...O existentes nas estruturas. No entanto estas ligações aparecem apenas na estrutura do composto  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$ , pois no outro caso os átomos de hidrogênio não foram localizados.





**Figura .7.** Projeção da estrutura do composto  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$  com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.<sup>19</sup> [<sup>a</sup> $1-x, y, 0,5-z$ ; <sup>b</sup> $x, 1-y, 0,5+z$ ; <sup>c</sup> $1-x, 1+y, 0,5-z$ ; <sup>d</sup> $x, 1+y, z$ ; <sup>e</sup> $1-x, 1-y, -z$ ]



**Figura .8.** Projeção da estrutura do composto  $\text{Sr}(\text{HO}_3\text{PPh})_n$  com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.<sup>21</sup> [<sup>a</sup> $1-x, y, 0,5-z$ ; <sup>b</sup> $x, 1-y, 0,5+z$ ; <sup>c</sup> $1-x, 1+y, 0,5-z$ ; <sup>d</sup> $x, 1+y, z$ ; <sup>e</sup> $1-x, 1-y, -z$ ]

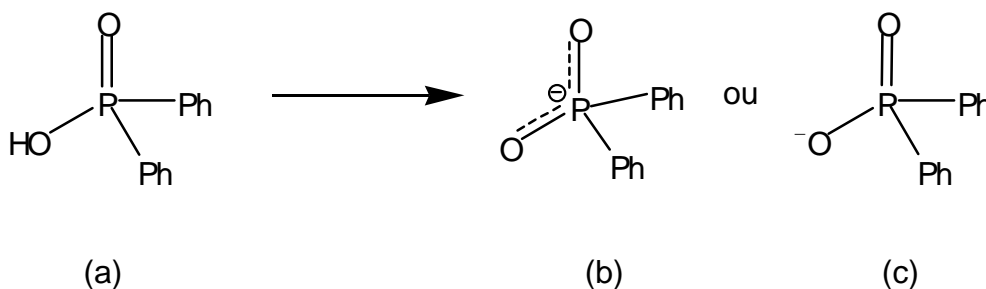
### 3. Discussões dos Resultados

A seqüência de reações desenvolvidas na parte experimental envolve uma série de metais alcalinos e alcalinos terrosos, sintetizados a partir dos sais destes metais e do ligante difenilfosfinato. Destas sínteses, foram obtidos na forma de pó os compostos: **1**  $\text{Li}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **2**  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , **3**  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e **4**  $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A partir da formação de monocristais dos compostos **1**, **2**, **3** e **4** em diferentes soluções, contendo solventes coordenantes, foram elucidadas as estruturas do **5** *catena-poli*- $[\text{Li}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{dms})]$ , **6** *catena-poli*- $[\text{Mg}_2\{\text{Mg}(\text{dmf})_2\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_6]\cdot\text{dmf}$ , **7** *catena-poli*- $[\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{py})_2]$  e **8** *catena-poli*- $[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{OH}_2)_2]$ , que serão os objetos de estudo desta dissertação.

A seguir será abordada uma discussão geral dos compostos **5** a **8**, e será feita uma revisão da literatura em relação aos comprimentos de ligação para compostos que contenham o mesmo centro metálico e a mesma geometria de coordenação que os obtidos neste trabalho, e por fim a discussão estrutural individual para cada composto.

#### 3.1. Discussão geral

Os compostos **5** a **8** citados acima, dos quais foram obtidas as estruturas, possuem todas o mesmo ligante principal, sendo este obtido do ácido difenilfosfínico através de sua desprotonação, gerando o ânion difenilfosfinato, conforme a Figura 3.1. O ácido difenilfosfínico possui dois anéis fenílicos em sua estrutura, devido a estes grupamentos ele é mais volumoso que o ácido fenilfosfínico. Assim a forma de empacotamento das estruturas que contém o ligante difenilfosfinato deverá apresentar mudanças em relação a compostos com ligantes do tipo fenilfosfinato que possuem em seus grupamentos R um anel fenílico e um hidrogênio. Estes compostos em sua maioria apresentam estruturas monoméricas ou polímeros de coordenação bi-dimensionais. Exemplos destes compostos foram vistos no capítulo 2, nas estruturas com os íons metálicos  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  relatadas por Siqueira.<sup>17</sup>



**Figura .1.** Desprotonação do ácido difenilfosfínico (a) gerando o ânion difenilfosfi- nato com carga delocalizada (b) ou com carga localizada (c).

Nas ligações P–O encontramos diferentes distâncias entre os átomos de fósforo e oxigênio quando coordenados a um metal. Estas ligações se assemelham as ligações encontradas no ânion carboxilato, onde as distâncias entre os átomos de carbono e oxigênio, segundo Hambley,<sup>22</sup> também sofrem mudanças no seu comprimento quando coordenados a diferentes elementos centrais. A variação no comprimento destas ligações é muito grande, dificultando a confirmação do caráter covalente ou iônico na ligação O–M.

Para tentar esclarecer melhor o caráter covalente das ligações, Hambley leva em consideração a eletronegatividade dos elementos centrais. O elemento que tiver eletronegatividade mais próxima do oxigênio terá o maior comprimento de ligação P–O, em conseqüência haverá perda de ressonância e assim aumentará o grau de covalência da ligação. Outra observação importante é obtida analisando ligações com metais de transição, onde o princípio da eletroneutralidade de Pauling<sup>23</sup> é mantida. Ocorre um aumento do caráter covalente em números de oxidação II < III < IV e uma diminuição com o aumento do número de coordenação 4 > 5 > 6.<sup>22</sup>

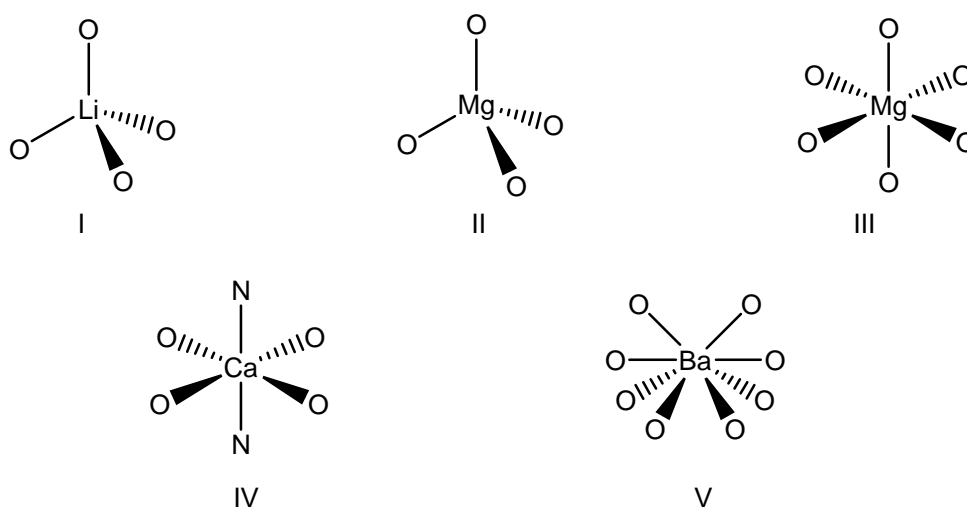
Normalmente as ligações no grupo  $\text{O}^-\text{P}=\text{O}$ , análogas ao grupo  $\text{O}^-\text{C}=\text{O}$ , são degeneradas e estabilizadas por ressonância, como mostra a Figura 3.1 (b), a menos que uma forte interação externa possa superar esta energia de estabilização. Ligações covalentes exercem um grande efeito na delocalização da carga no sistema, portanto se um dos fragmentos O–P estiver ligado a outro elemento por uma ligação covalente a delocalização da carga no sistema pode ser perdida, resultando na distinção entre a ligação simples e dupla, como mostra a Figura 3.1 (c). Os comprimentos destas ligações nos dois fragmentos O–P, podem aumentar ou diminuir

independentemente uma da outra, sendo assim se torna difícil afirmar qual a ligação simples e qual a ligação dupla. No ácido difenilfosfínico as distâncias de ligação são bem distintas, sendo o comprimento da ligação simples P–O de 1,527 Å e o comprimento da ligação dupla P=O de 1,486 Å.<sup>24</sup>

Como nas estruturas **5** a **8** estudadas neste trabalho as formações são todas poliméricas unidimensionais, logo os dois átomos de oxigênio do ligante participam das ligações. Devido a isto é provável que a estabilização da carga nestes casos seja por ressonância, mesmo que a ligação O–M tenha caráter covalente, não sendo possível distinguir a ligação simples da dupla. Outra similaridade que estas estruturas poliméricas apresentam são os ligantes secundários coordenados aos centros metálicos. Os átomos que fazem estas ligações são o oxigênio ou nitrogênio provenientes dos ligantes dmsso, dmf, py e água.

### 3.1.1. Estudo das distâncias de ligação M–O

Para relacionar com as quatro estruturas deste trabalho, foram obtidas da literatura, a partir do banco de dados C.S.D,<sup>25</sup> médias dos comprimentos de ligações M–O e M–N. Para cada tipo de geometria do centro metálico correspondente, sendo elas tetraédrica, octaédrica e tetraédrica, octaédrica e um centro octacoordenado, como mostra a Figura 3.2, foram gerados histogramas com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação experimentais obtidas nos compostos **5** a **8**.



**Figura .2.** Geometria dos centros metálicos pesquisados na literatura.

As distâncias das ligações obtidas para os centros metálicos mostrados na Figura 3.2, nem sempre estão dentro do que se espera em termos de ligação covalente ou iônica. Para ser considerada 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 é considerado como uma interação como no caso de forças de van der Waals.<sup>23</sup> Porém existem exceções onde mesmo que as distâncias de ligação sejam maiores que a soma de seus respectivos raios, podem ser consideradas como ligações, se levarmos em conta sua direção e seu ângulo.

Neste trabalho encontramos este tipo de exceção onde algumas distâncias de ligações são maiores que o esperado levando em conta a soma dos raios citados anteriormente. Na Tabela 3.1 podemos observar a soma dos raios M–O encontrados neste trabalho, que será comparado com as distâncias de ligação existentes nos compostos **5** a **8**, sendo considerado para a soma o raio iônico do ânion O<sup>-</sup> e também mostra a relação estatística com as médias e desvio padrão cada conjunto de dados obtidos.

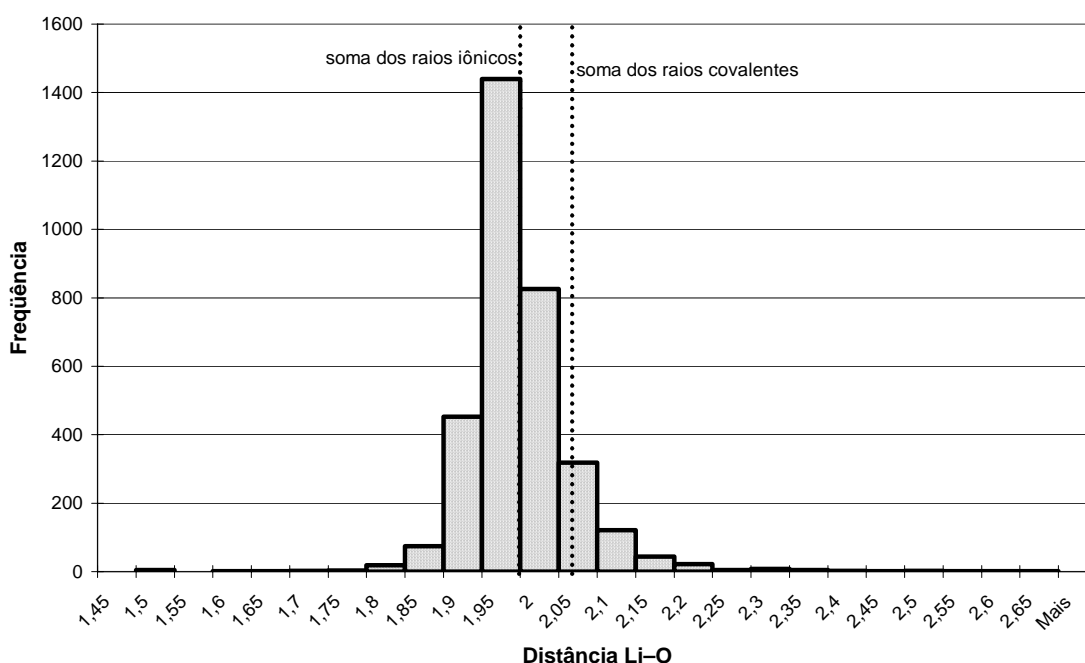
**Tabela .1.** Soma dos raios covalentes, iônicos e de van der Waals [Å] para M–O e dados estatísticos dos histogramas.<sup>25,26,27,28</sup>

	Li–O	Mg–O (Td)	Mg–O (Oh)	Ca–O	Ca–N	Ba–O
raio covalente	2,07	2,03	2,03	2,47	2,49	2,71
raio iônico	2,00	1,98	1,98	2,31	–	2,66
raio van der Waals	3,75	3,78	3,78	4,12	4,35	4,36
Número de dados	3352	140	2382	16	8	522
Média	1,9487	1,9532	2,0741	2,2986	2,3993	2,7836
Desvio padrão	0,0704	0,0528	0,0448	0,1950	0,1400	0,1029
Mínimo	1,487	1,813	1,949	1,934	2,206	2,465
Máximo	2,640	2,096	2,568	2,619	2,598	3,258

O motivo pelo qual se usou além do raio covalente também o raio iônico é explicado pelo fato de ligações entre Li–O e Mg–O serem consideradas puramente iônicas e ligações Ca–O e Ba–O terem um caráter iônico-covalente.<sup>29</sup> Isso ocorre de-

vido à existência nos átomos de Ca e Ba de orbitais d não ocupados que podem hibridizar parcialmente com orbitais p ocupados.

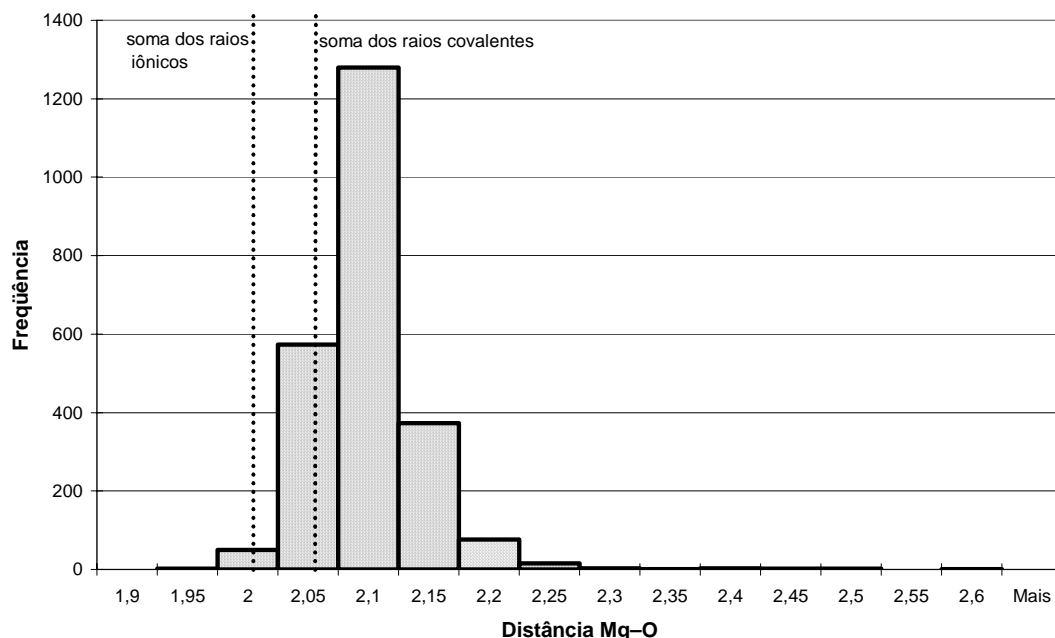
Como podemos observar no Histograma 3.1 onde estão dispostas as distribuições das distâncias encontradas para Li–O, o valor da soma de seus raios iônicos que é de 2,00 Å está muito próximo do valor da média obtida para estas distâncias que é de 1,95(7) Å. Porém existem outros valores acima destes que também podem ser consideradas ligações, e neste trabalho serão consideradas. Mesmo que levemos em conta a soma dos raios covalentes que é de 2,07 Å, muito próximo ao raio iônico, ainda assim as distâncias são maiores, o que nos confirma o que foi dito anteriormente sobre as ligações e interações.



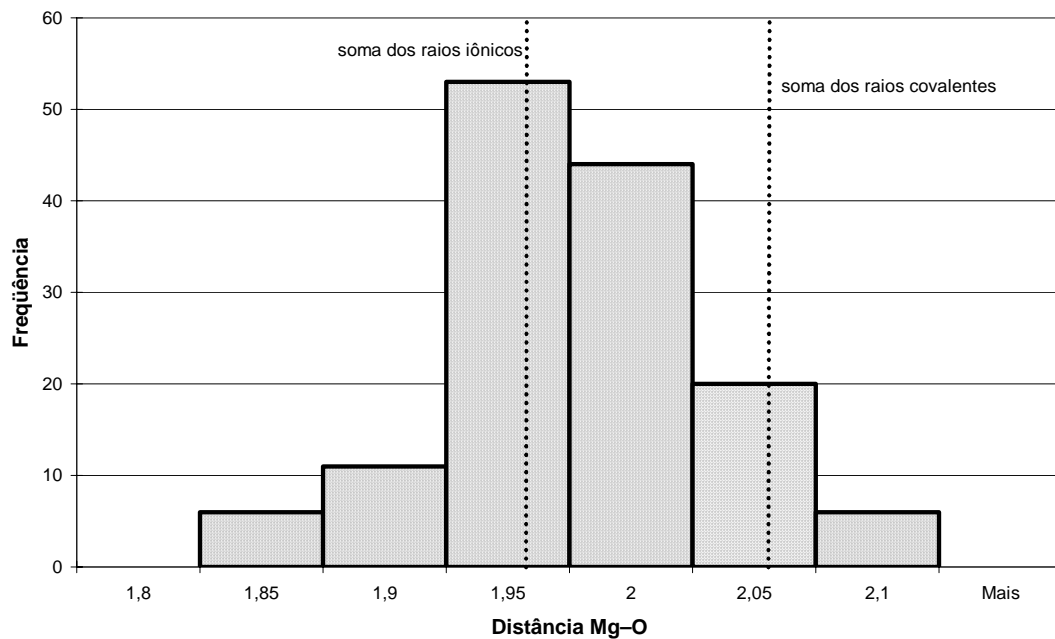
**Histograma .1.** Média das distâncias de ligação Li–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação tetraédrica.<sup>25</sup>

No caso das distâncias Mg–O existem dois Histogramas 3.2 e 3.3, que mostram a distribuição das distâncias encontradas para o centro metálico octaédrico e tetraédrico respectivamente. O valor da soma de seus raios iônicos é de 1,98 Å e dos raios covalentes é de 2,03 Å. Quando comparamos esses valores com as médias dos dados obtidos observamos que no centro octaédrico o valor da média das distâncias é de 2,07(4) Å, próximo da soma dos raios covalentes e para o centro tetraédrico a média das distâncias é de 1,95(5) Å, próximo ao valor da soma os raios iônicos.

A maioria dos valores encontrados no histograma 3.2 está acima dos valores da soma dos raios e no histograma 3.3 a maioria das distâncias está próxima aos valores das somas dos raios. Mesmo assim estes valores acima do esperado são considerados ligações neste trabalho.

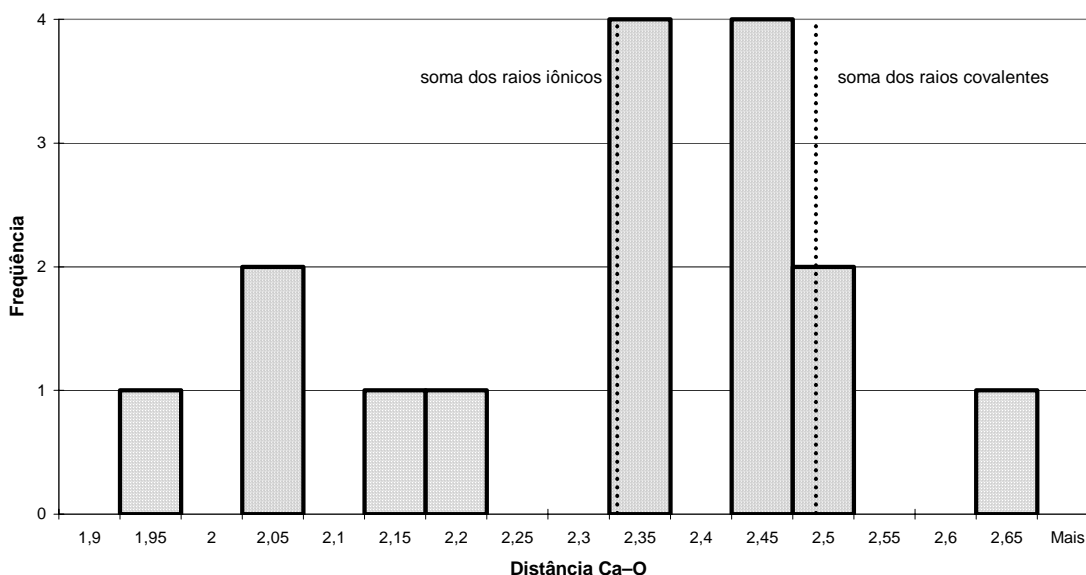


**Histograma .2.** Média das distâncias de ligação Mg–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica.<sup>25</sup>



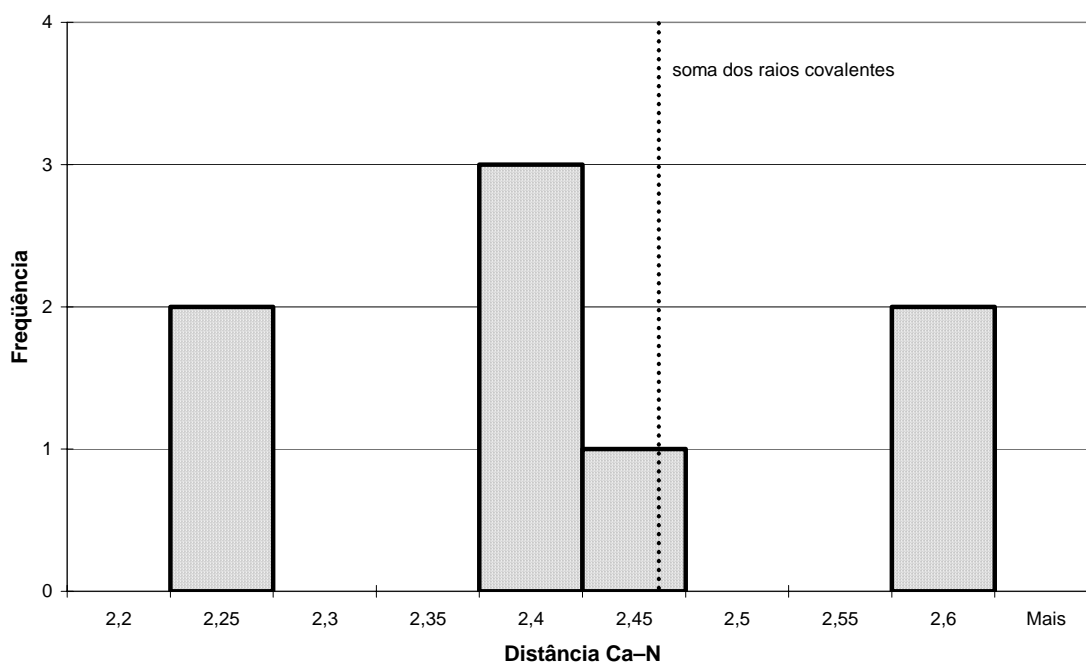
**Histograma .3.** Média das distâncias de ligação Mg–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação tetraédrica.<sup>25</sup>

Os Histogramas 3.4 e 3.5 mostram a distribuição das distâncias encontradas para Ca–O e Ca–N no centro octaédrico. O valor da soma dos raios iônicos da ligação Ca–O é de 2,31 Å e dos raios covalentes é de 2,47 Å. A média dos dados obtidos é de 2,30(19) Å, próximo ao valor da soma os raios iônicos. Se considerarmos que há um caráter iônico-covalente, observamos que a maioria das distâncias está entre os valores das somas dos raios iônicos e covalentes. Porém ainda existem valores acima do esperado que são consideradas ligações. Nas ligações Ca–N só é considerado a soma dos raios covalentes que é de 2,49 Å, onde a maioria das ligações está abaixo deste valor.

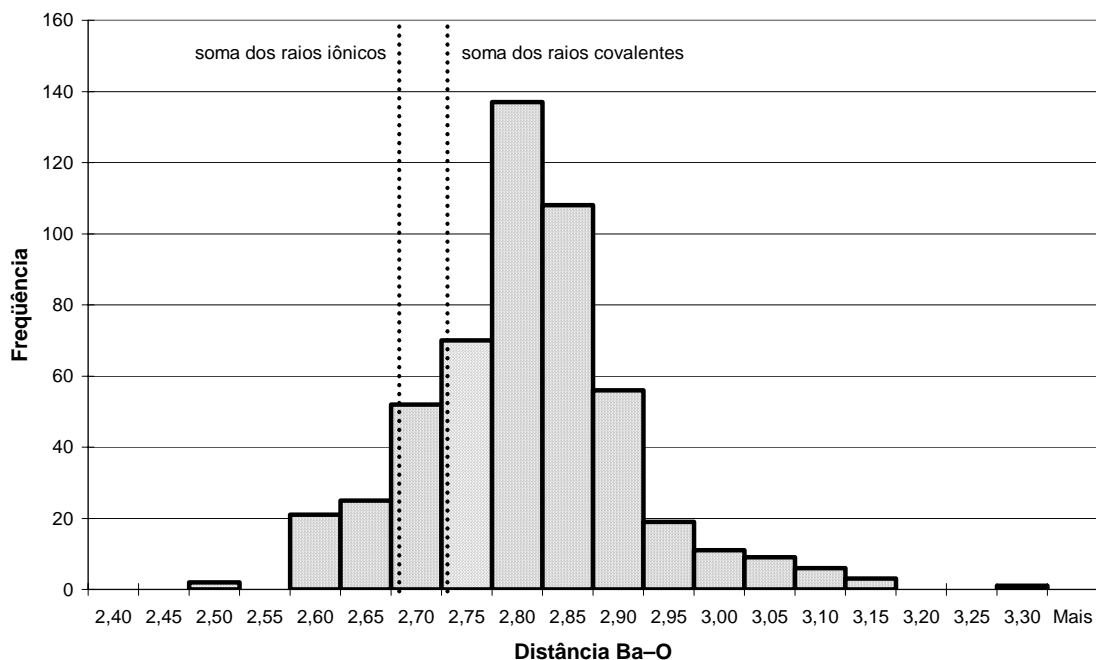


**Histograma .4.** Média das distâncias de ligação Ca–O, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica com quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio em posição trans.<sup>25</sup>





**Histograma .5.** Média das distâncias de ligação Ca–N, buscadas no C.S.D, em compostos com geometria de coordenação octaédrica com quatro átomos de oxigênio e dois átomos de nitrogênio em posição trans.<sup>25</sup>

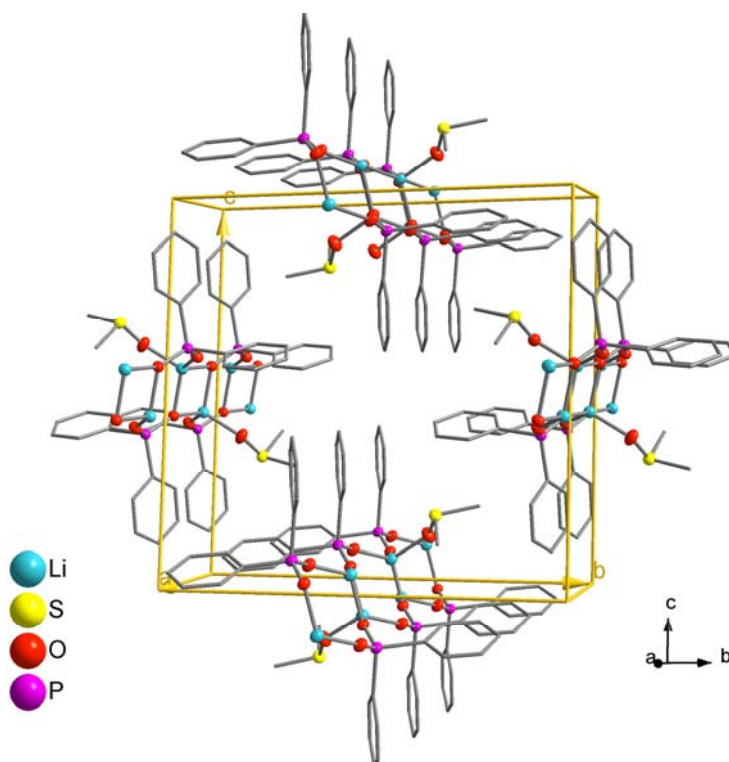


**Histograma .6.** Média das distâncias de ligação Ba–O, buscadas no C.S.D, em compostos com número de coordenação igual a oito.<sup>25</sup>

No Histograma 3.6 estão dispostas as distribuições das distâncias encontradas para as ligações Ba–O. A soma de seus raios iônicos é 2,66 Å, e dos raios covalentes é 2,71 Å. Este último está próximo do valor da média obtida para estas distâncias que é de 2,78(10) Å. A maior parte das distâncias encontradas está acima destes valores e também serão consideradas ligações como nos outros casos desta dissertação.

### 3.2. Discussão Estrutural do composto **5** *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsO)].

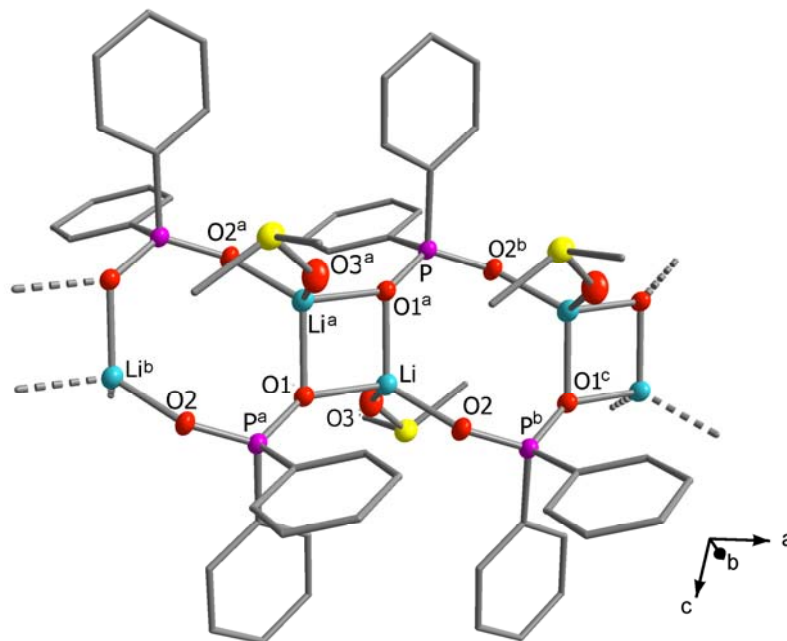
Obtido através da cristalização em uma solução de água/dmsO, o composto **5** *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsO)], cristaliza no sistema monoclinico pertinente ao grupo espacial  $P2_1/n$  (nº 14 – International Tables of Crystallography).<sup>30</sup> Os dados referentes à coleta da amostra são mostrados na Tabela 4.3 no capítulo quatro, na página 66. O conteúdo de cela do composto é igual a quatro fórmulas mínimas, como podemos observar na Figura 3.3.



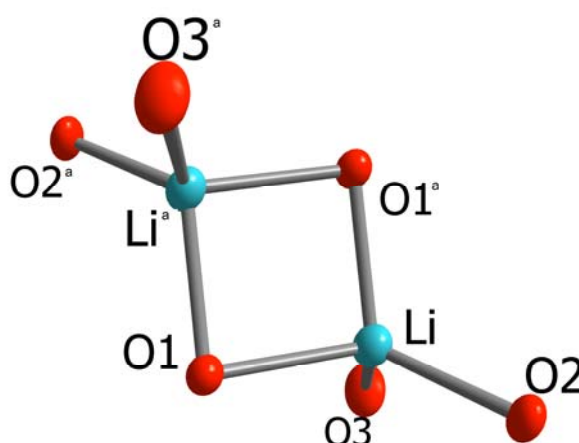
**Figura .3.** Projeção da cela unitária do composto **5** na direção [100].

A estrutura do composto **5** é uma espécie centro simétrica, como podemos observar na Figura 3.4, e existem dois centros de inversão -1; um localizado no centro do anel de quatro membros e o outro no centro do anel de oito membros. No estado

sólido, gera um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica *a*. O composto é formado por um ligante difenilfosfinato e uma molécula de dimetilsulfóxido. O centro metálico de Li tem geometria tetraédrica de coordenação como podemos observar na Figura 3.5, formada por quatro átomos de oxigênio O1, O1<sup>a</sup> e O2 do ânion difenilfosfinato e um oxigênio O3 do dmsso. [simetria: <sup>a</sup>  $-x, -y, -z$ ; <sup>b</sup>  $-x+1, -y+1, -z$ ; <sup>c</sup>  $x+1, y, z$ ].



**Figura .4.** Projeção da estrutura molecular do composto 5 com a omissão dos átomos de hidrogênio.



**Figura .5.** Geométrica de coordenação do centro metálico de Li no composto 5.

Na estrutura do composto **5** o ligante difenilfosfinato forma ligações com três íons de Li<sup>+</sup>, uma com o oxigênio O2 e duas com o átomo de oxigênio O1. O átomo O1 da ligação P<sup>a</sup>-O1 coordena com dois átomos de Li formando uma ponte Li<sup>a</sup>-O1-

Li que gera uma unidade dímérica representada pelo do anel de quatro membros, através dos átomos  $\text{Li}^a\text{-O1-Li-O1}^a$ . O átomo O2 da ligação  $\text{P}^a\text{-O2}$  coordena com um terceiro átomo de Li formando uma ponte  $\text{Li}^b\text{-O2-P}^a\text{-O1-Li}^a$ , que geram anéis de oito membros, como mostra a Figura 3.4. Isto resulta na formação polimérica, que alterna os anéis de quatro e oito membros, do mesmo modo como ocorre na formação polimérica do composto  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_n$ , mostrado na revisão bibliográfica. [simetria: <sup>a</sup>  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; <sup>b</sup>  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; <sup>c</sup>  $x+1, y, z$ ].

A Tabela 3.2 mostra os principais comprimentos de ligação e ângulos do composto **5**, podemos verificar que as distâncias 1,5060(12) Å em P–O1 e 1,4953(13) Å em P–O2 são equivalentes, pois a diferença entre elas é menor que três vezes o desvio padrão, caracterizando a delocalização da carga e ressonância da ligação dupla.

**Tabela .2.** Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **5**.

Li–O2	1,895(3)	O2–Li–O3	110,32(16)
Li–O3	1,932(3)	O2–Li–O1	118,65(17)
Li–O1	1,959(3)	O3–Li–O1	107,93(16)
Li–O1 <sup>a</sup>	1,978(3)	O2–Li–O1 <sup>a</sup>	116,42(17)
P–O2 <sup>b</sup>	1,4953(13)	O3–Li–O1 <sup>a</sup>	109,22(16)
P–O1 <sup>a</sup>	1,5060(12)	O1–Li–O1 <sup>a</sup>	92,90(13)
Li–Li <sup>a</sup>	2,713(6)	Li–O1–Li <sup>a</sup>	87,10(13)

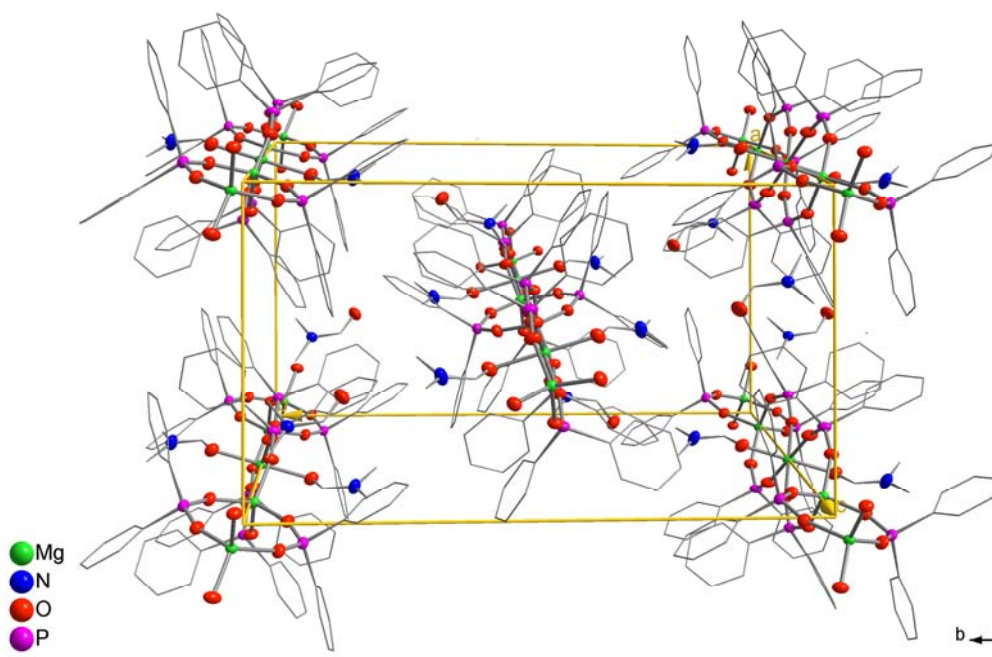
Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: <sup>a</sup>  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; <sup>b</sup>  $-x+2, -y+2, -z+1$ .

As distâncias de ligação Li–O encontradas na faixa de 1,895(3) Å a 1,978(8) Å estão dentro do padrão quando comparada com a média das distâncias encontradas em todos os compostos com centro metálico de Li que possuem geometria similar encontrados que é 1,95(7) Å. O resultado completo da busca está disposta no Histograma 3.1, na pág 37. Entre os íons  $\text{Li}^+$  a menor distância é 2,713(6) Å, considerada pequena, porém quando comparada com a soma dos raios iônicos de Li que é de 1,36 Å, menor que a distância encontrada, então pode se dizer que a ligação Li–Li

não existe. Quando analisamos os ângulos das ligações O1–Li–O1<sup>a</sup> que é 87,10° e das ligações Li–O1–Li<sup>a</sup> que é 92,90° que correspondem aos anéis de quatro membros onde se espera ângulos de 90°, e os ângulos que estão na faixa de 107,93° a 118,65° e correspondem aos anéis de oito membros, onde se espera ângulos de 109,07°, pode-se dizer que eles estão dentro do padrão.

### 3.3. Discussão Estrutural do composto 6, *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}(μ-O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]-dmf.

Obtido através da cristalização em uma solução de água/dmf, o composto **6** *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}(μ-O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]-dmf encontra-se no sistema monoclinico pertencente ao grupo espacial *P*2<sub>1</sub>/*n* (n° 14 – International Tables of Crystallography).<sup>30</sup> Os dados referentes à coleta da amostra estão mostrados na Tabela 4.3 no capítulo quatro, página 66. O conteúdo de cela é igual a duas fórmulas mínimas, como podemos observar na Figura 3.6.

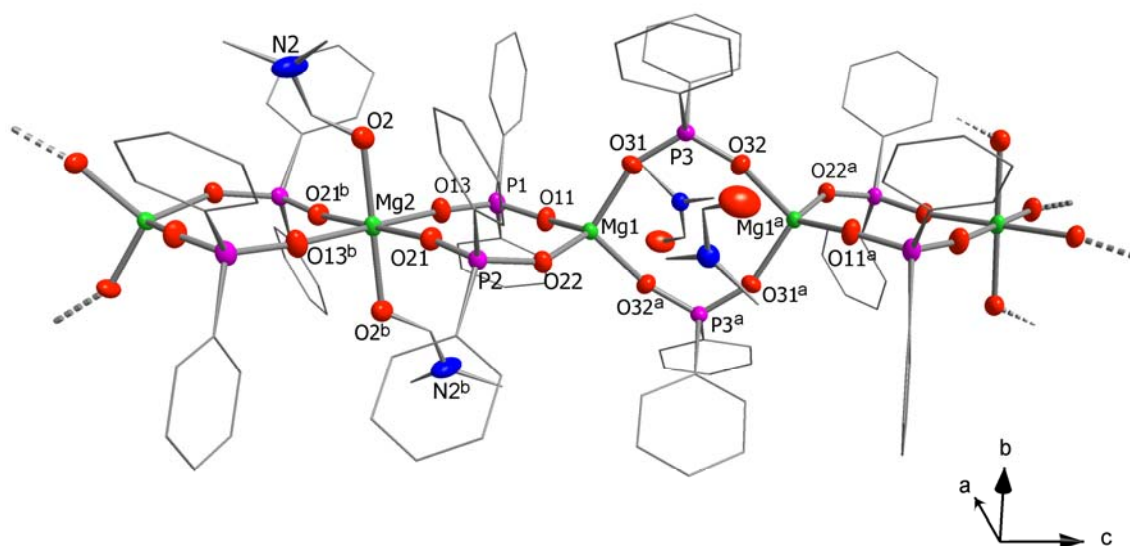


**Figura .6.** Projeção da cela unitária do composto **6** na direção [001].

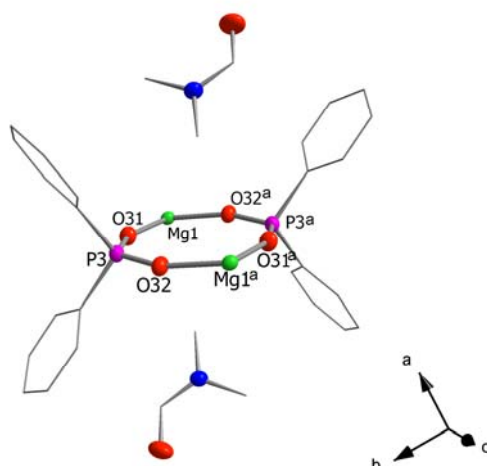
O composto no estado sólido gera um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica *c*. Na estrutura do composto **6** cada molécula do ligante difenilfosfinato coordena com dois íons Mg<sup>2+</sup>, sendo essa uma

das formas mais comuns de coordenação deste ligante, como mostrado na Figura 1.3, na página 21.

As pontes duplas que se formam entre os centros metálicos  $Mg1 \cdots Mg1^a$  e  $Mg1 \cdots Mg2$  envolvem os átomos  $Mg1-O31-P3-O32-Mg1^a$  e  $Mg1-O11-P1-O13-Mg2$ , resultando na formação polimérica, como podemos observar na Figura 3.7. Devido a estas pontes são gerados dois anéis através dos átomos  $Mg1^a-O32-P3-O31-Mg1-O32^a-P3^a-O31^a$  e  $Mg1-O11-P1-O13-Mg2-O21-P2-O22$ . Estes anéis são perpendiculares entre si deixando vãos, que se localizam entre os átomos  $Mg1^a \cdots Mg1$ , ao longo da cadeia polimérica onde existem moléculas de dimetilformamida solvatas acima e abaixo do plano, como mostra a Figura 3.8. [simetria:  $^a -x, -y, -z$ ;  $^b -x, -y, -z-1$ ]

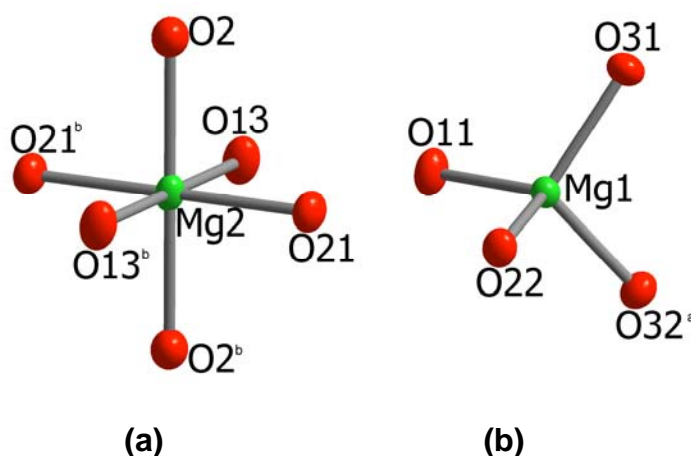


**Figura .7.** Projeção da estrutura molecular do composto **6** com a omissão dos átomos de hidrogênio.



**Figura .8.** Projeção de um fragmento do composto **6** para melhor visualizar as moléculas de dmf solvatos.

Verifica-se na estrutura deste composto dois tipos de geometria ao redor dos íons  $Mg^{2+}$ , tetraédrica e octaédrica. A razão entre elas é de 1 átomo Mg1 que está situado no centro metálico tetraédrico para 0,5 átomo de Mg2 que está situado no centro metálico octaédrico onde está o centro de inversão, como podemos verificar na Figura 3.9, em cada unidade assimétrica. O átomo Mg1 possui geometria tetraédrica formada por quatro oxigênios O11, O22, O31 e O32<sup>a</sup> provenientes dos ligantes difenilfosfinatos. Já o átomo Mg2 possui geometria de coordenação octaédrica formada por quatro oxigênios O13, O21, O13<sup>b</sup> e O21<sup>b</sup> dos ligantes difenilfosfinato e dois oxigênios O2 e O2<sup>b</sup> das moléculas de dimetilformamida. [simetria: <sup>a</sup>  $-x, -y, -z$ , <sup>b</sup>  $-x, -y, -z-1$ ]



**Figura .9.** Geometria de coordenação do centro metálico de (a) Mg1 e (b) Mg2 no composto **6**.

As distâncias de ligação Mg–O encontradas no centro octaédrico na faixa de 2,0229(14) Å a 2,1370(15) Å, estão dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias encontradas em todos os compostos com centro metálico de Mg que possuem geometria similar que é 2,07(4) Å, como mostra o Histograma 3.2 na pág. 33, onde estão dispostas as distribuições dos dados buscados no C.S.D. No centro tetraédrico o padrão é mantido, às distâncias que estão na faixa de 1,9141(14) Å a 1,9318(14) Å, estão próximas da média encontrada para compostos com geometria similar que é 1,95(5) Å, como visto anteriormente no Histograma 3.3, onde estão dispostas as distribuições dos dados. Comparando as distâncias entre os dois centros metálicos com geometria de coordenação diferentes observa-se que no centro metálico tetraédrico as distâncias são menores que no centro metálico octaédrico, isto se deve ao número de coordenação no centro metálico, quanto menor o número, maior será a interação eletrostática com o metal.

Quando analisamos as distâncias de ligação entre os átomos P–O, verificamos que no átomo P3 elas são equivalentes 1,4975(13) Å e 1,5013(14) Å com a delocalização da carga e ressonância da ligação dupla. Enquanto que as distâncias de ligação entre os átomos P–O nos átomos P1 e P2 são distintas, pois sua diferença é maior que três vezes o desvio padrão, sendo P1–O13 = 1,4841(15) Å e P1–O11 = 1,5084(14) Å e P2–O21 = 1,4851(13) Å e P2–O22 = 1,5140(13) Å. Estes valores caracterizam a localização da carga, sendo possível diferenciar a ligação simples da ligação dupla.

A Tabela 3.3 mostra as principais distâncias e ângulos de ligação. 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°, sendo todos na faixa de 89,07° a 92,94°. No centro de coordenação tetraédrica onde se espera ângulos de 109,5°, correspondentes à figura geométrica de um tetraédro, estes se encontram na faixa de 105,02° a 112,45°.



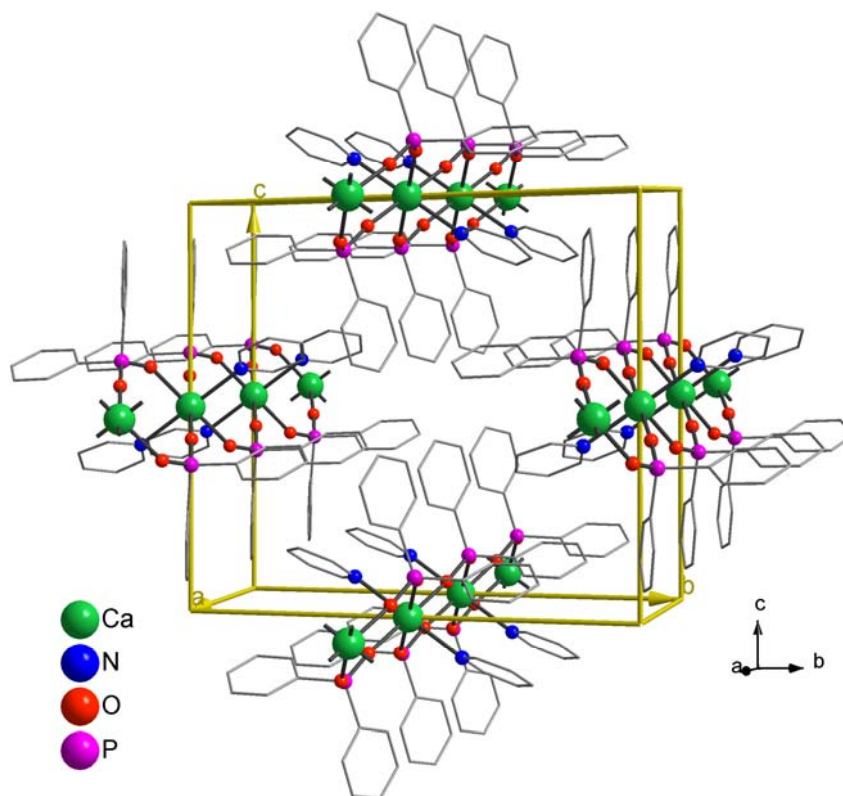
**Tabela .3.** Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **6**.

Mg1–O11	1,9141(14)	O11–Mg1–O22	110,17(6)
Mg1–O22	1,9260(14)	O11–Mg1–O32 <sup>a</sup>	109,24(7)
Mg1–O32 <sup>a</sup>	1,9300(14)	O22–Mg1–O32 <sup>a</sup>	107,73(6)
Mg1–O31	1,9318(14)	O11–Mg1–O31	111,99(7)
Mg2–O13 <sup>b</sup>	2,0229(14)	O22–Mg1–O31	112,45(6)
Mg2–O21 <sup>b</sup>	2,0346(13)	O32 <sup>a</sup> –Mg1–O31	105,02(6)
Mg2–O2 <sup>b</sup>	2,1370(15)	O13–Mg2–O21	89,07(6)
P1–O13	1,4841(15)	O13–Mg2–O21 <sup>b</sup>	90,93(6)
P1–O11	1,5084(14)	O21 <sup>b</sup> –Mg2–O21	180,00(5)
P2–O21	1,4851(13)	O13 <sup>b</sup> –Mg2–O2 <sup>b</sup>	92,94(6)
P2–O22	1,5140(13)	O13–Mg2–O2 <sup>b</sup>	87,06(6)
P3–O32	1,4975(13)	O21 <sup>b</sup> –Mg2–O2 <sup>b</sup>	89,30(6)
P3–O31	1,5013(14)	O21–Mg2–O2 <sup>b</sup>	90,70(6)
Mg1–Mg1 <sup>a</sup>	4,9075(11)		
Mg1–Mg2	5,0551(6)		

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes <sup>a</sup>  $-x, -y, -z$ , <sup>b</sup>  $-x, -y, -z-1$ .

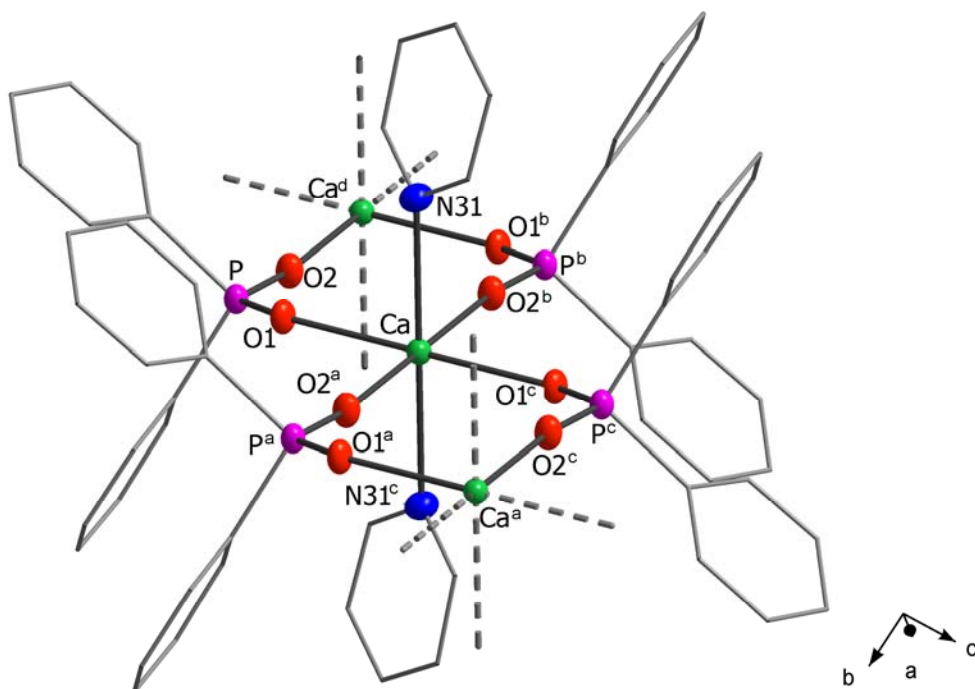
### 3.4. Discussão Estrutural do composto **7** *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>].

Obtido através da cristalização em uma solução de água/py, o composto **7** *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] cristaliza no sistema monoclinico pertencente ao grupo espacial  $P2_1/c$  (nº 14 – International Tables of Crystallography).<sup>30</sup> Os dados referentes à coleta da amostra estão mostrados na Tabela 4.3 no capítulo quatro, página 66. O conteúdo de cela do composto é igual a duas fórmulas mínimas, como podemos observar na Figura 3.10.

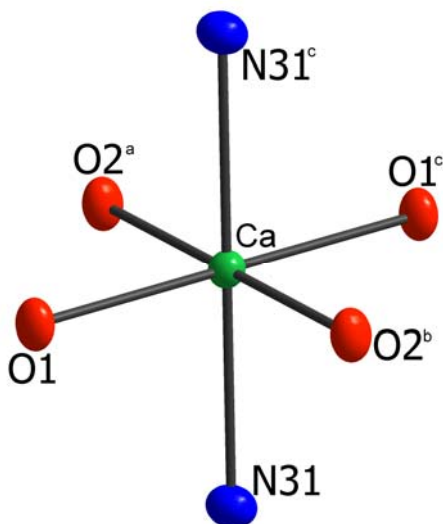


**Figura .10.** Projeção da cela unitária do composto **7** na direção [100].

O composto no estado sólido gera um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica *a*. A estrutura do composto **7** é formada por duas moléculas do ligante difenilfosfinato e uma molécula de piridina coordenadas ao centro metálico de Ca, onde se encontra o centro de inversão. Cada ânion do ligante difenilfosfinato coordena com dois íons  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo formada uma ligação com cada átomo de oxigênio. Estas ligações formam pontes duplas do tipo  $\text{Ca}-\text{O}2^a-\text{P}^a-\text{O}1^a-\text{Ca}^a$  entre os átomos metálicos, gerando a cadeia polimérica. As pontes formam anéis de oito membros, envolvendo os átomos  $\text{Ca}-\text{O}2^a-\text{P}^a-\text{O}1^a-\text{Ca}^a-\text{O}2^c-\text{P}^c-\text{O}1^c$ , como mostra a Figura 3.11. O centro metálico de Ca possui geometria octaédrica de coordenação, como podemos observar na Figura 3.12, formado por quatro átomos de oxigênio, O1, O1<sup>c</sup>, O2<sup>a</sup>, O2<sup>b</sup> sendo um oxigênio de cada ligante difenilfosfinato e dois átomos de nitrogênio, N31 e N31<sup>c</sup> provenientes de duas moléculas de piridina. [simetria: <sup>a</sup> $x+1, y, z$ ; <sup>b</sup> $-x+1, -y, -z+1$ ; <sup>c</sup> $-x+2, -y, -z+1$ ; <sup>d</sup> $-1+x, y, z$ ]



**Figura .11.** Projeção da estrutura molecular do composto **7** com a omissão dos átomos de hidrogênio.



**Figura .12.** Geometria de coordenação do centro metálico de Ca no composto **7**.

As distâncias entre os átomos Ca–O encontradas são 2,2730(15) Å e 2,3277(8) Å, e a distância Ca–N é 2,536(2) Å. Estas estão dentro do esperado quando comparadas com as médias das distâncias encontradas em todos os compostos com centro metálico de Ca que possuem geometria similar que são para C–O 2,30(19) Å e

para C–N 2,40(14) Å. Os dados completos foram mostrados anteriormente nos Histogramas 3.4, e 3.5. Na análise das distâncias de ligação P–O que são P–O1 = 1,5048(15) Å e P–O2 = 1,4914(16) 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. Como podemos verificar na Tabela 3.4 os ângulos de ligação estão na faixa de 87,72° a 92,28°, que é o esperado na geometria de um octaedro, onde o ângulo é de 90°.

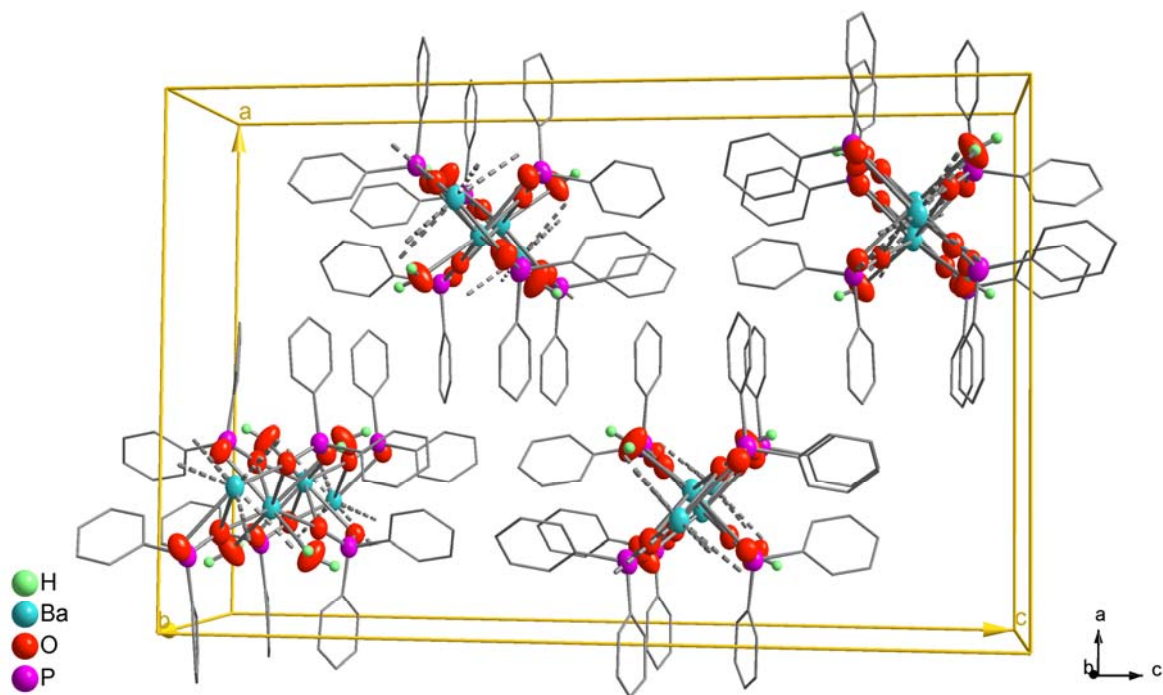
**Tabela .4.** Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **7**.

Ca–O2 <sup>a</sup>	2,2730(15)	O2 <sup>a</sup> –Ca–O1	90,74(5)
Ca–O1	2,3277(14)	O2 <sup>b</sup> –Ca–O1	89,26(5)
Ca–N31	2,536(2)	O1–Ca–N31 <sup>c</sup>	92,28(6)
P–O2	1,4914(16)	O2 <sup>a</sup> –Ca–N31	91,24(6)
P–O1	1,5048(15)	O2 <sup>b</sup> –Ca–N31	88,76(6)
Ca–Ca <sup>a</sup>	5,7574(5)	O1–Ca–N31	87,72(6)
		O1–Ca–O1 <sup>c</sup>	180,0
		O2 <sup>a</sup> –Ca–O2 <sup>b</sup>	179,99(1)

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes <sup>a</sup>x+1, y, z; <sup>b</sup>–x+1, –y, –z+1; <sup>c</sup>–x+2, –y, –z+1.

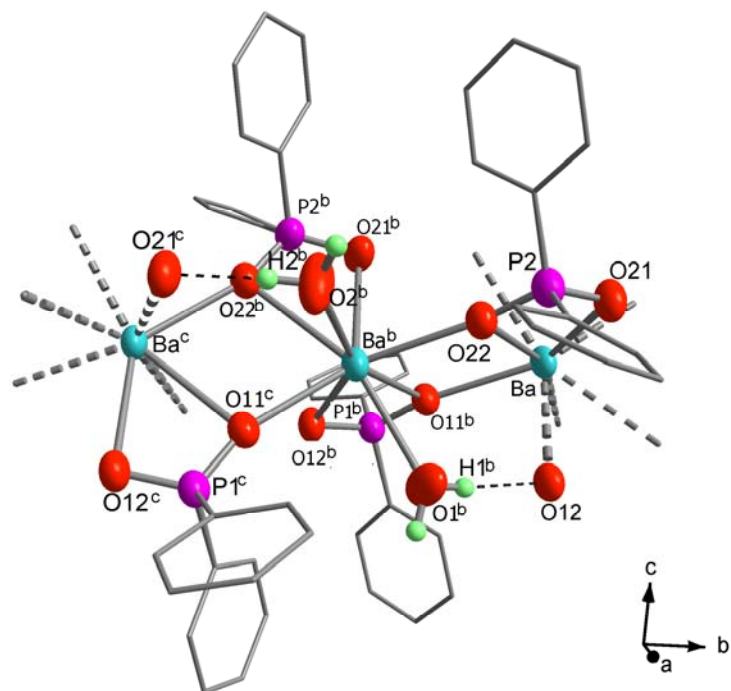
### 3.5. Discussão Estrutural do composto **8**, *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>].

Obtido através da cristalização em uma solução de água/metanol, o composto **8**, *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] cristaliza no sistema ortorrômbico pertencente ao grupo espacial *Pbca* (nº 61 – International Tables of Crystallography).<sup>30</sup> Os dados referentes à coleta da amostra estão mostrados na Tabela 4.3 no capítulo quatro, página 66. O conteúdo de cela do composto é igual a oito, como podemos observar na Figura 3.13.

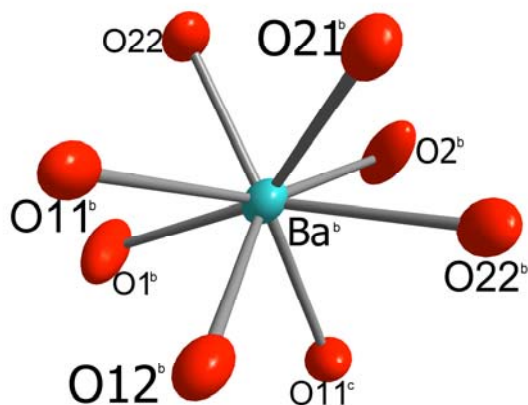


**Figura .13.** Projeção da cela unitária do composto **8** na direção [010].

O composto no estado sólido gera um polímero de coordenação unidimensional, formando cadeias na direção cristalográfica  $b$ . A estrutura é formada por dois ânions do ligante difenilfosfinato e duas moléculas de água coordenadas ao íon  $\text{Ba}^{2+}$ . Neste caso os ligantes difenilfosfinato coordenam com os íons  $\text{Ba}^{2+}$ , de duas maneiras diferentes, uma formando um quelato entre os átomos  $\text{Ba}^b\text{-O}21^b\text{-P}2^b\text{-O}22^b\text{-Ba}^b$  e outra na forma de ponte entre os átomos  $\text{Ba}^b\text{-O}22^b\text{-Ba}^c$ , conforme mostrado na Figura 3.14. [simetria:  $^a-x-1/2, y+1/2, z$ ;  $^b-x-1/2, y-1/2, z$ ;  $^c x, y-1, z$ ] Sendo assim um átomo de oxigênio coordena com apenas um centro metálico, enquanto o outro se bifurca e coordena a dois centros metálicos. As pontes duplas geradas pelos ligantes difenilfosfinato formam anéis de quatro membros, através dos átomos  $\text{Ba}^b\text{-O}22^b\text{-Ba}^c\text{-O}11^c$  que resultam na formação polimérica.



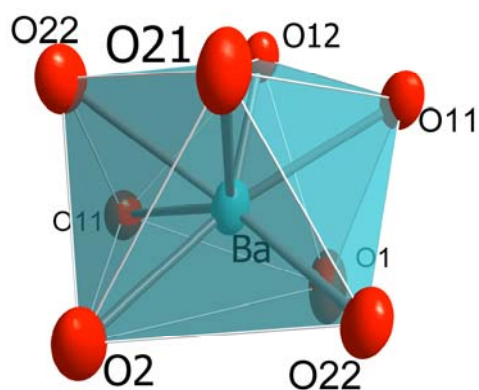
**Figura .14.** Projeção da estrutura molecular do composto **8** com a omissão dos átomos de hidrogênio dos anéis fenílicos.



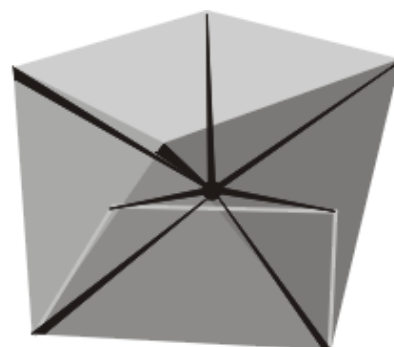
**Figura .15.** Geometria de coordenação do centro metálico de Ba no composto **8**.

A esfera de coordenação do íon  $Ba^{2+}$  é formado por seis átomos de oxigênio,  $O11^b$ ,  $O11^c$ ,  $O12^b$ ,  $O21^b$ ,  $O22$ ,  $O22^b$ , provenientes de quatro moléculas do ligante difenilfosfinato e dois átomos de oxigênio,  $O1^b$  e  $O2^b$ , de duas moléculas de água, gerando um número de coordenação igual a oito, como mostra a Figura 3.15 acima.

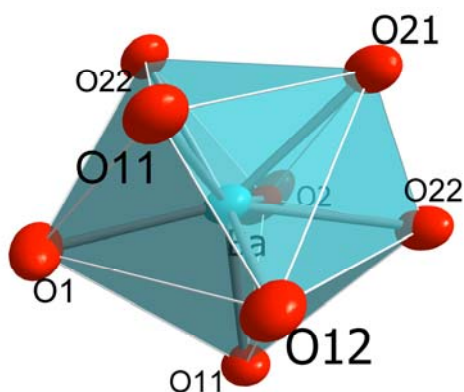
[simetria:  $^a-x-1/2, y+1/2, z$ ;  $^b-x-1/2, y-1/2, z$ ;  $^c x, y-1, z$ ] Devido a este número de coordenação a geometria do composto está entre a forma de um dodecaedro e um anti-prisma quadrado,<sup>31</sup> sendo praticamente uma mistura das duas formas. Como podemos observar na Figura 3.16, quando se compara B com B' verifica-se que a posição dos átomos se equivalem, caracterizando um dodecaedro, porém quando se observa o ângulo entre as faces nota-se a formação de duas bases quadradas com um ângulo muito pequeno quando comparado com o ângulo entre as faces do dodecaedro, o que caracteriza um anti-prisma quadrado, como pode-se observar nas figuras A e A'.



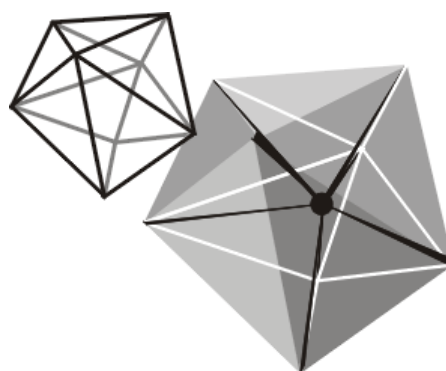
A



A'



B



B

**Figura .16.** Duas possibilidades de geometria para o centro metálico de Ba no composto **8**, A (forma de anti-prisma quadrado); B (forma de um dodecaedro).<sup>31</sup>

Através das moléculas de água que estão coordenadas ao centro metálico de Ba, ocorre a formação de ligações de hidrogênio intramoleculares na estrutura como podemos observar na Tabela 3.5. Estas ligações são formadas quando o átomo de hidrogênio H1<sup>b</sup> de uma molécula de água coordenada ao centro metálico Ba<sup>b</sup> liga-se ao átomo de oxigênio O12 do ligante difenilfosfinato que está coordenado ao centro metálico Ba, sendo este átomo de oxigênio o que coordena com apenas um íon Ba<sup>2+</sup>.

**Tabela .5.** Distâncias [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio do composto **8**.

	D–H	H.....A	D.....A	DHA
O1 <sup>b</sup> –H1 <sup>b</sup> .....O12	0,90	1,86	2,740(4)	167,7
O2 <sup>b</sup> –H2 <sup>b</sup> .....O21 <sup>c</sup>	0,89	1,82	2,713(4)	175,8

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes <sup>a</sup>–x–1/2, y+1/2, z  
<sup>b</sup>–x–1/2, y–1/2, z.

Como podemos observar na Tabela 3.6, as distâncias de ligação Ba–O encontradas no composto **8**, estão na faixa de 2,638(3) Å a 2,922(3) Å, dentro do padrão quando comparadas com a média das distâncias encontradas em todos os compostos com centro metálico de Ba que possuem geometria similar que é 2,78(10) Å , como foi mostrado anteriormente no Histograma 3.6, onde estão dispostas a distribuição das distâncias. Nesta estrutura as distâncias de ligação P–O também são equivalentes, levando em conta o desvio padrão como nos outros casos, sendo 1,508(3) Å e 1,506(3) Å para o átomo P1, e 1,505(3) Å e 1,501(3) Å para o átomo P2. Assim não se pode diferenciar a ligação simples P–O da ligação dupla P=O, o que caracteriza a delocalização da carga e ressonância da ligação dupla.



**Tabela .6.** Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto **8**.

Ba–O11 <sup>b</sup>	2,644(3)	O22 <sup>a</sup> –Ba–O11 <sup>b</sup>	144,36(9)
Ba–O12	2,822(3)	O21–Ba–O12	86,52(9)
Ba–O21	2,794(3)	O22 <sup>a</sup> –Ba–O11	76,88(8)
Ba–O22 <sup>a</sup>	2,638(3)	O1–Ba–O2	109,15(12)
Ba–O11	2,903(3)	O2–Ba–O11	158,15(9)
Ba–O22	2,922(3)	O22 <sup>a</sup> –Ba–O22	124,96(10)
Ba–O1	2,793(3)	O11 <sup>b</sup> –Ba–O11	126,45(9)
Ba–O2	2,796(3)	O2–Ba–O12	146,10(8)
P1–O12	1,506(3)	O1–Ba–O21	145,85(8)
P1–O11	1,508(3)		
P2–O22	1,501(3)		
P2–O21	1,505(3)		
Ba–Ba <sup>a</sup>	4,3588(16)		

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes <sup>a</sup>– $x-1/2, y+1/2, z$   
<sup>b</sup>– $x-1/2, y-1/2, z$ .

### 3.6. Espectroscopia no i.v para os compostos 1, 2, 3 e 4.

Os compostos **1, 2, 3 e 4** analisados na espectroscopia de i.v correspondem aos compostos na forma de pó, citados na pág. 33, e não aos cristais dos quais foram elucidadas as estruturas. Estas estruturas contêm apenas o ligante difenilfosfinato e moléculas de água em sua esfera de coordenação.

O espectro de infravermelho do ácido difenilfosfínico foi registrado na região de 4000 a 450  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas em 1112,02 e 1139,85  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento das ligações  $\text{PO}_2$  ( $\nu_{\text{P-O}}$ ) do composto, a qual servirá de referência na formação do complexo metal–difenilfosfinato. Observa-se no intervalo de 513,85 á 602,90  $\text{cm}^{-1}$ , bandas características da deformação angular do grupamento  $\text{PO}_2$  ( $\nu_{\text{O-P-O}}$ ) e na região de 1576,35  $\text{cm}^{-1}$  a banda característica do estiramento das ligações C–H das fenilas. Outras bandas importantes atribuídas às deformações angulares no plano e fora do plano das ligações C–H das fenilas, são observadas na região de 3300  $\text{cm}^{-1}$  e 770  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Na Tabela 3.7, estão representadas as principais freqüências calculadas para o ânion difenilfosfinato na forma gasosa, utilizando-se o programa Gamess – US<sup>32</sup>, os valores foram corrigidos utilizando um fator de correção de 0,92,<sup>33</sup> como observado na Figura 3.17, que foi obtido a partir da projeção destes valores em relação aos valores experimentais obtidos somente para o composto **1**, que está representado na Figura 3.18. Em comparação a estes resultados estão os valores experimentais obtidos para os compostos metálicos apresentados neste trabalho.

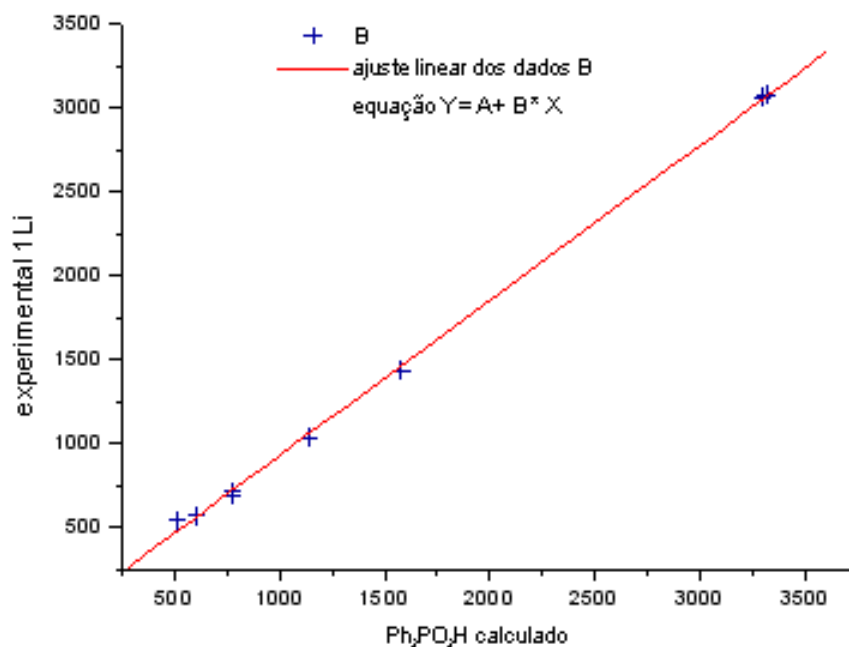
O espectro de i.v. dos compostos **1, 2, 3 e 4**, revela uma alteração na posição das bandas  $\nu_{P-O}$  em relação ao ácido difenilfosfínico, ocorrendo um abaixamento na freqüência. Outro fator importante na análise por espectroscopia de infravermelho é a presença das bandas característica do estiramento das ligações  $\nu_{C-H}$  que em todos os casos aparece na região de  $1436\text{ cm}^{-1}$ , ocorrendo um abaixamento na freqüência quando comparada com a banda no ligante livre. As bandas da deformação angular do grupamento  $\nu_{O-P-O}$  aparecem na região de  $550\text{ cm}^{-1}$ , não sendo alterada quando em comparação ao intervalo de freqüência no ligante livre.

As bandas de deformação angular do C–H no plano e fora do plano, sofrem um abaixamento na freqüência ficando na faixa de  $3100\text{ cm}^{-1}$  á  $3000\text{ cm}^{-1}$  para deformações no plano e na faixa de  $710\text{ cm}^{-1}$  á  $675\text{ cm}^{-1}$  para deformações fora do plano. Verifica-se também em todos os casos overtones típicos das fenilas na faixa de  $2000\text{ cm}^{-1}$  á  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

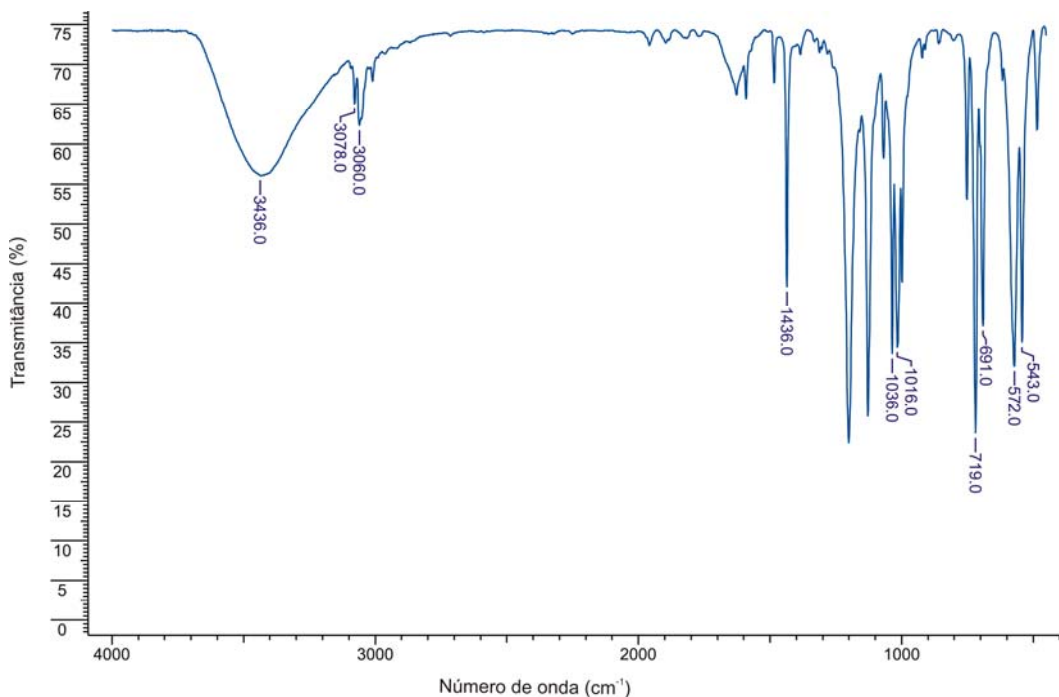
**Tabela .7.** Atribuições do espectro de infravermelho dos composto **1** a **4** em relação ao ânion difenilfosfinato [ $\text{Ph}_2\text{PO}_2^-$ ].

Atribuição	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ) – Intensidade				
	Calculado	Experimental			
		1	2	3	4
$\delta$ O–P–O	472,74	542,85 F	543,66 F	536,71 F	537,07 M
$\delta$ O–P–O	554,66	572,21 F	576,44 F	570,37 F	566,63 F
$\delta_{\text{out}}$ C–H	711,43	691,37 F	694,15 F	695,69 F	694,50 F
$\delta_{\text{out}}$ C–H	712,65	718,96 mF	730,29 F	724,40 mF	724,09 F
$\nu_{\text{s}}$ O–P–O	1023,05	1015,64 F	1025,18 M	1019,58 F	1017,98 F
$\nu_{\text{as}}$ O–P–O	1048,66	1035,64 F	1075,63 F	1038,49 F	1042,56 F
$\nu_{\text{s}}$ C–H	1450,24	1436,01 F	1437,54 F	1436,85 F	1436,20 F
$\delta_{\text{in}}$ C–H	3033,44	3060,22 f	3055,0 M	3053,0 M	3052,39 f
$\delta_{\text{in}}$ C–H	3049,33	3077,64 f	3076,0 M	3075,0 M	3073,0 f

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



**Figura .17.** Razão para correção de valores calculados utilizando valores experimentais do espectro de i.v. do composto **1**.<sup>34</sup>



**Figura .18.** Espectro de i.v. do composto **1** em KBr.

### 3.7. Aspectos Gerais das estruturas

Fazendo uma análise geral dos quatro compostos discutidos neste trabalho, *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsu)] **5**, *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}(μ-O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].dmf **6**, *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] **7** e *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] **8**, um aspecto importante é a variação nas distâncias de ligação do fragmento O–P–O do ânion difenilfosfinato, quando este complexa aos centros metálicos, como podemos observar na Tabela 3.8. Para o ácido difenilfosfínico tem-se valores bem diferenciados entre os comprimentos das ligações, 1,527 Å para P–O e 1,486 Å para P=O, já quando coordenado a metais estes valores variam, como foi visto na pág. 28 estas ligações são distintas e estabilizadas por ressonância quando os dois átomos de oxigênio se encontram coordenados na estrutura, da mesma forma como ocorre nestes compostos, sendo assim as ligações são independentes uma da outra perdendo seu caráter duplo.

**Tabela .8.** Distâncias de ligações em [Å] para o fragmento O–P–O nos compostos **5** a **8**.

Ligações	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
P1–O1	1,4953(13)	1,4841(15)	1,4914(16)	1,506(3)
P1–O2	1,5060(12)	1,5084(14)	1,5048(15)	1,508(3)
P2–O2	–	1,4851(13)	–	1,501(3)
P2–O2	–	1,5140(13)	–	1,505(3)
P3–O2	–	1,4975(13)	–	–
P3–O2	–	1,5013(14)	–	–

Na formação do composto **5**, tem-se um aumento no comprimento da ligação P1–O1 e uma diminuição no comprimento da ligação P1–O2 conforme pode-se observar na Tabela 3.8. Verifica-se então que no composto **5** há um deslocamento dos elétrons  $\pi$  da dupla ligação, entrando em ressonância e deixando a carga delocalizada.

Já no composto **6** verifica-se duas situações, uma onde os comprimentos das ligações são distintos e outro caso onde os comprimentos das ligações P–O estão próximos sendo tratados como equivalentes. No caso das ligações P1–O1, P1–O2, P2–O1 e P2–O2 que são distintas, a carga não está delocalizada, enquanto que nas ligações P3–O1 e P3–O2 que são equivalentes, a carga está em ressonância.

No composto **7** onde as ligações P1–O1 e P1–O2 são também equivalentes, segue-se o modo do composto **5**, delocalização da carga. O mesmo ocorre com o composto **8**, porém neste caso as ligações P1–O1, P1–O2, P2–O1 e P2–O2 são muito próximas como podemos observar na Tabela 3.8, o que caracteriza a delocalização da carga nos dois grupamentos O–P–O.

A variação nestas ligações se deve aos diferentes centros metálicos aos quais os ânions difenilfosfinatos estão coordenados. No centro metálico de Li na ligação O–Li o caráter iônico prevalece, mantendo a ressonância do fragmento O–P–O. No centro metálico de Mg o caráter iônico das ligações O–Mg prevalecem no centro octaédrico, mantendo a ressonância. Já no centro metálico de Ca onde as ligações têm um caráter iônico-covalente a ressonância das ligações P–O, é explicada

através da grande diferença de eletronegatividade entre o metal Ca e o átomo de oxigênio e também pelo número de coordenação igual a seis. O mesmo ocorre com o centro metálico de Ba, porém o número de coordenação neste caso é igual a oito.

## 4. Parte Experimental

### 4.1. Materiais e Métodos

#### 4.1.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados na forma de pastilhas sólida de KBr, utilizando-se 2-3 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro Perkin-Elmer que abrange uma janela espectral de 450 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>35</sup> no Instituto de Química –PUC.

#### 4.1.2. Difração de raios-X

A coleta de dados foi realizada com um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Nonius KappaCCD, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ).<sup>36</sup> Solução e refinamento das estruturas foram feitos usando o pacote de programas SHELX97.<sup>37</sup>

#### 4.1.3. Análise elementar

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

#### 4.1.4. Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética

Os espectros de r.m.n de  $^{31}\text{P}$  foram obtidos em um espectrômetro do tipo Bruker DPX-400 em metanol, em uma frequência de 400 MHz. Com solvente metanol, com lock de acetona-d<sub>6</sub>, em capilar coaxial.

#### 4.1.5. Ponto de Fusão

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

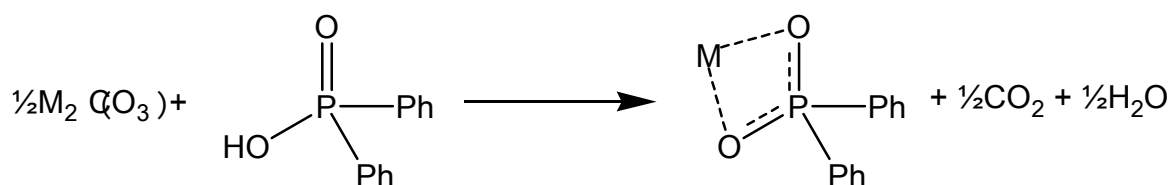
#### 4.1.6. Solventes e Reagentes

Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas usuais.<sup>38</sup> Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados.

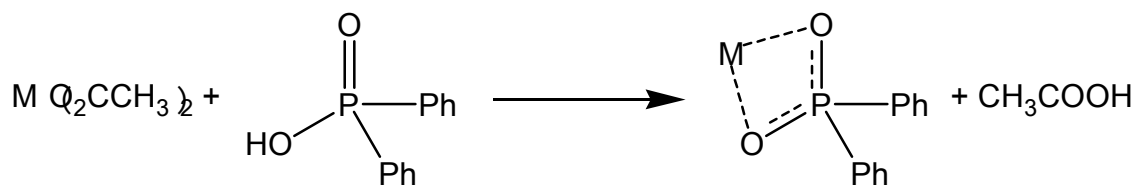
#### 4.2. Procedimentos Experimentais

Vale salientar que as reações a seguir foram realizadas em atmosfera inerte de argônio e como solvente foi utilizado metanol seco destilado. Os compostos sintetizados na forma de pó, antes de serem obtidos os cristais são **1**  $\text{Li}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ , **2**  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , **3**  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e **4**  $\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , como visto na pág. 33.

##### 4.2.1. Obtenção dos compostos difenilfosfinatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.



**Esquema 1.** Reação a partir de carbonatos metálicos, onde  $\text{M} = \text{Li}^+$



**Esquema 2.** Reação a partir de acetatos metálicos, onde  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$

Na síntese dos compostos **1** a **4**, foi utilizada a seguinte metodologia; sob atmosfera de argônio e balão de 100 mL com duas bocas, 0,4–0,9 mmol de carbonato metálico ( $\text{Li}^+$ ) foi dissolvido em 40 mL de metanol previamente seco, Esquema 1, ou a mesma quantia de acetato metálico ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), Esquema 2, formando uma suspensão em 40 mL de metanol. A quantia equivalente de ácido difenilfosfínico foi dissolvida em 10 mL de metanol e adicionado a solução anterior sendo então agita-



da. A mistura foi refluxada por 3-5 horas em temperatura de 150° C, resultando em uma solução límpida e incolor para os compostos **1** e **3** e uma solução incolor com precipitado branco para os compostos **2** (enquanto quente) e **4**.

Depois de resfriada a temperatura ambiente, uma alíquota foi retirada para análise de r.n.m <sup>31</sup>P, para comparar com o deslocamento obtido no espectro de r.m.n do ácido difenilfosfínico que foi de 29,29 ppm. Removeu-se o solvente no rota evaporador, resultando em um pó branco agora insolúvel em metanol, dos quais foram feitos espectroscopia de i.v., análise elementar e ponto de fusão. Neste ultimo nenhum apresentou alteração visual com aquecimento até 300°C comprovando a alta estabilidade térmica característica deste tipo de composto.

A cristalização destes compostos foi testada em varias soluções como água/metanol, água/piridina, água/thf, água/dmf, água/dmsO na proporção de 5 : 1, através da evaporação lenta destas, foram obtidos cristais incolores para todos os compostos. A seguir, na Tabela 4.1 e 4.2 serão listados os complexos difenilfosfinatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos sintetizados para a realização deste trabalho, bem como seus rendimentos e os métodos de análise utilizados para caracterização dos mesmos.

**Tabela .1.** Rendimentos dos compostos sintetizados **1** a **4**.

Código	mmol do metal	Rendimento (g)		
		Teórico	Experimental	Rendimento%
<b>1</b>	0,473	0,212	0,181	85,3
<b>2</b>	0,466	0,112	0,098	87,5
<b>3</b>	0,461	0,218	0,164	75,2
<b>4</b>	0,900	0,319	0,283	88,7

**Tabela .2.** Dados de análise elementar e espectroscopia r.m.n <sup>31</sup>P dos compostos sintetizados.

Código	Fórmula	Análise elementar				r.m.n <sup>31</sup> P em metanol	
		Teórico		Experimental		Desloc.	concent.
		%C	%H	%C	%H	ppm	mol·L <sup>-1</sup>
<b>1</b>	Li(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )·H <sub>2</sub> O	59,52	5,00	58,20	5,06	21,73	4,7x10 <sup>-6</sup>
<b>2</b>	Mg(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	56,22	5,11	49,07	4,79	21,36	4,6 x10 <sup>-6</sup>
<b>3</b>	Ca(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	56,47	4,74	56,04	4,97	20,13	4,6 x10 <sup>-6</sup>
<b>4</b>	Ba(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	47,43	3,98	47,11	4,84	21,67	9,0 x10 <sup>-6</sup>

#### 4.3. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 5 a 8.

As estruturas iniciais foram determinadas por métodos diretos. O refinamento baseou-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando o pacote do programa SHELX-97. Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.<sup>37</sup>

As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier. As projeções gráficas foram executadas utilizando-se o programa Ortep3 for Windows<sup>39</sup> e Diamond.<sup>40</sup> A Tabela 4.3 reúne dados complementares referentes à coleta de dados e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **5 a 8**.

**Tabela .3.** Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular dos compostos **5 a 8**.

	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Fórmula Empírica	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> LiO <sub>3</sub> PS	C <sub>84</sub> H <sub>88</sub> Mg <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> CaN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> BaO <sub>6</sub> P <sub>2</sub>
Peso molecular (g)	302,24	1668,33	632,62	607,71
Temperatura	153(2) K	120(2) K	293(2) K	293(2) K
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômbica
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>Pbca</i>
Parâmetros de cela (Å) (°)	<i>a</i> = 5,7089(2)	<i>a</i> = 12,7637(2)	<i>a</i> = 5,7574(5)	<i>a</i> = 20,0346(5)
	<i>b</i> = 16,4722(5)	<i>b</i> = 22,3554(4)	<i>b</i> = 17,5592(16)	<i>b</i> = 8,5413(2)
	<i>c</i> = 15,8658(5)	<i>c</i> = 15,0003(2)	<i>c</i> = 15,4246(14)	<i>c</i> = 31,1575(8)
	<i>β</i> = 96,738(2)	<i>β</i> = 103,098(10)	<i>β</i> = 94,311(2)	
Volume da cela elementar	1481,69(8)	4168,80(11)	1554,9(2)	5331,7(2)
Z	4	2	2	8
Forma do cristal	agulha	bloco	irregular	agulha
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,22 x 0,1 x 0,1	0,37 x 0,13 x 0,12	0,44 x 0,33 x 0,31	0,25 x 0,03 x 0,03
Densidade calculada (Mg/m <sup>3</sup> )	1,355	1,323	1,351	1,514
Densidade residual	-0,499 / 0,319	-0,442 / 0,819	-0,256 / 0,235	-0,431 / 0,521
Tmín / Tmáx	0,8390 / 1,0680	0,9426 / 0,9778	0,8627 / 0,9004	0,8050 / 0,9110
Coeficiente de absorção	0,327	0,219	0,346	1,644
F(000)	632	1748	660	2416
Cor	incolor	Incolor	Incolor	Incolor
Região de varredura θ (°)	2,47 a 27,47	2,1 a 27,51	1,76 a 23,29	3,68 a 25,08
Índices de varredura	-7 » <i>h</i> » 7	-16 » <i>h</i> » 16	-6 » <i>h</i> » 4	-23 » <i>h</i> » 23
	-21 » <i>k</i> » 20	-29 » <i>k</i> » 28	-19 » <i>k</i> » 18	-9 » <i>k</i> » 10
	-20 » <i>l</i> » 20	-19 » <i>l</i> » 19	-17 » <i>l</i> » 17	-30 » <i>l</i> » 37
Reflexões coletadas	27399	67764	6636	38149
Reflexões independentes	3392 / R <sub>int</sub> = 0,0807	9556 / R <sub>int</sub> = 0,0842	2222 / R <sub>int</sub> = 0,0361	4697 / R <sub>int</sub> = 0,0702
R <sub>1</sub> e wR <sub>2</sub>	0,0408 e 0,0995	0,0466 e 0,1128	0,0327 e 0,0681	0,0371 e 0,076

## 5. Conclusões e Perspectivas futuras

De acordo com objetivos iniciais deste trabalho, e considerando os resultados obtidos no mesmo, concluí-se que:

- I. foram obtidos quatro novos compostos do tipo polímeros de coordenação, sendo eles, *catena-poli*-[Li(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(dmsu)], *catena-poli*-[Mg<sub>2</sub>{Mg(dmf)<sub>2</sub>}(μ-O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]-dmf, *catena-poli*-[Ca(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] e *catena-poli*-[Ba(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] que tiveram suas estruturas elucidadas através da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X. Os compostos resultantes são inéditos com metais do tipo Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup> coordenados a ligantes difenilfosfinatos;
- II. os compostos com diferentes centros metálicos variam sua forma estrutural devido a diferença no tamanho dos íons Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>. Sendo o íon Li<sup>+</sup> (raio covalente 1,34 Å), íon Mg<sup>2+</sup> (raio covalente 1,30 Å), íon Ca<sup>2+</sup> (raio covalente 1,74 Å) e o íon Ba<sup>2+</sup> (raio covalente 1,98 Å), os íons Li<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> são pequenos para acomodar os ânions difenilfosfinatos quando comparado aos íons Ca<sup>2+</sup> e Ba<sup>2+</sup>, tornando possível prever a geometria de coordenação do composto;
- III. os compostos obtidos possuem estruturas em cadeias que formam polímeros de coordenação unidimensionais, através das pontes geradas pelos dois átomos de oxigênio dos íons fosfinatos ligados aos íons metálicos de modos variados;
- IV. os compostos obtidos comprovaram que o volume dos grupamentos R, nos ligantes fosfinatos, interfere diretamente na forma do empacotamento no estado sólido.

Dando continuidade a química de organoxifosforados que abordamos neste trabalho, queremos destacar alguns pontos importantes da investigação científica nesta área. Primeiramente o desenvolvimento de metodologias que permitam a obtenção de monocristais apropriados para a análise estrutural cristalina/molecular dos compostos ainda não caracterizados por difração de raios-X de monocristal. Posteriormente, além das sínteses apresentadas salientamos o desenvolvimento de méto-

dos de obtenção de compostos organoxifosforados com características úteis no estado sólido.

A partir disto são propostas alterações estruturais, principalmente nos grupos R dos ligantes, fazendo com que estes se comportem de modo diferente na formação de compostos no estado sólido, tendo-se assim um melhor controle no arranjo do cristal. Um exemplo é o ligante dietilfosfinato, o qual já vem sendo testado por nosso grupo.

## 6. Referências Bibliográficas

1. Allen, F.H.; Davies, J.E.; Gallay, J.J.; Johnson, O.; Kennard, O.; Macrae, C.F.; Mitchell, E.M.; Smith, J.M.; Watson, D.G.; *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **31**(1991), 187-204.
2. Thompson, M.E.; *Chem.Mater.*, **6**(1994), 1168-1175.
3. Vioux, A.; Bideau, J. Le; Mutin, P. H.; Leclercq, D.; *Top. Curr. Chem.*, **232**(2004), 145-174.
4. Shieh, M.; Martin, K.J.; Squattrito, P.J.; Clearfield, A.; *Inorg. Chem.*, **29**(1990), 958-963.
5. Martin, K.J.; Squattrito, P.J.; Clearfield, A.; *Inorg. Chim. Acta* **155**(1989), 7-9.
6. Grohol, D.; Subramanian, M. A.; Poojary, D. M.; Clearfield, A.; *Inorg. Chem.* **35**(1996), 5264-5271.
7. Block, B. P.; *Inorg. Macromol Rev.*, **1**(1970), 115-125.
8. Gillman, H.D.; *Inorg. Chem.*, **13**(1974), 1921-1924.
9. Perrin, C.L.; Nielson, J.B.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **48**(1997), 511-544.
10. Oldham, C.; *Prog. Inorg. Chem.*, **10**(1968), 223.
11. Block, B. P.; Simkin, J.; Ocone, L. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**(1962), 1749-1750.
12. Thompson, M. E.; *Chem Mater.*, **6**(1994), 1168-1175.
13. Luck, R. L.; Kongprakaiwoot, N.; Urnezis, E.; *Acta Cryst. E*, **58**(2002), 735-736.
14. Martinez-Tapia, H. S.; Cabeza, A.; Bruque, S.; Pertierra, P.; Garcia, S.; Aranda, M. A. G.; *J. Solid State Chem.*, **151**(2000), 122-129.
15. Stalke, D.; Wingerter, S.; Pfeiffer, M.; Baier, F.; Stey, T.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**(2000), 1121-1130.
16. Fei, Z. F.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **19**(2003), 3527-3529.
17. Siqueira M. R.; *Dissertação de Mestrado*, UFSM, (2003).
18. Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V.M.; Mallouk, T. E.; *Inorg. Chem.*, **27**(1988), 2781-2785.
19. Mahmoudkhani, A. H.; Langer, V.; *Solid State Sci.*, **3**(2001), 519-525.
20. Poojary, D. M.; Zhang, B.; Cabeza, A.; Aranda, M. A. G.; Brugue, S.; Clearfield, A.; *J. Mater. Chem.*, **6**(1996), 639-644.

21. Mahmoudkhani, A. H.; Langer, V.; Smrcok, L.; *Solid State Sci.*, **4**(2002), 873-878.
22. Hambley, T. W.; Hocking, R. K.; *Inorg. Chem.*, **42**(2003), 2833-2835.
23. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY. 1960.
24. Fenske, D.; *Chem. Ber.*, **106**(1973), 1139.
25. Programa ConQuest 1.6, csd.
26. Suresh, C. H.; Koga, N.; *J. Phys. Chem. A*, **105**(2001), 24, 5940-5944.
27. Weast, R.C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H.; *Handbook Chemistry and Physics*, Ed. 64°, (1983).
28. Batsanov, S. S.; *Inorg. Mater.*, **37**(2001), 9, 871-885.
29. Profeta, M.; Benoit, M.; Mauri, F.; Pickard, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(2004), 12628-12635.
30. Hahn, T.; *International Tables for Crystallography, Vol A* (1987), Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
31. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*, 3<sup>o</sup> ed, Bookman, 2003.
32. Scott, A. P.; Radom, L.; *J. Phys. Chem.*, **100**(1996), 16502-16513.
33. Schmidt, M.W.; Baldrige, K.K.; Boatz, J.A.; Elbert, S.T.; Gordon, M.S.; Jensen, J.J.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K.A.; Su, S.; Windus, T.L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A.; *J. Comput. Chem.*, **14**(1993), 1347-1363.
34. Programa Origin 6.0.
35. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", **V.1 e V.2**(1997), 5<sup>th</sup> ed., New York: John Wiley & Sons.
36. Enraf-Nonius, Cad4 Express Software. Enraf Nonius Inc., Delft, The Netherlands, (1992).
37. Sheldrick, G.M.; **SHELX-97**, Programs for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, (1997).
38. Voight, D. & Gallais, F.; *Inorg. Synth.*, **4**(1953), 55-58.
39. Farrugia, L. J.; ORTEP 3- Program for Ellipsoid representation of crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **30**(1997), 565.
40. Diamond-Visual Crystal Structure Information System, **V2. 1C**, *Crystal Impact*, Germany, 2000.

## Anexos

### A. Espectros de infravermelho dos compostos.

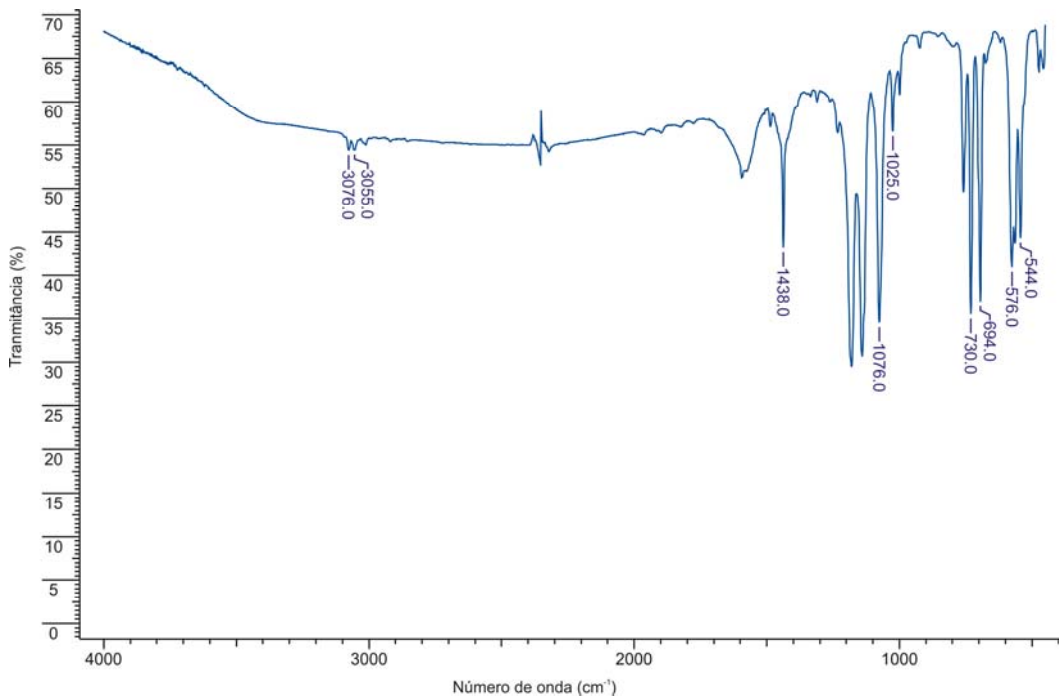


Figura .1. Espectro de i.v.do composto 2.

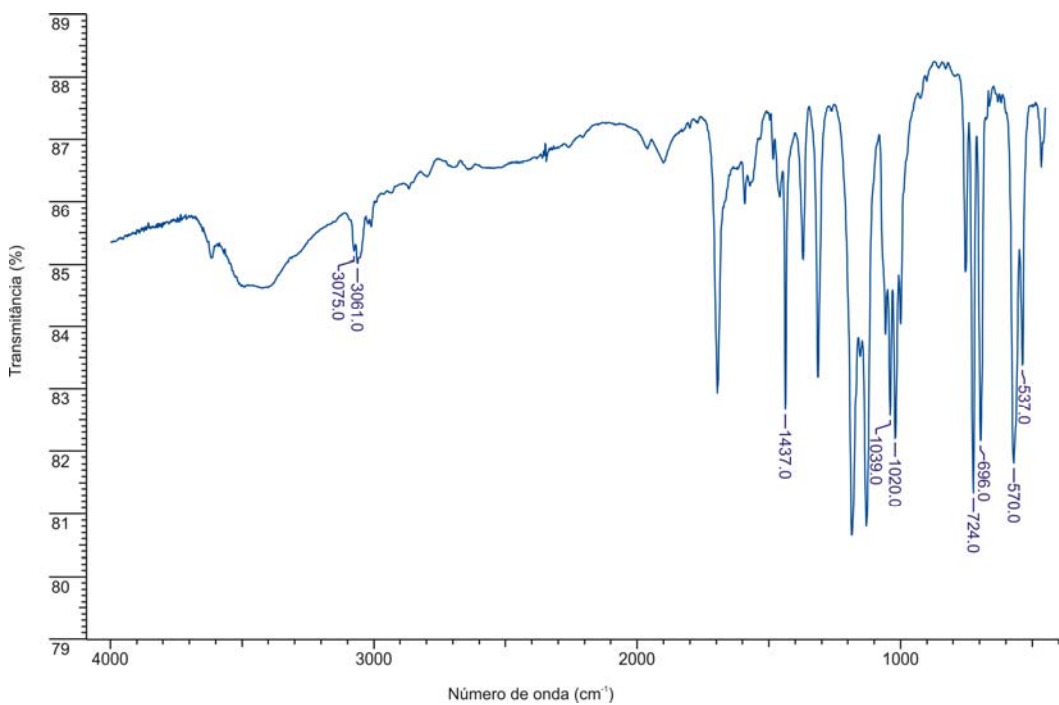


Figura .2. Espectro de i.v. do composto 3.



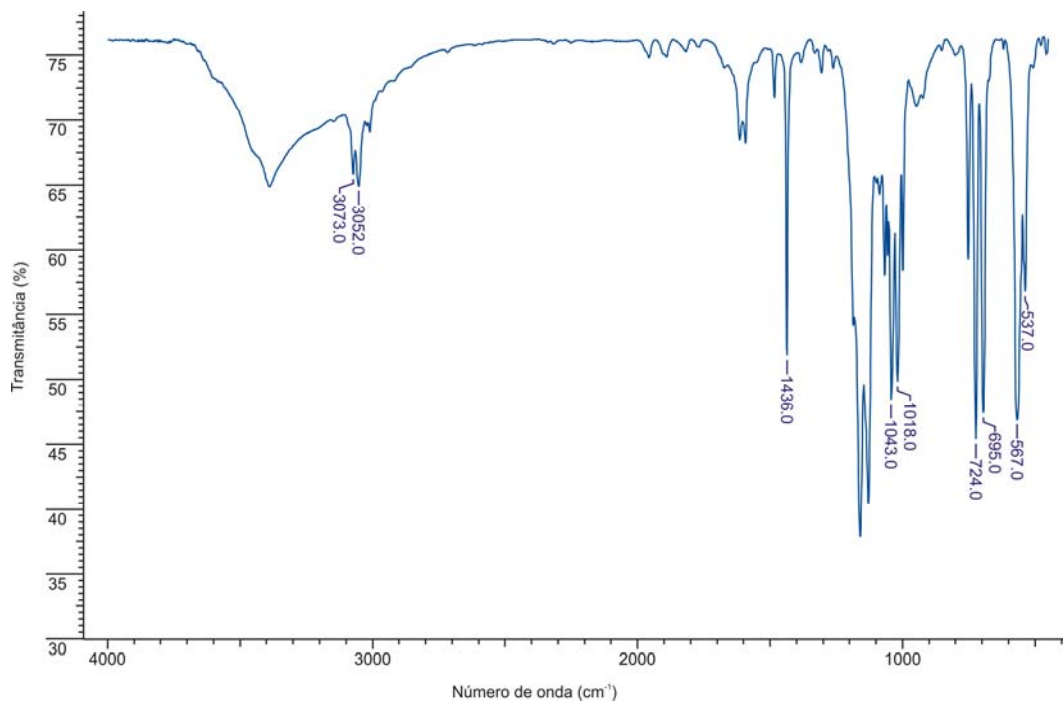


Figura .3. Espectro de i.v. do composto 4.

**B. Espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup>P dos compostos.**

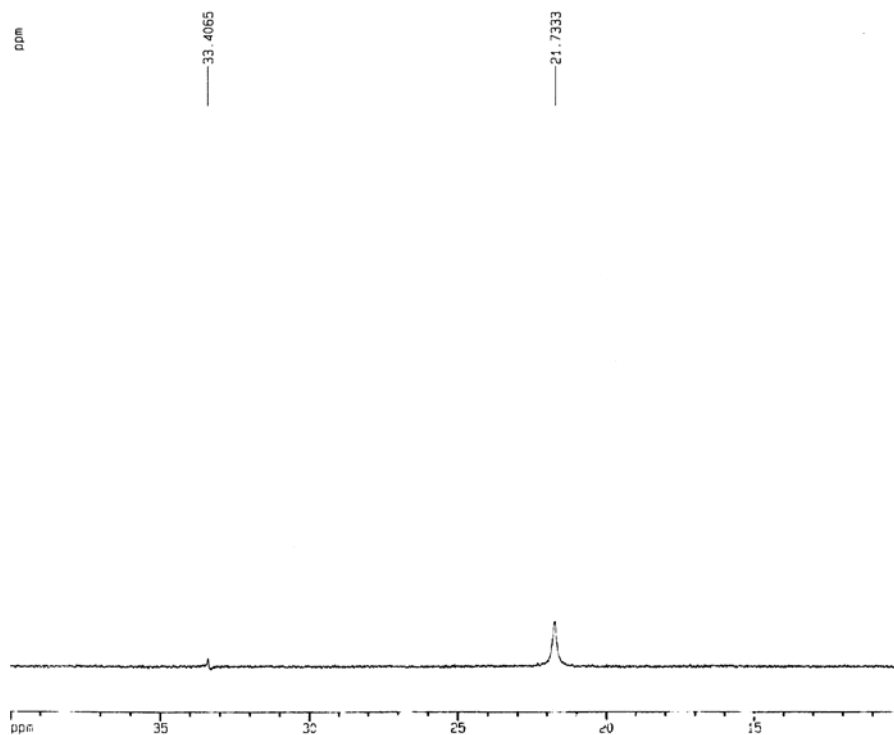
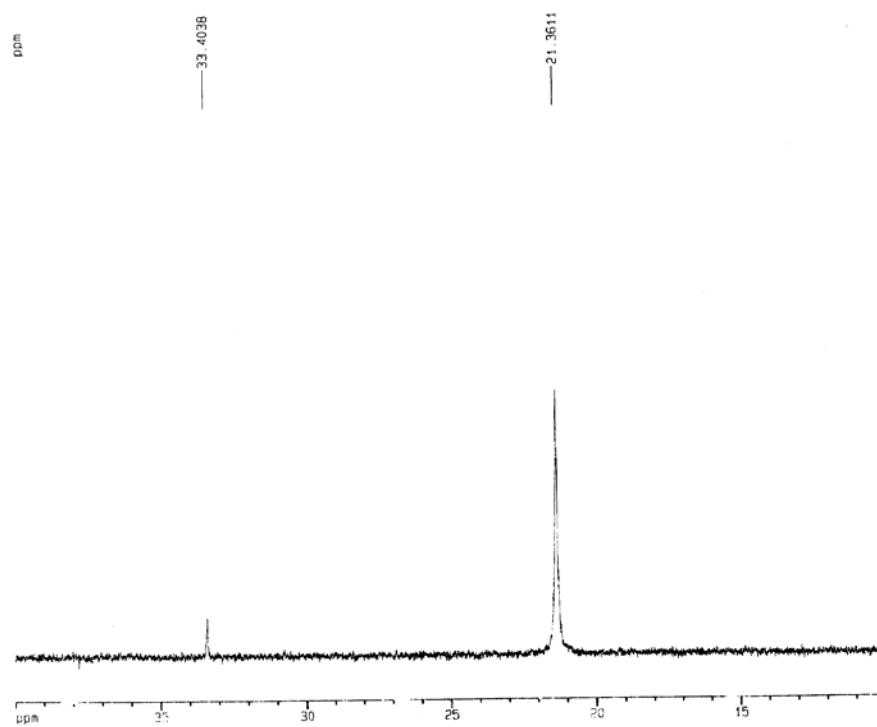
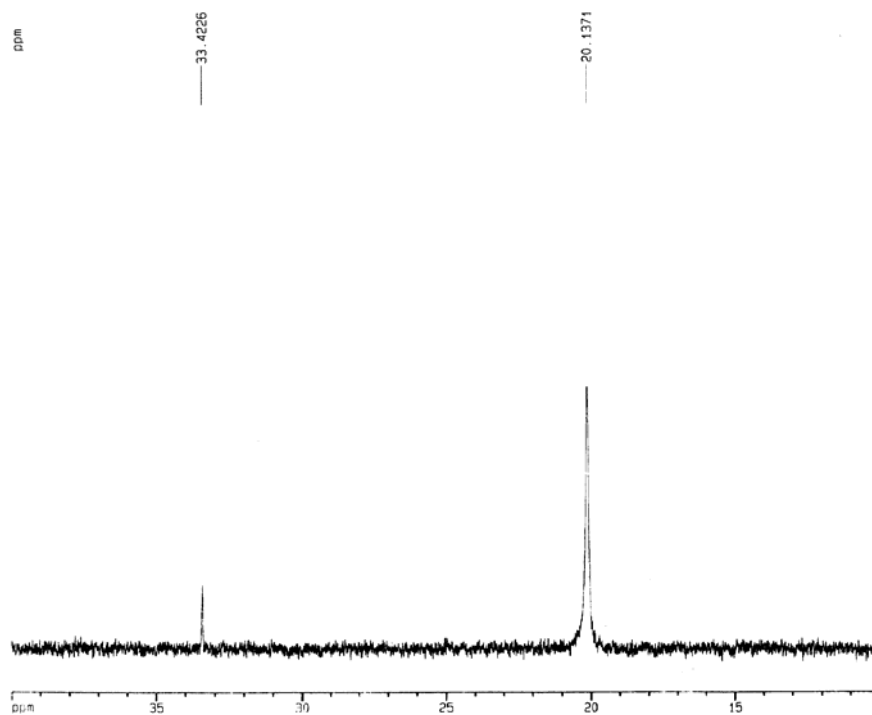


Figura .1. Espectro de r.m.n. do composto 1.



**Figura .2.** Espectro de r.m.n. do composto **2**.



**Figura .3.** Espectro de r.m.n. do composto **3**.

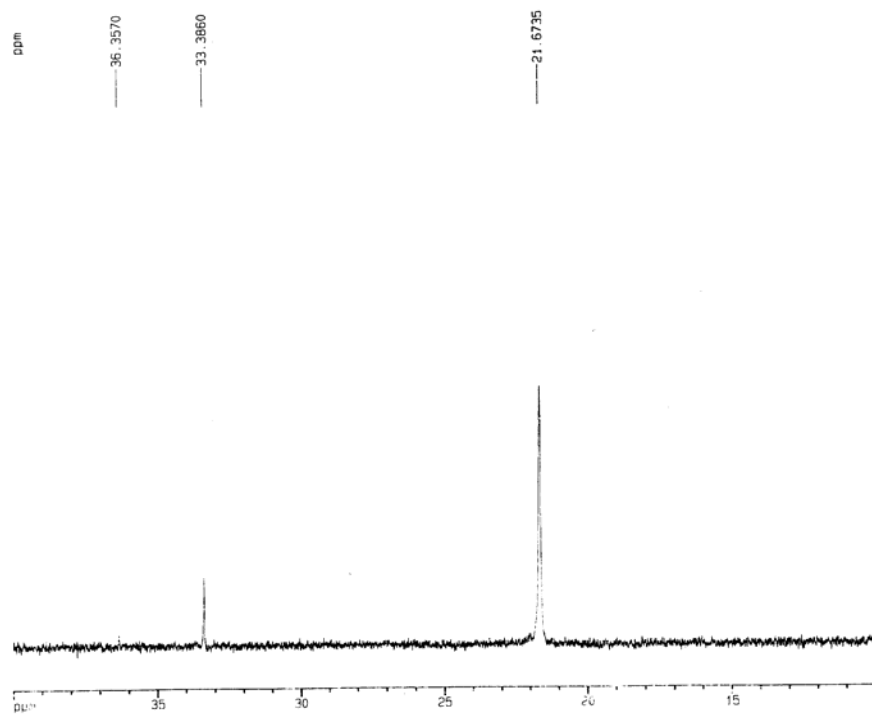


Figura .4. Espectro de r.m.n. do composto 4.

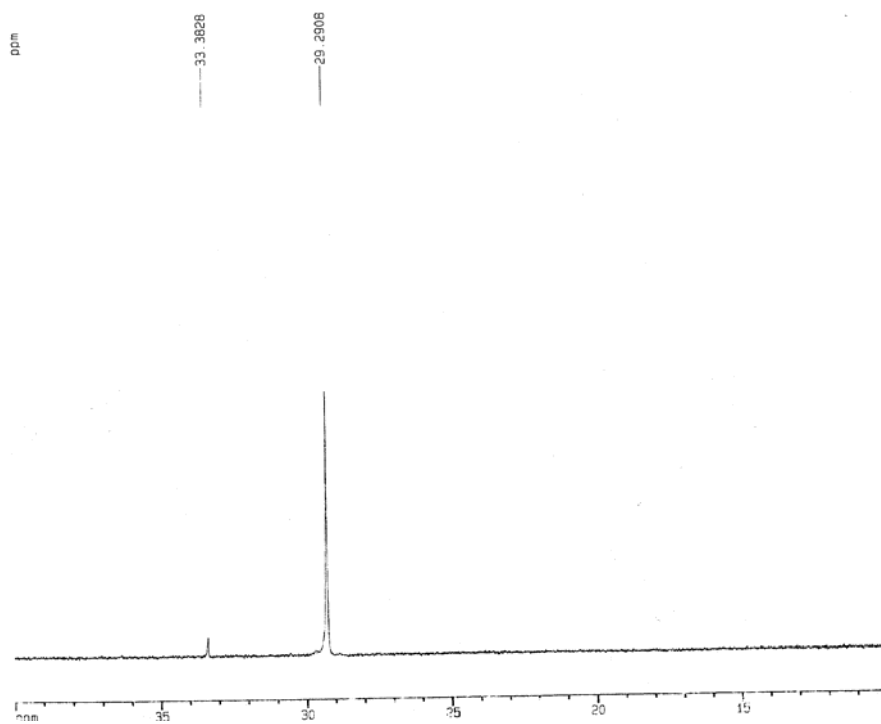


Figura .5. Espectro de r.m.n. do ácido difenilfosfínico.

### C. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos.

**Tabela .1.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **5** ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Li	6940(5)	9955(2)	5580(2)	25(1)
S1	9130(20)	8175(8)	6145(9)	57(4)
S	9464(1)	8621(1)	6797(1)	29(1)
O3	7438(2)	8963(1)	6224(1)	35(1)
C1	11681(4)	8363(2)	6147(2)	44(1)
C2	8584(4)	7617(1)	7021(2)	44(1)
P	7969(1)	9186(1)	3902(1)	20(1)
O1	3690(2)	10311(1)	5641(1)	21(1)
O2	9429(2)	10697(1)	5894(1)	25(1)
C11	7212(3)	9314(1)	2765(1)	22(1)
C12	8797(3)	9047(1)	2220(1)	30(1)
C13	8201(4)	9064(1)	1348(1)	37(1)
C14	6026(4)	9354(1)	1008(1)	36(1)
C15	4464(4)	9642(1)	1538(1)	35(1)
C16	5032(3)	9622(1)	2415(1)	28(1)
C21	7302(3)	8121(1)	4048(1)	22(1)
C22	5246(3)	7875(1)	4366(1)	28(1)
C23	4748(4)	7055(1)	4443(1)	33(1)
C24	6267(4)	6474(1)	4194(2)	37(1)
C25	8311(4)	6710(1)	3877(1)	35(1)
C26	8833(3)	7527(1)	3807(1)	29(1)

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

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Li	20(1)	29(2)	26(2)	-3(1)	0(1)	1(1)
S	27(1)	29(1)	29(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
O3	26(1)	34(1)	44(1)	13(1)	0(1)	6(1)
C1	30(1)	42(1)	62(2)	15(1)	12(1)	6(1)
C2	37(1)	39(1)	57(2)	23(1)	6(1)	2(1)
P	16(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
O1	17(1)	24(1)	22(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
O2	15(1)	31(1)	29(1)	-7(1)	0(1)	-1(1)
C11	22(1)	21(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	-4(1)
C12	27(1)	35(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C13	41(1)	43(1)	27(1)	-6(1)	9(1)	-5(1)
C14	50(1)	37(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	-10(1)
C15	37(1)	33(1)	31(1)	5(1)	-7(1)	-2(1)
C16	27(1)	29(1)	27(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C21	22(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	-4(1)	0(1)
C22	24(1)	30(1)	29(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C23	27(1)	31(1)	40(1)	9(1)	0(1)	-3(1)
C24	38(1)	24(1)	45(1)	4(1)	-8(1)	-2(1)
C25	36(1)	24(1)	44(1)	-4(1)	-2(1)	6(1)
C26	26(1)	30(1)	30(1)	-3(1)	2(1)	4(1)

**Tabela .3.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto **5**.

	x	y	z	U(eq)
H1A	11006	8010	5684	66
H1B	12968	8078	6488	66
H1C	12293	8859	5910	66
H2A	7279	7637	7370	66
H2B	9918	7326	7328	66
H2C	8070	7334	6488	66
H12	10304	8851	2449	36
H13	9291	8875	983	44
H14	5606	9357	411	44
H15	2985	9855	1302	42
H16	3940	9817	2775	33
H22	4177	8271	4530	33
H23	3351	6893	4669	40
H24	5907	5913	4240	44
H25	9364	6312	3707	42
H26	10249	7684	3591	35

**Tabela .4.** 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.

	x	y	z	U(eq)
Mg1	13(1)	-75(1)	-1629(1)	18(1)
Mg2	0	0	-5000	22(1)
P1	1761(1)	-335(1)	-2941(1)	25(1)
P2	-1729(1)	232(1)	-3520(1)	20(1)
P3	561(1)	975(1)	-3(1)	21(1)
O11	1137(1)	-329(1)	-2199(1)	30(1)
O13	1172(1)	-222(1)	-3899(1)	34(1)
O21	-977(1)	203(1)	-4143(1)	28(1)
O22	-1305(1)	36(1)	-2539(1)	25(1)
O31	414(1)	626(1)	-878(1)	28(1)
O32	237(1)	689(1)	796(1)	26(1)
N2	450(2)	1737(1)	-5851(2)	46(1)
O2	495(1)	915(1)	-4958(1)	34(1)
C11	6844(2)	1334(1)	9469(2)	32(1)
C12	6486(2)	397(1)	10174(2)	38(1)
C13	7751(2)	435(1)	9153(2)	33(1)
C221	-2910(1)	-207(1)	-3983(1)	21(1)
C222	-3609(2)	-390(1)	-3441(1)	24(1)
C223	-4545(2)	-696(1)	-3829(1)	28(1)
C224	-4792(2)	-829(1)	-4755(1)	28(1)
C225	-4100(2)	-660(1)	-5298(1)	29(1)
C226	-3163(2)	-347(1)	-4916(1)	25(1)
N1	7014(1)	748(1)	9590(1)	26(1)
O1	6224(1)	1629(1)	9808(1)	51(1)
C21	574(2)	1162(1)	-5670(2)	34(1)
C22	50(5)	2129(2)	-5244(4)	132(2)
C23	520(3)	1988(1)	-6721(2)	66(1)
C111	2406(2)	-1056(1)	-2886(1)	30(1)

Continuação da Tabela C.4

C112	2764(2)	-1270(1)	-3635(2)	46(1)
C113	3249(2)	-1829(1)	-3600(2)	63(1)
C114	3369(2)	-2177(1)	-2827(2)	59(1)
C115	3018(2)	-1974(1)	-2085(2)	51(1)
C116	2535(2)	-1416(1)	-2110(2)	39(1)
C121	2796(2)	231(1)	-2658(1)	27(1)
C122	3869(2)	111(1)	-2255(1)	31(1)
C123	4607(2)	573(1)	-2030(1)	40(1)
C124	4285(2)	1157(1)	-2204(2)	45(1)
C125	3224(2)	1284(1)	-2624(2)	45(1)
C126	2483(2)	824(1)	-2855(2)	36(1)
C211	-2205(2)	993(1)	-3515(1)	25(1)
C212	-1679(3)	1441(1)	-3876(2)	57(1)
C213	-2048(3)	2027(1)	-3905(3)	85(1)
C214	-2944(3)	2169(1)	-3586(2)	58(1)
C215	-3473(2)	1733(1)	-3236(2)	39(1)
C216	-3109(2)	1148(1)	-3198(1)	30(1)
C311	-190(2)	1660(1)	-251(1)	28(1)
C312	-528(2)	1965(1)	439(2)	44(1)
C313	-1102(2)	2501(1)	247(3)	65(1)
C314	-1343(2)	2724(1)	-630(3)	67(1)
C315	-1027(2)	2422(1)	-1314(2)	63(1)
C316	-451(2)	1889(1)	-1138(2)	43(1)
C321	1966(2)	1172(1)	351(1)	22(1)
C322	2464(2)	1218(1)	1277(1)	26(1)
C323	3550(2)	1358(1)	1544(1)	31(1)
C324	4148(2)	1451(1)	894(2)	31(1)
C325	3662(2)	1403(1)	-27(2)	34(1)
C326	2575(2)	1268(1)	-300(1)	29(1)



**Tabela .5.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto **6**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem a expressão:  $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Mg1	16(1)	21(1)	16(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
Mg2	17(1)	32(1)	17(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
P1	17(1)	37(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
P2	18(1)	25(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
P3	22(1)	20(1)	20(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
O11	26(1)	43(1)	25(1)	3(1)	10(1)	4(1)
O13	23(1)	55(1)	23(1)	2(1)	3(1)	-2(1)
O21	25(1)	35(1)	26(1)	-1(1)	11(1)	0(1)
O22	21(1)	34(1)	20(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
O31	30(1)	26(1)	26(1)	-5(1)	5(1)	-6(1)
O32	27(1)	28(1)	25(1)	4(1)	7(1)	-3(1)
N2	57(1)	27(1)	62(1)	-3(1)	31(1)	-9(1)
O2	37(1)	39(1)	28(1)	-4(1)	11(1)	-9(1)
C11	25(1)	31(1)	38(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C12	41(1)	42(1)	34(1)	2(1)	13(1)	-2(1)
C13	27(1)	35(1)	37(1)	-7(1)	9(1)	4(1)
C221	20(1)	21(1)	21(1)	0(1)	3(1)	3(1)
C222	24(1)	28(1)	21(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C223	25(1)	30(1)	30(1)	1(1)	6(1)	-3(1)
C224	24(1)	27(1)	31(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
C225	30(1)	32(1)	22(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
C226	27(1)	28(1)	21(1)	0(1)	5(1)	2(1)
N1	24(1)	28(1)	26(1)	-2(1)	7(1)	2(1)
O1	42(1)	37(1)	78(1)	-13(1)	19(1)	7(1)
C21	35(1)	35(1)	32(1)	0(1)	9(1)	3(1)
C22	237(6)	33(2)	184(5)	-27(2)	165(5)	-30(3)
C23	81(2)	48(2)	69(2)	23(1)	19(2)	3(2)
C111	18(1)	37(1)	36(1)	-9(1)	6(1)	-3(1)

Continuação da Tabela C.5

---

C112	46(1)	42(1)	58(2)	-12(1)	29(1)	-6(1)
C113	61(2)	45(2)	96(2)	-25(2)	47(2)	-5(1)
C114	42(2)	32(1)	102(2)	-12(2)	18(2)	1(1)
C115	45(2)	34(1)	66(2)	-3(1)	-5(1)	1(1)
C116	34(1)	37(1)	41(1)	-4(1)	-2(1)	1(1)
C121	27(1)	36(1)	18(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
C122	28(1)	44(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C123	31(1)	61(2)	26(1)	-3(1)	4(1)	-13(1)
C124	55(2)	53(2)	30(1)	-12(1)	15(1)	-24(1)
C125	67(2)	37(1)	37(1)	-7(1)	21(1)	-5(1)
C126	39(1)	41(1)	30(1)	-2(1)	10(1)	4(1)
C211	26(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
C212	72(2)	30(1)	87(2)	-3(1)	53(2)	-8(1)
C213	124(3)	26(1)	134(3)	3(2)	92(3)	-9(2)
C214	83(2)	24(1)	77(2)	1(1)	39(2)	7(1)
C215	38(1)	31(1)	48(1)	-4(1)	10(1)	6(1)
C216	30(1)	26(1)	36(1)	0(1)	8(1)	1(1)
C311	23(1)	23(1)	37(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
C312	38(1)	40(1)	48(1)	-16(1)	-4(1)	9(1)
C313	42(2)	43(2)	99(2)	-33(2)	-5(2)	10(1)
C314	40(2)	25(1)	125(3)	10(2)	-3(2)	3(1)
C315	46(2)	48(2)	93(2)	41(2)	7(2)	2(1)
C316	40(1)	39(1)	50(1)	19(1)	10(1)	1(1)
C321	24(1)	18(1)	24(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C322	28(1)	27(1)	24(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C323	30(1)	29(1)	29(1)	0(1)	-2(1)	-3(1)
C324	23(1)	26(1)	43(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C325	31(1)	36(1)	38(1)	-7(1)	15(1)	-6(1)
C326	28(1)	34(1)	26(1)	-4(1)	8(1)	-5(1)

---

**Tabela .6.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto **6**.

	x	y	z	U(eq)
H12A	5996	654	10419	57
H12B	7029	229	10681	57
H12C	6078	72	9817	57
H13A	8059	717	8782	49
H13B	7365	119	8758	49
H13C	8329	257	9621	49
H222	-3441	-304	-2804	29
H223	-5020	-815	-3458	34
H224	-5437	-1038	-5017	34
H225	-4264	-756	-5931	35
H226	-2692	-228	-5291	30
H11	7283(18)	1519(10)	9072(15)	31(6)
H21	770(20)	954(14)	-6190(20)	65(9)
H22A	-720	2056	-5303	199
H22B	162	2545	-5402	199
H22C	436	2052	-4611	199
H23A	738	1676	-7101	98
H23B	1054	2311	-6622	98
H23C	-183	2148	-7031	98
H112	2676	-1033	-4173	55
H113	3498	-1972	-4112	75
H114	3698	-2559	-2808	70
H115	3105	-2215	-1552	62
H116	2291	-1278	-1593	47
H122	4098	-291	-2133	38
H123	5337	486	-1754	47
H124	4789	1473	-2037	54
H125	3005	1687	-2753	54

Continuação da Tabela C.6

---

H126	1759	913	-3148	44
H212	-1063	1348	-4105	69
H213	-1677	2333	-4148	102
H214	-3192	2571	-3609	70
H215	-4095	1830	-3017	47
H216	-3485	847	-2949	36
H312	-370	1809	1044	53
H313	-1324	2711	723	78
H314	-1731	3088	-760	80
H315	-1201	2578	-1919	76
H316	-237	1683	-1621	51
H322	2059	1152	1727	32
H323	3884	1390	2176	37
H324	4890	1547	1079	38
H325	4074	1462	-473	41
H326	2244	1241	-933	35

---

**Tabela .7.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **7** ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Ca	10000	0	5000	27(1)
P	4854(1)	781(1)	3765(1)	31(1)
O1	7327(3)	518(1)	3956(1)	37(1)
O2	3005(3)	498(1)	4311(1)	39(1)
N31	10000(4)	-1192(1)	4073(1)	43(1)
C11	4853(4)	1813(1)	3802(1)	34(1)
C12	3019(5)	2208(2)	4124(2)	49(1)
C13	3019(6)	2995(2)	4156(2)	67(1)
C14	4808(7)	3396(2)	3852(2)	74(1)
C15	6643(6)	3020(2)	3528(2)	66(1)
C16	6681(5)	2233(2)	3511(2)	48(1)
C21	3962(4)	568(1)	2635(1)	32(1)
C22	1811(5)	235(1)	2402(2)	43(1)
C23	1106(5)	100(2)	1535(2)	54(1)
C24	2518(6)	308(2)	896(2)	56(1)
C25	4643(5)	635(2)	1112(2)	53(1)
C26	5363(5)	757(1)	1975(2)	43(1)
C32	11703(5)	-1695(2)	4192(2)	54(1)
C33	11575(7)	-2434(2)	3910(2)	72(1)
C34	9582(7)	-2670(2)	3457(2)	72(1)
C35	7823(6)	-2164(2)	3301(2)	69(1)
C36	8102(5)	-1439(2)	3620(2)	58(1)

**Tabela .8.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto **7**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem a expressão:  $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ca	26(1)	26(1)	29(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
P	28(1)	35(1)	31(1)	8(1)	-2(1)	0(1)
O1	28(1)	44(1)	38(1)	12(1)	-4(1)	5(1)
O2	31(1)	50(1)	37(1)	12(1)	3(1)	-4(1)
N31	41(1)	43(1)	43(1)	-6(1)	-3(1)	-2(1)
C11	33(2)	37(2)	30(1)	4(1)	-7(1)	1(1)
C12	46(2)	49(2)	53(2)	1(1)	1(2)	4(2)
C13	69(2)	50(2)	80(2)	-15(2)	1(2)	16(2)
C14	88(3)	40(2)	90(3)	-7(2)	-16(2)	-3(2)
C15	67(2)	46(2)	84(2)	5(2)	-8(2)	-22(2)
C16	44(2)	44(2)	55(2)	1(1)	-1(2)	-6(2)
C21	32(2)	27(1)	36(1)	5(1)	-2(1)	4(1)
C22	39(2)	47(2)	42(2)	2(1)	-2(1)	-5(1)
C23	43(2)	62(2)	53(2)	-13(2)	-13(2)	-2(2)
C24	68(2)	59(2)	38(2)	-12(1)	-11(2)	12(2)
C25	64(2)	62(2)	34(2)	0(1)	9(2)	0(2)
C26	41(2)	45(2)	43(2)	1(1)	2(1)	-4(1)
C32	48(2)	63(2)	50(2)	-14(2)	-9(2)	9(2)
C33	80(3)	57(2)	77(2)	-13(2)	1(2)	24(2)
C34	97(3)	44(2)	76(2)	-24(2)	18(2)	-7(2)
C35	67(3)	65(2)	72(2)	-22(2)	-5(2)	-20(2)
C36	49(2)	55(2)	68(2)	-7(2)	-11(2)	7(2)

**Tabela .9.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto **7**.

	x	y	z	U(eq)
H12	1769	1939	4320	38(7)
H13	1792	3250	4387	61(9)
H14	4786	3926	3864	85(11)
H15	7864	3295	3319	79(10)
H16	7948	1983	3302	33(7)
H22	836	101	2831	43(7)
H23	-322	-131	1387	48(8)
H24	2030	227	314	58(8)
H25	5599	775	678	57(8)
H26	6821	970	2116	43(7)
H32	13084	-1536	4489	56(8)
H33	12818	-2766	4024	110(13)
H34	9432	-3169	3259	74(10)
H35	6454	-2306	2983	82(11)
H36	6880	-1097	3511	49(8)

**Tabela .10.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **8** ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Ba	-2718(1)	9071(1)	3729(1)	52(1)
P1	-1511(1)	10374(1)	3052(1)	51(1)
P2	-1510(1)	7768(1)	4401(1)	59(1)
O1	-3534(2)	10532(4)	3122(1)	96(1)
O2	-3519(2)	7598(4)	4342(1)	105(1)
O11	-1874(1)	11467(3)	3352(1)	57(1)
O12	-1714(1)	8686(3)	3102(1)	58(1)
O21	-1681(2)	9458(3)	4319(1)	68(1)
O22	-1884(1)	6649(3)	4118(1)	62(1)
C111	-1661(2)	11017(5)	2506(1)	55(1)
C112	-2152(2)	12079(6)	2409(2)	66(1)
C113	-2262(3)	12542(7)	1990(2)	83(2)
C114	-1890(3)	11944(7)	1667(2)	88(2)
C115	-1395(3)	10921(7)	1754(2)	96(2)
C116	-1283(3)	10452(6)	2171(2)	86(2)
C121	-620(2)	10559(5)	3115(1)	65(1)
C122	-199(3)	9377(8)	2998(2)	109(2)
C123	490(4)	9553(14)	3009(3)	148(3)
C124	746(4)	10929(14)	3153(3)	135(3)
C125	349(4)	12082(10)	3288(2)	123(2)
C126	-347(3)	11937(7)	3265(2)	91(2)
C211	-1674(3)	7281(6)	4957(2)	69(1)
C212	-2142(3)	6201(7)	5071(2)	86(2)
C213	-2250(4)	5881(10)	5500(2)	122(3)
C214	-1922(5)	6573(12)	5811(3)	147(4)
C215	-1452(6)	7662(12)	5701(3)	167(4)
C216	-1330(4)	8013(8)	5279(2)	119(2)



Continuação da Tabela C.10

C221	-625(3)	7466(6)	4349(2)	76(1)
C222	-202(4)	8609(9)	4223(2)	122(2)
C223	503(5)	8353(14)	4212(3)	148(3)
C224	745(5)	6976(16)	4331(3)	151(3)
C225	347(5)	5836(15)	4430(4)	234(7)
C226	-350(4)	6074(10)	4429(4)	200(5)

**Tabela .11.** Parâmetros de deslocamentos térmicos anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto **8**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem a expressão:  $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba	78(1)	30(1)	49(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
P1	66(1)	38(1)	50(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
P2	80(1)	40(1)	57(1)	2(1)	-10(1)	-3(1)
O1	137(3)	47(2)	104(3)	12(2)	-49(3)	-18(2)
O2	156(4)	49(2)	110(3)	12(2)	63(3)	21(2)
O11	79(2)	40(1)	51(2)	-3(1)	1(2)	4(2)
O12	75(2)	36(2)	63(2)	-2(1)	1(2)	2(1)
O21	95(2)	39(2)	70(2)	4(1)	-17(2)	-4(2)
O22	87(2)	40(2)	59(2)	-2(1)	-1(2)	-5(2)
C111	64(3)	48(2)	51(3)	-5(2)	3(2)	-3(2)
C112	64(3)	77(3)	56(3)	3(3)	4(2)	8(3)
C113	79(4)	106(4)	66(4)	14(3)	-4(3)	18(3)
C114	95(4)	115(5)	53(4)	8(3)	-8(3)	6(4)
C115	125(5)	112(5)	52(3)	0(3)	13(3)	33(4)
C116	111(4)	85(4)	62(4)	2(3)	6(3)	38(3)
C121	77(3)	61(3)	57(3)	4(2)	-5(3)	-5(3)
C122	78(4)	97(5)	150(6)	-15(4)	-13(4)	15(4)
C123	71(5)	175(8)	198(9)	-2(7)	-11(5)	13(6)
C124	66(5)	210(11)	131(7)	24(7)	-6(4)	-12(6)
C125	106(6)	136(6)	127(6)	23(5)	-32(5)	-60(5)

Continuação da Tabela C.11

C126	98(4)	83(4)	93(4)	6(3)	-23(3)	-20(4)
C211	87(4)	58(3)	61(3)	4(3)	-10(3)	14(3)
C212	95(4)	98(4)	64(4)	12(3)	2(3)	5(3)
C213	142(7)	141(7)	82(5)	49(5)	35(5)	31(5)
C214	222(11)	170(9)	48(5)	27(5)	18(6)	82(8)
C215	281(13)	158(8)	63(6)	5(5)	-61(7)	25(8)
C216	185(7)	99(5)	74(5)	8(4)	-48(4)	-20(5)
C221	84(4)	66(3)	76(3)	16(3)	4(3)	-6(3)
C222	117(6)	104(5)	147(7)	26(5)	10(5)	-5(5)
C223	112(7)	156(8)	176(9)	-11(7)	36(6)	-38(7)
C224	102(7)	223(12)	128(7)	41(7)	7(5)	31(8)
C225	128(8)	227(11)	346(17)	183(12)	89(9)	77(8)
C226	101(6)	142(7)	356(15)	136(8)	73(7)	46(5)

**Tabela .12.** Coordenadas cristalográficas dos átomos de hidrogênio ( $10^{-4}$ ) e seus parâmetros de deslocamentos vibracionais térmicos isotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^{-3}$ ) do composto **8**.

	x	y	z	U(eq)
H1A	-3706	10308	2862	78(16)
H1B	-3413	11532	3083	150(30)
H2A	-3743	7823	4593	67(14)
H2B	-3464	6563	4347	160(30)
H112	-2415	12492	2627	79(15)
H113	-2594	13271	1930	110(20)
H114	-1976	12238	1384	105(19)
H115	-1130	10534	1533	104(18)
H116	-945	9736	2227	94(17)
H122	-376	8425	2908	150(30)
H123	771	8749	2921	310(70)
H124	1206	11069	3157	170(30)
H125	535	12994	3399	120(20)

Continuação da Tabela C.12

H126	-622	12759	3348	73(16)
H212	-2387	5684	4861	73(16)
H213	-2569	5137	5573	100(20)
H214	-2006	6333	6097	170(30)
H215	-1213	8171	5916	150(30)
H216	-1008	8758	5210	120(30)
H222	-372	9579	4143	150(30)
H223	790	9145	4123	190(40)
H224	1204	6823	4342	210(40)
H225	520	4861	4502	360(80)
H226	-627	5226	4487	320(70)