

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM LIGANTE
BISFENILFOSFINATO RÍGIDO E NOVOS
COMPOSTOS POLIMÉRICOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Andréa Morás

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM LIGANTE
BISFENILFOSFINATO RÍGIDO E NOVOS COMPOSTOS
POLIMÉRICOS**

Andréa Morás

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

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil

2011

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

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM LIGANTE
BISFENILFOSFINATO RÍGIDO E NOVOS COMPOSTOS
POLIMÉRICOS**

elaborada por:
Andréa Morás

como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Robert Alan Burrow
(Presidente/Orientador)

Prof. Dr. Cristiano Giacomelli (UFSM)

Profa. Dra. Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos (UFPeI)

Santa Maria, 21 de março de 2011.

Agradecimentos

- A Deus, que se fez presente em todas as horas mostrando-me o caminho certo para chegar até aqui.
- Aos meus pais Dorneles e Maria, minha irmã Andressa, pelo apoio, confiança, por ser minha fortaleza e por me darem a oportunidade de estar aqui;
- Ao meu noivo Nilson pelo incansável incentivo e compreensão em todos os momentos, principalmente naqueles mais difíceis;
- Ao Professor Dr. Robert A. Burrow pela orientação e ensinamentos;
- À minha família de Santa Maria: Catarina, Mari, Taíse, Marcos, Manoel, Robinson e Ricardo por todos os momentos vividos, pelas belas lições de vida, conselhos, pela eterna amizade e por serem anjos em meu caminho;
- Às minhas queridas colegas, amigas e irmãs de coração, Rubia e Vânia por todos os momentos compartilhados, pelos “vícios”, pelas gargalhadas, pelos momentos tristes, pelas idéias, pelos ensinamentos durante todo o trabalho de mestrado, pelo apoio incondicional e simplesmente por fazerem parte da minha vida;
- Aos colegas e acima de tudo amigos do 1441, Cesar, Giancarlos, Augusto, Juliano, Tiago, Vanessa e Rodrigo pela amizade, apoio, confiança e principalmente pelos valiosos ensinamentos, sem os quais nada teria sido concluído;
- Aos amigos que cultivei durante todo este período de mestrado: Aline M., Aline L., William, Jaque, Barbara, Melina, Lenice, Rafael, Liérson, Gustavo, Mariana, Fernanda, Vinicius, Leandro, Estela, Maria e Rosângela;
- Aos professores membros da banca examinadora Dr. Cristiano Giacomelli, Cristina Francisco e Dra. Aline Alves dos Santos pelo aceite e contribuições a este trabalho;
- A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado;
- Aos colegas da Embrapa Trigo de Passo Fundo pela compreensão e apoio na reta final do mestrado.

Diante de Deus todos somos igualmente sábios e igualmente tolos.

Albert Einstein.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM LIGANTE BISFENILFOSFINATO RÍGIDO E NOVOS COMPOSTOS POLIMÉRICOS.

AUTOR: ANDRÉA MORÁS

ORIENTADOR: ROBERT ALAN BURROW

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 21 de março de 2011

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados o ligante ácido benzeno 1,4-bisfenilfosfínico, já relatado por Herring em 1967 (Herring, L., D.; *United States Patent*, 3, 341-576, 1967), o sal de amônio do ácido e um novo composto polimérico de cádmio. A reação entre um organolítio e um grupo protetor organocloroaminofosfina deu origem a uma diaminafenilfosfina que foi posteriormente oxidada gerando um pó branco do ácido benzeno 1,4-bisfenilfosfínico. O ácido, quando submetido a condições solvotérmicas em metanol, originou cristais em forma de agulhas **1**. A dissolução de **1** em solução alcoólica de amônio, seguida de evaporação lenta do solvente gerou cristais em forma de agulhas **2**. A reação entre **1** e cloreto de cádmio em metanol sob condições solvotérmicas originou cristais incolores em forma de placas para um composto de cádmio **3**. Os três compostos foram analisados primeiramente por espectroscopia de infravermelho. Análise termogravimétrica foi realizada para o composto **1**. A análise estrutural dos compostos **1**, **2** e **3** foi realizada através de difração de raios-X de monocristal.

O composto **1** apresenta-se na forma de uma rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio de forte a moderadas que formam cadeias ao longo da direção [010]. O composto **2** apresenta um raro arranjo bidimensional constituído por íons amônio e hidrônio. Sua estrutura é formada por uma complexa rede baseada em ligações de hidrogênio, com crescimento nas direções de *a* e *b*, sendo composta pela disposição alternada de camadas inorgânicas e orgânicas. O polímero de coordenação **3** é bidimensional e se estende na direção [100], através de pontes duplas do ligante bisfenilfosfinato. Na direção [010], as cadeias são conectadas por pontes simples do ligante, também nesta direção, ocorrem fracas ligações de hidrogênio entre grupos -OH de ligantes e átomos de oxigênio dos ligantes neutros.

Cada oxigênio do ligante conecta-se de forma bisonodentada aos átomos de cádmio, que apresentam geometria octaédrica. As ligações de hidrogênio nestes três compostos mostraram-se importantes na manutenção de suas estruturas no estado sólido.

Palavras chaves: Rígido. Polímeros. Ligação de hidrogênio.

ABSTRACT

Dissertation of Master
Pos Graduate program in Chemistry
University of Santa Maria

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A RIGID LIGAND BISPHENYLPHOSPHINATE AND NEW POLYMERIC COMPOUNDS.

AUTHOR: ANDRÉA MORÁS

ORIENTATION: ROBERT ALAN BURROW

Date and Defense Local: Santa Maria, March, 21, 2011

In this work, the ammonium salt of acid and a new polymeric compound of Cadmium, ligand 1,4-phenylene bis phenylphosphinic acid already reported by Herring at 1967 (Herring, L., D.; *United States Patent*, 3, 341-576, 1967) were synthesized and characterized. The reaction between an organometallic and a protector group aminophosphine gave rise to a diaminephenylphosphine which was subsequently oxidized generating a white powder 1,4-phenylene bis phenylphosphinic acid. Acid when submitted at solvothermic conditions of methanol, led to colorless needle shaped crystals of **1**. The dissolution of phenylene 1,4-phenylphosphinic acid in alcoholic medium followed by slow evaporation of the solvent generated needle-shaped crystals **2**. The reaction between the ammonium salt of the acid in ethanol and cadmium chloride originated under conditions solvothermic colorless crystals plate-shaped to a compound of cadmium **3**. Three compounds were first analyzed by infrared spectroscopy. Thermogravimetric analysis was performed for compound **1**.

Compounds **1**, **2** and **3** were analyzed by X-ray diffraction of single crystal. Compound **1** is presented in the form of a two-dimensional network formed by hydrogen bonds, from strong to moderate, forming chains along the direction [010]. Compound **2** presents a rare two-dimensional array consisting of ammonium and hydronium. Structure is arranged by a complex network based on hydrogen bonds, with growth in the directions of *a* and *b*, being made available by alternating organic and inorganic layers. The coordination polymer **3** is two-dimensional and stretches along the [100], by double ligand bridges bisphenylphosphinate. Along [010], chains are connected by bridges of simple ligand, also occur in this direction, weak hydrogen bonds between-OH groups of ligands and deprotonated oxygen atoms of the protonated ligands. Each oxygen of the ligand connects so bimonodentate the cadmium atoms that exhibit octahedral geometry. Hydrogen bonds in these three compounds were important in maintaining their solid state structures.

Keywords: Rigid. Polymers. Hidrogen Bond.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática (a) de um ácido carboxílico e (b) um ácido fosfínico.....	17
Figura 2 – Modos de coordenação mais comuns para ligantes fosfinatos. ⁵	18
Figura 3 – Representação dos ligantes rígidos e flexíveis: (a) ligante rígido do tipo carboxilato; ¹ (b) fosfonato rígido; ⁸ (c) ligante bisfosfinato rígido e (d) ligante bisfosfinato flexível. ⁹	19
Figura 4–(a) Projeção do conteúdo de cela para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ na direção cristalográfica [010] (b) Poliedro de coordenação para o mesmo composto. ⁴	25
Figura 5 – (a) Estrutura do composto policatenado $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{Py})_2]_n$ (b) Projeção do conteúdo de cela para o composto na direção cristalográfica [100]. ⁴	26
Figura 6 – (a) Representação da rede bidimensional paralela ao plano <i>bc</i> . (b) Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes. ²⁰ Operadores de simetria: ⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱ $-x, 2-y, 1-z$	27
Figura 7 – (a) Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano (101). (b) Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes. Operadores de simetria: ^{iv} $1-x, 1-y, -z$. ²⁰	28
Figura 8 – (a) Representação genérica de uma ligação de hidrogênio ²³ . (b) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo doador bifurcada. (c) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo receptor bifurcada. ²²	29
Figura 9 – (a) Topologia de rede (4,4) ⁶ (b) Topologia de rede (6,3). ²⁵	30
Figura 10 – Geometria pesquisada no C.S.D. ²⁶ para o centro metálico de cádmio (II).	31
Figura 11 – Média das distâncias de ligação O–Cd(II), buscadas no C.S.D. ²⁶ em centros de Cd(II) com geometria de coordenação octaédrica.	32
Figura 12 – Programação automática do forno utilizada para a reação solvotérmica do composto 1	37
Figura 13 – Programação manual do forno utilizado para a reação solvotérmica de obtenção do composto 3	38
Figura 14 – Reação de obtenção do composto 2	47
Figura 15 – Reação de obtenção do composto 3	48
Figura 16 – Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 1 . Operadores de simetria: ⁱ $-x, 2-y, 1-z$	49
Figura 17 – Representação das ligações de hidrogênio, formando pontes ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	50
Figura 18 – Projeção da estrutura polimérica do composto 1 ao longo do eixo <i>b</i>	51
Figura 19 – Projeção da cela unitária do composto 2 na direção do eixo <i>c</i>	52
Figura 20 – Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto 2	53

Figura 21 – Projeção da estrutura polimérica do composto 2 enfatizando o ambiente de coordenação em torno dos cátions amônio, hidrônio e das moléculas de água solvatas. Operadores de simetria: ^v $-x+1, -y+1, -z$	54
Figura 22 – Projeção dos ânions bisfosfinatos para o composto 2	55
Figura 23 – Projeção da rede polimérica do composto 2	56
Figura 24 – Crescimento do polímero 3 na direção do plano <i>ab</i>	58
Figura 25 – Representação da unidade assimétrica do composto 3	59
Figura 26 – Representação da geometria de coordenação para o átomo de cádmio no composto 3 . Operadores de simetria ⁱ : $1-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ : $2-x, -y, 1-z$; ^{vi} : $-1+x, y, z$	60
Figura 27 – Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto 3 . Operadores de simetria: ⁱⁱⁱ : $-1+x, y, z$; ^{iv} : $x, 1+y, z$; ^v : $1-x, 1-y, 1-z$	61
Figura 28 – Modos de coordenação do ligante bisfosfinato e ácido bisfosfínico no composto 3	62
Figura 29 – Representação da topologia (4,4) do composto 3	63
Figura 30 – Representação do crescimento do polímero na direção do eixo cristalográfico <i>b</i> . Operadores de simetria ⁱ : $-x+1, -y, -z+1$; ⁱⁱ : $2-x, -y, 1-z$; ⁱⁱⁱ : $-1+x, y, z$; ^{iv} : $x, 1+y, z$; ^v : $1-x, 1-y, 1-z$; ^{vi} : $x, 2+x, z$; ^{vii} : $1-x, 1-y, 1-z$; ^{viii} : $2-x, 2-y, 1-z$; ^{ix} : $x-1, 2+y, z$	63
Figura 31 – Representação do crescimento do polímero na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	64
Figura 32 – Espectro de infravermelho para o composto 1	66
Figura 33 – Espectro de infravermelho para o composto 2	67
Figura 34 – Espectro de infravermelho para o composto 3 (cristais em forma de placas).....	68
Figura 35 – Termograma de decomposição para o composto 1	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de ligantes rígidos e flexíveis	23
Tabela 2 – Características de ligações de hidrogênio.....	29
Tabela 3 – Dados estatísticos da pesquisa relativa a geometria de coordenação octaédrica para o átomo de Cd(II).....	31
Tabela 4 – Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 1 , 2 , e 3	40
Tabela 5 – Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 1	49
Tabela 6 – Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 1 (Å, °).	50
Tabela 7– Principais ângulos de torsão para o composto 2	55
Tabela 8 – Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 2	56
Tabela 9 – Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 2 (Å, °).	57
Tabela 10 – Principais ângulos e comprimentos de ligações do composto 3	60
Tabela 11 – Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 3 (Å, °).....	64
Tabela 12 – Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 1 , 2 , e 3	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

v_s	Estiramento simétrico
v_{as}	Estiramento assimétrico
δ	Deformação angular
C.S.D.	Cambridge Structural Database
Goof	Goodness-of-fit (parâmetro de correlação)
V	Volume da cela unitária
Z	Número de fórmulas elementares por cela unitária
ρ_{calc}	Densidade calculada
μ	Coefficiente de absorção
T_{min}	Transmissão mínima
T_{max}	Transmissão máxima
R_{int} , R_1 e wR_2	Índices de discordância
I	Intensidade das reflexões coletadas
1	Ácido benzeno 1,4-bisfenilfosfínico
2	Benzeno 1,4 bis(fenilfosfinato) de amônio e hidrônio
3	<i>phyllo</i> -poli-[cádmio- $\{\mu_2$ -hidrogeno-benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- κ^2O, O' $\{\mu$ - benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- κ^2O, O']

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Engenharia de cristais	22
2.2 Ácidos fenilfosfínicos	23
2.3 Ligações de hidrogênio	28
2.4 Topologias de rede	29
2.5 Estudo das ligações Cd–O	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 Solventes e reagentes.....	34
3.2 Procedimentos experimentais	34
3.2.1 Síntese de ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico (H ₂ PBPP) 1	34
3.2.1.1 Síntese de cristais do composto 1	36
3.2.2 Síntese do composto benzeno-1,4-bis(fenilfosfinato) de amônio e hidrônio 2 ..	37
3.2.3 Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[cádmio- $\{\mu_2$ -hidrogeno-benzeno 1,4- bisfenilfosfinato)- κ^2 O,O' $\{\mu$ - benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- κ^2 O,O'] 3	37
3.3 Espectroscopia de infravermelho	38
3.4 Análise termogravimétrica	39
3.5 Difração de raios-X em monocristal	39
4 RESULTADOS e DISCUSSÃO	42
4.1 Discussão da síntese dos compostos 1, 2 e 3	43
4.1.1 Síntese de ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico (H ₂ PBPP) 1	43
4.1.2 Síntese do composto benzeno-1,4-bis(fenilfosfinato) de amônio e hidrônio 2 . 47	
4.1.3 Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[cádmio- $\{\mu_2$ -hidrogeno-benzeno 1,4- bisfenilfosfinato)- κ^2 O,O' $\{\mu$ - benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- κ^2 O,O'] 3	47
4.2 Discussão da caracterização dos compostos 1, 2 e 3	48
4.2.1 Discussão das estruturas cristalinas.	48
4.2.1.1 Discussão da estrutura cristalina do composto H ₂ PBPP 1	48
4.2.1.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $\{(H_3O)(NH_4)_3H_2O (PBPP)_2\}$ 2	51

4.2.1.3 Discussão da estrutura cristalina do composto <i>phyllo</i> -poli-[cd-(μ_2 -H ₂ PBPP) (μ -HPBPP) ₂]. 3	58
4.2.2 Discussão da espectroscopia de infravermelho	64
4.2.2.1 Discussão da espectroscopia de infravermelho para o composto 1	65
4.2.2.2 Discussão da espectroscopia de infravermelho para o composto 2	66
4.2.2.3 Discussão da espectroscopia de infravermelho para o composto 3	67
4.2.3 Discussão do termograma de Análise Termogravimétrica (TGA) para o composto 1	69
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	70
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
APÊNDICE A	75

1 INTRODUÇÃO

Estruturas metal-orgânicas (*metal-organic frameworks* MOFs) ou polímeros de coordenação têm atraído muitas atenções devido à sua topologia e potencial aplicação em catálise, adsorção (armazenamento de gás), luminescência, magnetismo, etc.¹ A crescente aplicação de compostos inorgânicos no estudo de novos materiais vem sendo intensamente discutida com o intuito de melhorar suas propriedades. Nesta perspectiva, a pesquisa e desenvolvimento de compostos estáveis e com características estruturais diferenciadas tem sido bastante explorada. Compostos do tipo organoxifosforados vêm sendo amplamente estudados exatamente por apresentarem características tais como, fortes interações intermoleculares e estabilidade nas ligações fósforo-oxigênio e fósforo-carbono.

Dentre os organoxifosforados encontram-se os ácidos fosfínicos que são semelhantes aos ácidos carboxílicos, porém formam ligações de hidrogênio intermoleculares duas vezes mais fortes do que os ácidos carboxílicos (Figura 1).^{2,3} Na comparação entre as duas estruturas, o diferencial dos ácidos fosfínicos está na grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de oxigênio e fósforo. Esta desigualdade cria um dipolo considerável 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, nestas ligações, torna-se muito forte.⁴



Figura 1 – Representação esquemática (a) de um ácido carboxílico e (b) um ácido fosfínico.

Um aspecto relevante no uso de fosfinatos como precursores de novos materiais é o fato de que fosfinatos, $[R_2PO_2]^-$, possuem dois grupos orgânicos que podem ser modificados para controlar o arranjo no cristal, conferindo a estes uma grande versatilidade nas formas de coordenação. Os ligantes fosfinatos, formam ligações fortes com metais através de seus átomos de oxigênio; e interagem com

moléculas vizinhas para formar ligações intermoleculares. A figura 2 representa alguns dos modos de coordenação mais encontrados para estes ligantes.

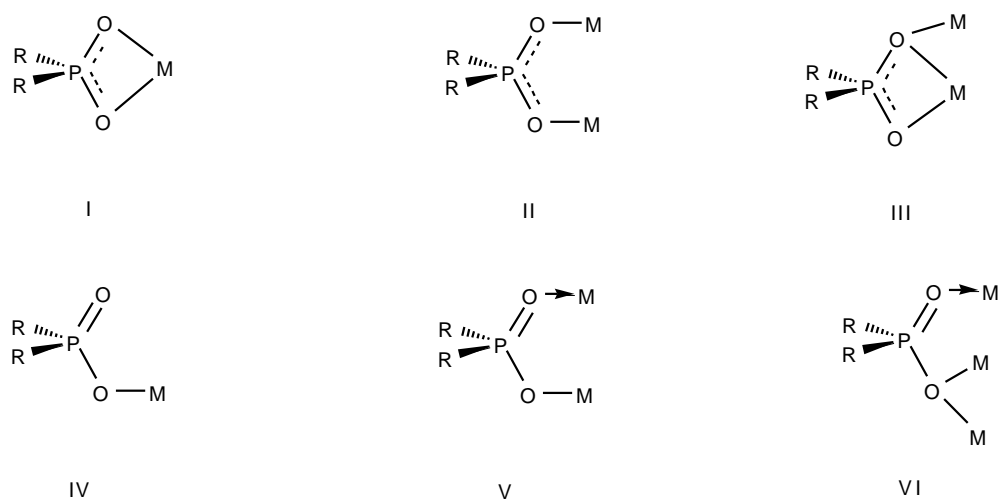


Figura 2 – Modos de coordenação mais comuns para ligantes fosfinatos.⁵

Polímeros de coordenação organoxifosforados envolvendo ligantes rígidos tem importantes aplicações nas áreas mencionadas, porém são ainda pouco estudados quando comparados a compostos envolvendo ligantes flexíveis.

Até agora existem apenas alguns relatos envolvendo MOFs de ligantes rígidos, embora estes ligantes facilitem um controle sobre a concepção e montagem final de estruturas frente a metais agregados.⁶ Ligantes rígidos do tipo fosfinatos ($R_2PO_2^-$) são muito semelhantes aos seus análogos os ligantes carboxilatos e fosfonatos já bem elucidados na literatura (Figura 3). Porém, até o momento foi encontrado apenas um relato de ligante fosfinato rígido sintetizado em 1967, por Herring,⁷ o qual obteve um ácido pré-ligante altamente estável com possíveis aplicações na área de polímeros. Com base nestes dados, a pesquisa na área dos ácidos fosfínicos rígidos torna-se de extremo interesse como um campo a ser explorado para o desenvolvimento de novos materiais.

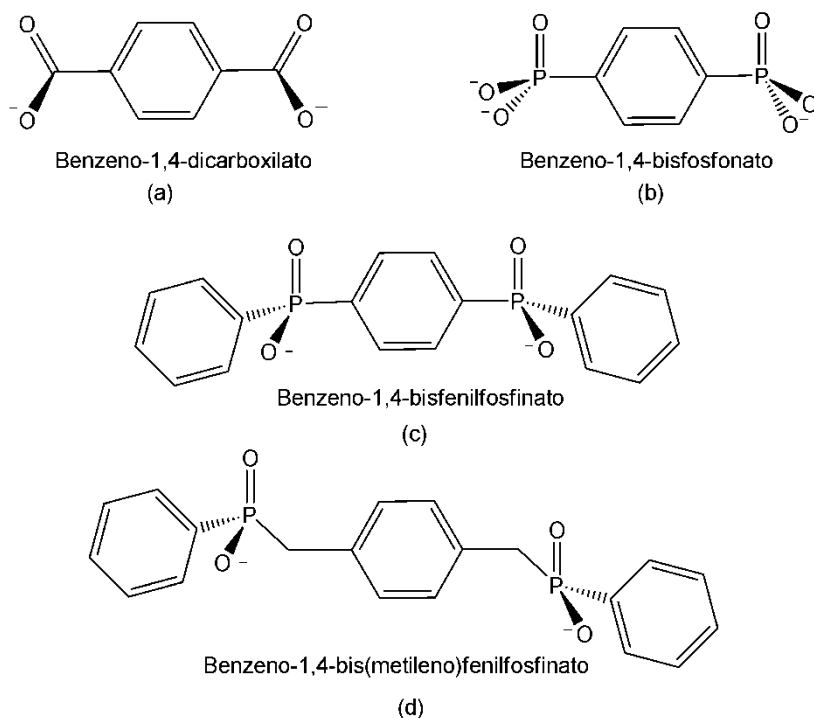


Figura 3 – Representação dos ligantes rígidos e flexíveis: (a) ligante rígido do tipo carboxilato;¹ (b) fosfonato rígido;⁸ (c) ligante bisfosfinato rígido e (d) ligante bisfosfinato flexível.⁹

1.1 Objetivos

Este trabalho baseia-se na síntese, caracterização e análise estrutural do ligante bisfosfinato rígido, bem como no comportamento do mesmo frente a reações com solução amoníaca e sal de cádmio(II). Cita-se a escolha do sítio metálico (Cádmio) pela facilidade de manuseio deste metal, pelo mesmo apresentar-se lábil, inerte, possuir apenas um estado de oxidação (II), dentre outras. A estratégia de síntese destes compostos foi inicialmente planejada para um possível estudo das suas propriedades luminescentes, porém, este estudo não apresentou os resultados esperados devido, a pequena quantidade de amostra analisada.

Objetivos específicos do trabalho:

I – Sintetizar e obter a estrutura cristalina do ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico;

II - Avaliar o comportamento estrutural do ácido frente a um sal de amônio;

III – Avaliar a influência do ácido na formação de polímero de cádmio(II);

IV – Discutir parâmetros cristalográficos relevantes;

V – Contribuir para a criação de um banco de dados contendo informações sobre novos compostos envolvendo ligantes fosfinatos rígidos, tendo em vista a inexistência atual de compostos desta classe.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As seções a seguir fazem uma revisão bibliográfica geral e introdutória sobre os principais conceitos envolvidos neste trabalho: engenharia de cristais, ligações de hidrogênio, ligantes fosfinatos, topologia de rede e distâncias de ligação. Além disso também serão apresentados alguns compostos envolvendo diferentes ligantes fenilfosfinatos.

2.1 Engenharia de cristais

Desde a descoberta dos raios-X, em 1895, a cristalografia de raios-X tem desempenhado um papel extraordinariamente importante no desenvolvimento e elucidação de estruturas cada vez mais complexas. A importância da cristalografia de raios-X na química é evidenciada, pois as características estruturais dos complexos organometálicos, clusters e polímeros metal-orgânicos não podem ser determinados por qualquer outro método conhecido. Dentro desta temática, uma área recente da química é a de pesquisa envolvendo engenharia de cristais, que pode ser entendida como o planejamento e execução da síntese de uma estrutura cristalina, a partir de suas moléculas constituintes. Os constituintes finais são moléculas e íons escolhidos em função de seu tamanho, forma e capacidade de ligação intermolecular.¹⁰

Considerando que a cristalografia de raios-X em monocristal tem representado uma área de pesquisa ativa desde a descoberta dos raios-X, a área de design de cristais e engenharia de cristais têm se desenvolvido rapidamente somente nos últimos anos. Isso, provavelmente, é resultado de uma série de fatores como, por exemplo, o desenvolvimento e custo relativamente baixo de computadores cada vez mais potentes e banco de dados cada vez com mais informações. O crescimento da engenharia de cristais, coincidindo com os avanços de compreensão das interações intermoleculares e da química supramolecular e, a constatação de que vários aspectos da química do estado sólido são de relevância cada vez maior, só pode ser explicado através de uma melhor compreensão das funções relacionadas às estruturas.¹¹

Torna-se claro que a engenharia de cristais, especialmente no contexto de sólidos orgânicos, está intimamente ligada aos conceitos que foram desenvolvidos em química supramolecular, outro campo que tem registado um crescimento

explosivo nos últimos anos.¹² Química Supramolecular é definida por Lehn¹³ como a “química além da molécula”, e “conjuntos supramoleculares” são inerentes aos conceitos de engenharia de cristal. Neste contexto, os cristais podem ser considerados como entidades químicas simples e, como tais são considerados exemplos de conjuntos supramoleculares ou supermoléculas.

2.2 Ácidos fenilfosfínicos

Ao longo de décadas vários estudos envolvendo ligantes organofosforados foram desenvolvidos o que proporcionou uma biblioteca vasta de estruturas elucidadas. Estes compostos formam uma importante classe de polímeros que vem sendo intensamente estudada.^{14,15,16} Isto se deve às características específicas da ligação P–C e P–O que são relativamente estáveis, sendo clivadas somente sob condições drásticas.¹⁷

Dentro do grupo dos organoxifosforados os ânions fosfinatos, destacam-se por apresentarem uma grande versatilidade no modo de coordenação, podendo formar estruturas poliméricas em camadas ou em cadeias, dependendo dos grupamentos orgânicos R. Baseando-se nestes fatores uma série de ligantes fosfinatos tem sido utilizada na síntese de novos polímeros de coordenação, dentre os quais os ligantes rígidos são considerados mais interessantes devido à robustez química e propriedades fotofísicas. Quando os ligantes fosfinatos flexíveis são comparados aos seus análogos os ligantes rígidos, estes últimos apresentam uma série de vantagens dentre as quais, se destacam a capacidade dos ânions rígidos em formarem estruturas diferenciadas. Algumas destas vantagens estão listadas na tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades de ligantes rígidos e flexíveis continua

LIGANTES RÍGIDOS	LIGANTES FLEXÍVEIS
Favorecem a formação de estruturas rígidas porosas ¹⁸	Formam estruturas interpenetradas ¹⁸
Favorecem o controle das propriedades em ponte entre os sítios metálicos ¹⁹	Formam estruturas reversíveis frente a estímulos externos ²⁰

LIGANTES RÍGIDOS**LIGANTES FLEXÍVEIS**

Contribuem para uma conformação final
de maior simetria

Adotam configurações distintas

Nesta revisão destacam-se os ácidos fenilfosfínicos complexados a metais de transição, especialmente os complexos elucidados pelo nosso grupo de pesquisa. Procurou-se destacar exemplos de compostos envolvendo o centro metálico de Cd(II) e compostos que apresentassem uma similaridade com os resultados obtidos neste trabalho de mestrado. Em 2007, Cardoso⁴, em sua tese de doutorado relatou o estudo e obtenção de novos polímeros de coordenação de fosfinatos de Cd²⁺ derivados do ácido fenilfosfínico. São eles: $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ e $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]_n$, tendo em comum o ânion fenilfosfinato. O composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ apresenta-se como um polímero de coordenação unidimensional, cuja cadeia polimérica se estende paralelamente ao eixo cristalográfico *a*, através de operações de translação. Neste composto, os ligantes fenilfosfinatos atuam como pontes assimétricas unindo as unidades $\text{Cd}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2$.

No polímero o centro metálico de cádmio apresenta geometria de coordenação octaédrica, formando um octaedro quase perfeito com os átomos de oxigênio das moléculas de dimetilsulfóxido, que ocupam as posições apicais e os átomos de oxigênio dos ligantes fenilfosfinatos, que ocupam as posições equatoriais (Figura 4).

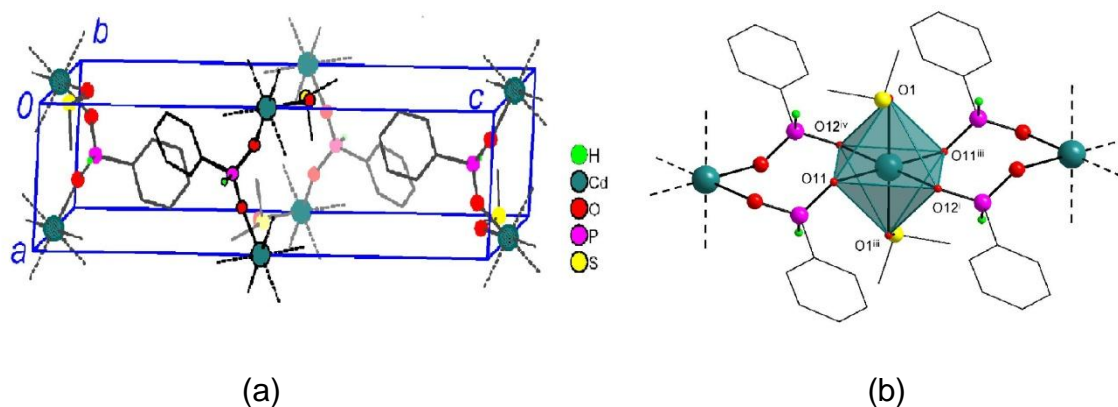


Figura 4 – (a) Projeção do conteúdo de cela para o composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]_n$ na direção cristalográfica $[010]$ (b) Poliedro de coordenação para o mesmo composto.⁴

A estrutura do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{HPPh})_2(\text{py})_2]_n$ é muito similar a $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_2]$, ou seja, um polímero de coordenação unidimensional que se estende paralelo ao plano cristalográfico ac . A geração do composto polimérico a partir de sua unidade assimétrica, se dá através da presença de dois centros de inversão, conforme figura 5. Novamente, os ligantes fenilfosfinatos atuam como pontes assimétricas duplas agora entre as unidades $\text{Cd}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$.

Em relação à geometria de coordenação todos os átomos de cádmio, cristalograficamente diferentes, adotam a mesma geometria, octaédrica, levemente distorcida, com o átomo de cádmio ocupando o centro de um octaedro, os átomos de nitrogênio das moléculas de piridina ocupando os ápices e os átomos de oxigênio dos ligantes fenilfosfinatos a base do octaedro.

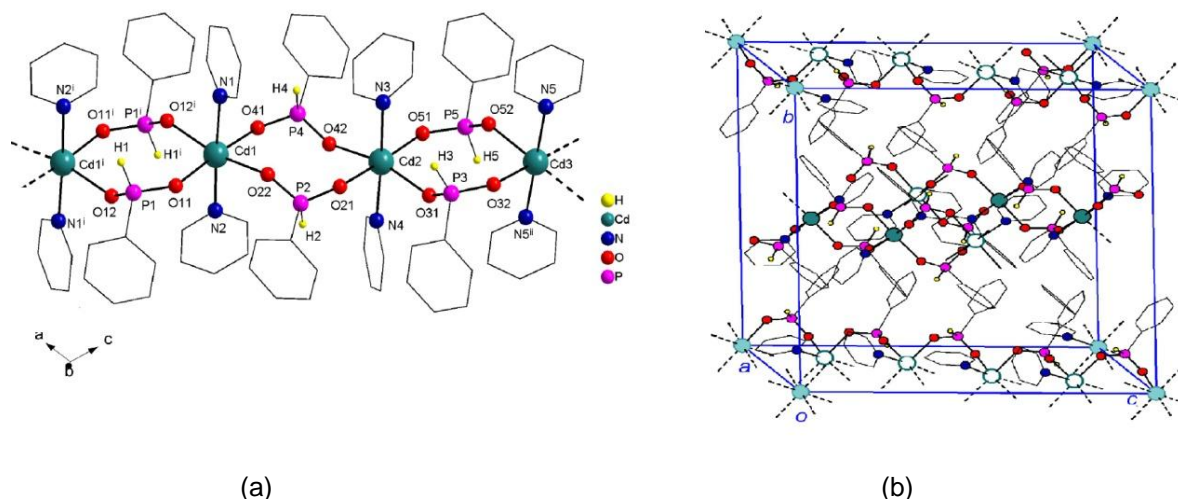


Figura 5 – (a) Estrutura do composto policatenoado $[Cd(O_2HPPH)_2(Py)_2]_n$ (b) Projeção do conteúdo de célula para o composto na direção cristalográfica $[100]$.⁴

Em 2010, Da Silva,²⁰ relatou a elucidação de novos compostos envolvendo um ligante similar ao ácido citado neste trabalho de mestrado. Estes compostos são baseados em um ligante fenilfosfinato flexível (Figura 3d, pág. 19) e possuem propriedades de dinamismo estrutural. Um destes compostos é o sal de amônio do ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico), o qual apresenta uma estrutura tridimensional, formada por uma rede complexa de ligações de hidrogênio, onde cátions amônios atuam como doadores de hidrogênio, e grupos PO_2 atuam como receptores. Os cátions amônios formam, cada um deles, quatro ligações de hidrogênio com quatro diferentes ligantes.

A união alternada de cadeias inorgânicas e orgânicas geram uma rede bidimensional paralela ao plano cristalográfico ac . Além disso, a conexão a redes adjacentes é feita pelo ligante, contendo o átomo P2, na direção cristalográfica $[010]$, conferindo à estrutura tridimensionalidade (Figura 6).

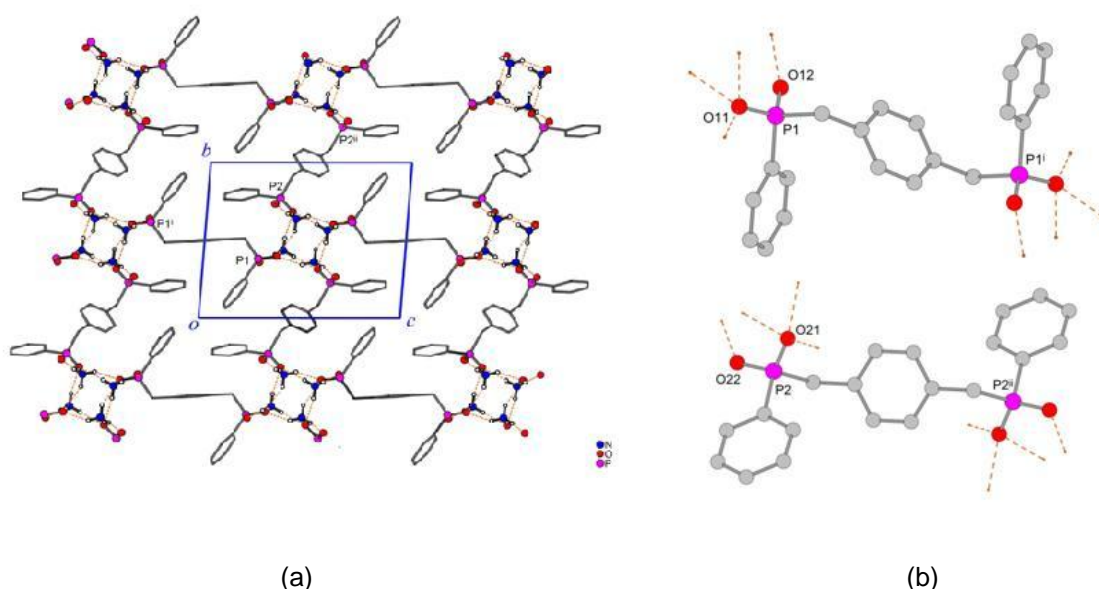


Figura 6 – (a) Representação da rede bidimensional paralela ao plano bc . (b) Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes.²⁰ Operadores de simetria: ⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱ $-x, 2-y, 1-z$.

Um outro composto elucidado por Da Silva, similar ao polímero de cádmio citado neste trabalho é o polímero de manganês, *catena*-poli- $[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_2\text{-H}_2\text{PMPP})]_n$ no qual o átomo de Mn apresenta uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada. Cada grupo fosfinato do ligante PMPP^{2-} faz ponte com dois centros metálicos, formando uma dupla cadeia na direção cristalográfica $[010]$ e cada grupo hidrogeno fosfinato do ligante neutro H_2PMPP faz uma ligação dativa com o centro metálico na direção $[10\bar{1}]$ e, assim, conecta as cadeias 1D, formando uma rede polimérica bidimensional (Figura 7).

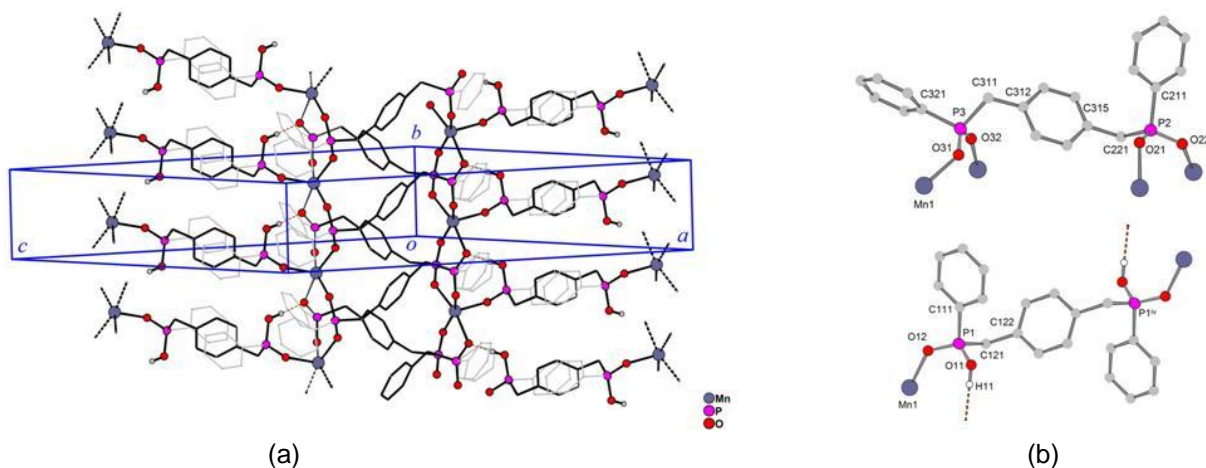


Figura 7 – (a) Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano (101). (b) Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes. Operadores de simetria: iv : 1-x, 1-y, -z.²⁰

Em resumo, poucos são os exemplos encontrados na literatura, envolvendo ácidos fenilfosfínicos similares aos relatados neste trabalho. Destaca-se que, a grande maioria destes, são estudados pelo nosso grupo de pesquisa, enriquecendo cada vez mais a pesquisa nesta área.

2.3 Ligações de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio é uma interação eletrostática entre o par isolado de um átomo doador de hidrogênio “D” e um átomo receptor de hidrogênio “A”. Estas interações são muito mais fracas que as ligações covalentes comuns.² Atualmente a ligação de hidrogênio é atribuída a uma simples atração eletrostática entre a extremidade positiva do dipolo D–H e a extremidade negativa do dipolo associado a A. Os átomos D e A são geralmente átomos altamente eletronegativos como, nitrogênio, oxigênio, flúor, fósforo ou enxofre, para que o momento de dipolo seja efetivamente grande. É reconhecido que a atração eletrostática sempre aumenta com o aumento da eletronegatividade de D e A. Se os átomos D e A apresentarem grande eletronegatividade, (N–H...O por exemplo), esta ligação de hidrogênio é forte, ou “convencional”. Se os átomos D e A apresentarem eletronegatividades fracas ou moderadas, por exemplo, C–H...O, esta ligação de hidrogênio será fraca.² A tabela 2 resume as propriedades de ligações de hidrogênio classificando-as em interações fortes, moderadas e fracas.²¹

Além da diferença de eletronegatividade, outros critérios são utilizados para descrever as ligações de hidrogênio, são eles: distâncias de interações (d); distâncias entre os átomos doador e receptor (D) e ângulos (θ), como mostrado na figura 8. Existem ainda casos em que os sistemas constituídos por ligações de hidrogênio estabelecem duas dessas interações com um mesmo átomo de H ou o mesmo átomo receptor, A. Essas interações são chamadas de ligações de hidrogênio bifurcadas, podendo ser divididas em duas classes: doador bifurcada e receptor bifurcada.²²

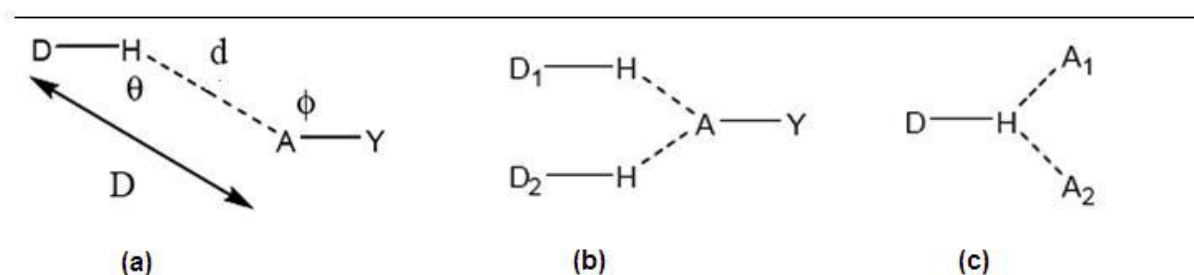


Figura 8 – (a) Representação genérica de uma ligação de hidrogênio²³. (b) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo doador bifurcada. (c) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo receptor bifurcada.²²

Tabela 2 – Características de ligações de hidrogênio.

	Fraco	Moderado	Forte
Interação D–H...A	Eletrostática	Predominantemente eletrostática	Predominantemente covalente
Distância de Ligação	D–H \ll H...A	D–H < H...A	D–H \approx H...A
Distância d H...A (Å)	~ 2,2 – 3,2	~ 1,5 – 2,2	~ 1,2 – 1,5
Distância d D...A (Å)	3,2 – 4,0	2,5 – 3,2	2,2 – 2,5
Ângulo de ligação (°)	90 – 150	130 – 180	175 – 180
Energia de ligação (kJmol ⁻¹)	< 16	16 – 58	58 – 167

2.4 Topologias de Rede

Uma aproximação conceitual para a construção de estruturas está baseada na idéia de redes. As redes poliméricas bidimensionais e tridimensionais podem ser

expressas através de uma sucessão de pontos que dão origem às topologias, que são entidades matemáticas abstratas, construídas por um conjunto de pontos ou nós com uma conectividade claramente definida.²⁴ Arranjos simples de redes bidimensionais podem ser descritos em linguagem matemática do tipo (n,p) . Onde “n” é o número de nós presentes no menor caminho fechado da rede polimérica, sendo a simbologia usada para descrever um centro metálico, e “p” é o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança, sendo este, o símbolo usado para os ligantes que se conectam aos centros metálicos formando a rede. A figura 9 mostra dois exemplos de topologias de rede.

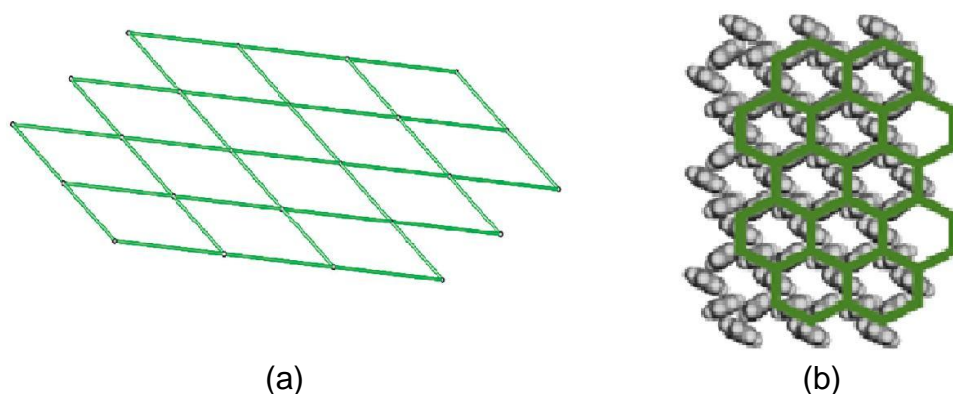


Figura 9 – (a) Topologia de rede $(4,4)$ ⁶ (b) Topologia de rede $(6,3)$.²⁵

2.5 Estudo das ligações Cd–O

O objetivo desta seção é fazer um levantamento das médias dos comprimentos de ligações Cd–O citadas na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.²⁶ e assim, correlacionar com a estrutura discutida neste trabalho. Para este fim tomou-se o centro metálico de cádmio com a esfera e geometria de coordenação semelhante à adotada por este metal na estrutura apresentada neste trabalho (Figura 10). A partir disto, foram feitas as buscas no C.S.D.²⁶ e gerado um histograma com a distribuição dos dados de comprimento de ligação que serão discutidos e, mais tarde, comparados às distâncias de ligação apresentadas no composto relatado neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram

tratados em planilhas do programa Microsoft Excel 2007[®], e os resultados apresentados na forma de Histograma.

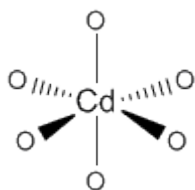


Figura 10 – Geometria pesquisada no C.S.D.²⁶ para o centro metálico de cádmio (II).

O composto **3** relatado neste trabalho apresenta o átomo de Cádmio com geometria de coordenação octaédrica. A tabela 3 demonstra dados referentes à relação estatística, obtida no C.S.D.²⁶ com a média e desvio padrão dos dados obtidos no estudo das distâncias Cd–O para uma geometria octaédrica, que é a mesma do composto **3** sintetizado neste trabalho. A figura 11 apresenta um histograma do resultado da busca das distâncias de ligação Cd–O, em compostos octaédricos de cádmio, onde existam apenas ligações Cd–O na esfera de coordenação do metal, similar ao composto **3** deste trabalho.

Tabela 3 – Dados estatísticos da pesquisa relativa a geometria de coordenação octaédrica para o átomo de Cd(II).

	Cd–O
Número de compostos	204
Média (Å)	2,28
Desvio padrão das amostras	0,04
Mínimo (Å)	2,20
Máximo (Å)	2,54

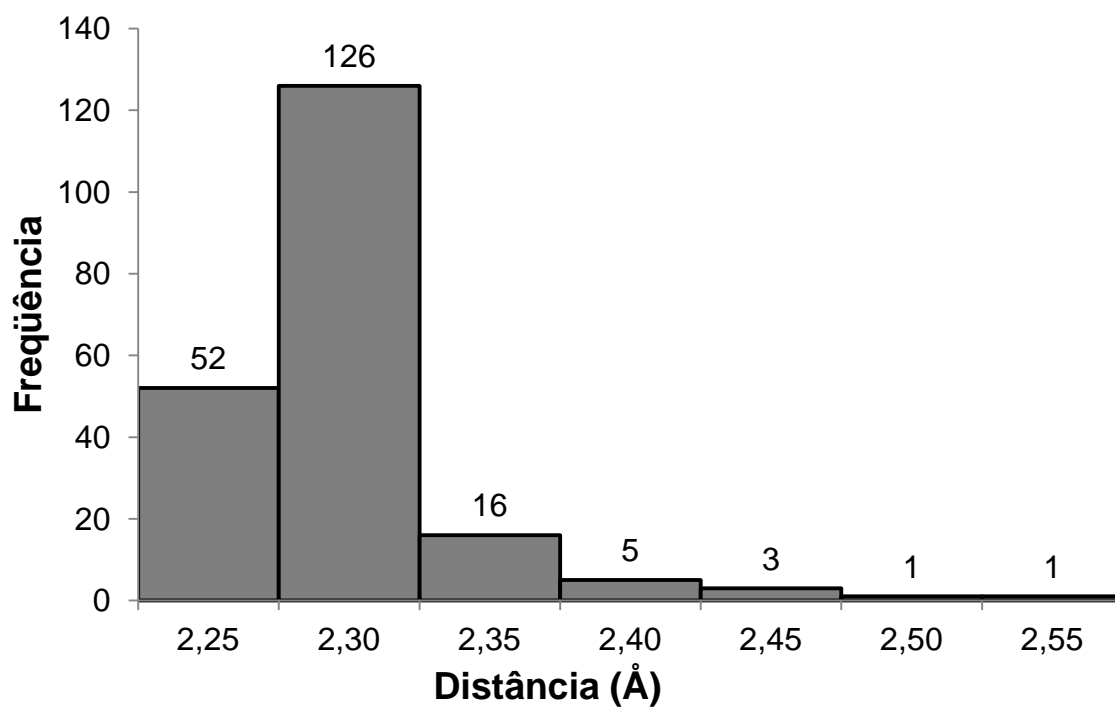


Figura 11 – Média das distâncias de ligação O–Cd(II), buscadas no C.S.D.²⁶ em centros de Cd(II) com geometria de coordenação octaédrica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Solventes e reagentes

Os solventes foram comprados das empresas Vetec[®] e Merck[®]. Para a síntese do composto **1**: os solventes *n*-hexano e éter etílico foram tratados conforme técnicas descritas na literatura, usando-se sódio metálico seguido de destilação sob atmosfera inerte.²⁷ Os reagentes *p*-diclorofenilfosfina e dietilamina foram comprados da empresa Aldrich[®] e utilizados sem tratamento prévio.

O reagente *n*-butil lítio foi padronizado conforme técnica de titulação, descrita por Gilman²⁸ usando-se álcool isopropílico e indicador fenolftaleína. Para a síntese dos compostos **2** e **3** os solventes etanol, hidróxido de amônio e metanol foram utilizados sem tratamento prévio.

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Síntese de ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico (H₂PBPP)ⁱ **1**

Reação 1:

Em um balão de 500 mL, com duas bocas, equipado com agitador magnético e condensador, foram adicionados 5,64 g (24 mmol) de *p*-dibromobenzeno. O balão foi fechado, o sistema evacuado e rapidamente preenchido com argônio. Em seguida, 80 mL de *n*-hexano foram transferidos para o balão, com auxílio de uma seringa de 20 mL acoplado a uma agulha. O balão foi agitado até dissolver completamente os cristais de *p*-dibromobenzeno, e aquecido em banho-maria a 55°C. Foram adicionados ao balão 44,50 mL (62 mmol) de *n*-butil lítio em hexano (1,39 M) com aproximadamente 29% de excesso em relação ao *p*-dibromobenzeno. O meio de reação foi agitado por 48 horas a temperatura de 55°C. Conforme estudos realizados por Herring⁷ o máximo de produto *p*-dilítio benzeno obtido nesta reação foi de 50%, 1,08 g (12 mmol) de produto.

Reação 2:

A próxima etapa de síntese foi realizada separadamente conforme procedimento descrito por Seidel.²⁸ Em um balão de 500 mL de três bocas, previamente evacuado e preenchido com argônio, foram adicionados com o auxílio

ⁱ Por razões de simplificação do nome do ácido benzeno 1,4-bisfenilfosfínico, foi adotada a sigla H₂PBPP, bem como, o nome bis(fosfínico) como sinônimos do ácido no decorrer deste trabalho.

de seringa e agulha 12,66 mL de diclorofenilfosfina (93 mmol), a este volume, foi adicionado 45 mL de éter etílico previamente seco e destilado. O sistema foi resfriado em banho de gelo e sal (0° a -5 °C) e, posteriormente, 19,24 mL de dietilamina (195 mmol) foram adicionados, vagarosamente. Após a total adição da amina, o sistema foi agitado durante trinta minutos e a mistura então passada através de uma cânula para um funil de filtração, com placa sinterizada, previamente evacuado e contendo argônio e acoplado a um balão de duas bocas. Ao ser finalizada a passagem da mistura, o solvente (éter etílico) foi retirado com auxílio de bomba de vácuo, sendo que o sistema de coleta do solvente estava totalmente resfriado com nitrogênio líquido. O composto resultante foi pesado e, posteriormente, destilado à pressão reduzida. Na faixa de 110°C - 135°C houve a destilação do produto de interesse 1-cloro-*N,N*-dietil-1-fenilfosfinamina, com massa igual a 16,00 g (74 mmol).

Reação 3:

Terminada a etapa inicial da síntese, ou seja, a reação de obtenção do *p*-dilítiobenzeno, foi adicionada vagarosamente à mistura 5,18 mL (24 mmol) do composto (cloro)dietilfenilfosfinamina com o auxílio de cânula, à temperatura ambiente. Após a adição, a temperatura do banho foi aumentada novamente para 55°C e o meio de reação agitado sob estas condições durante três horas. Posteriormente, a mistura foi transferida para um funil de Schlenk previamente evacuado e preenchido com argônio, acoplado a um funil receptor, para a coleta do líquido proveniente da filtração. Ao filtrado foram adicionados 2,48 mL de dietilamina (24 mmol) formando, então, um precipitado. O meio de reação foi novamente filtrado, sob atmosfera inerte, em outro funil de Schlenk e finalmente, o solvente *n*-hexano e o excesso de dietilamina retirados com auxílio de bomba de vácuo à baixa temperatura pelo uso de nitrogênio líquido. O composto resultante foi então destilado, a pressão reduzida, para separação de produtos secundários, que destilaram em faixa de temperatura entre 100 – 130°C.

Reação 4:

Ao composto, não destilado, 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina, foi adicionado 5,00 mL de HCl 2M seguido de 0,81 mL (23 mmol) de peróxido de hidrogênio em banho maria à 50°C, para hidrólise e formação do ácido bisfosfínico. A purificação do ácido foi obtida a partir da síntese de seu sal, pela adição de 1,62 g (22 mmol) de hidróxido de potássio dissolvido em 5 mL de água destilada. O sal do

ácido foi extraído 3 vezes com o solvente clorofórmio, visando a separação de outros compostos orgânicos. Ao sal, solúvel em água foram adicionados 10 mL de HCl 2M, para conversão do sal em ácido novamente. A fase aquosa foi então extraída 3 vezes com clorofórmio e a solução orgânica dessecada com sulfato de magnésio anidro, o dessecante foi filtrado e o solvente retirado com o auxílio de bomba de vácuo resfriado sob nitrogênio líquido.

Para a obtenção do ácido em seu estado puro, o mesmo foi recristalizado em 25 mL de etanol anidro, sob aquecimento à 40°C, seguido de resfriamento brusco em banho de gelo. O ácido precipitado foi filtrado em funil de placa porosa, resultando em 1,18 g de produto e rendimento, com base no composto 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina, de 29%.

Para comprovação do produto final obtido o pó branco do ácido bisfosfínico na forma de pó branco, foi analisado por espectroscopia de infravermelho (Figura 32). e análise termogravimétrica (TGA) (Figura 35). I.V.(cm⁻¹): 3060,3; 1438,3; 1135,6; 1023,0; 1000,6; 947,4; 826,4; 749,0; 691,0 e 553,0.

3.2.1.1 Síntese de cristais do composto 1

Para obtenção de cristais aptos a difração de raios-X, foram adicionados 30 mg (0,084 mmol) do ácido em pó em um tubo de ensaio contendo 0,5 mL de metanol, formando uma suspensão. O tubo de ensaio contendo a suspensão foi colocado no interior de um reator, que por sua vez, foi fechado e submetido a uma temperatura máxima de 180°C, usando-se a programação mostrada na figura 12.

Terminado o tempo de reação, o reator foi aberto e os cristais em forma de agulhas incolores foram filtrados e pesados (26 mg). O rendimento dos cristais com base no ácido em pó foi de 86%.

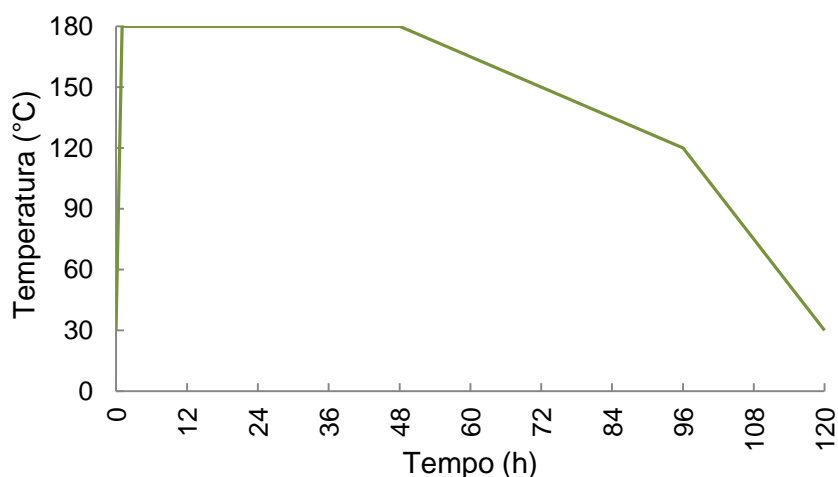


Figura 12 – Programação automática do forno utilizada para a reação solvotérmica do composto **1**.

3.2.2 Síntese do composto benzeno-1,4-bis(fenilfosfinato) de amônio e hidrônio **2**.

O composto **2** foi obtido pela dissolução de 208 mg (0,58 mmol) do composto **1** em uma solução 3:1 v/v de EtOH/NH₃(aq), seguido de evaporação lenta dos solventes. Depois de três dias observou-se a formação de cristais em forma de agulhas incolores correspondentes ao composto **2**. O rendimento com base no ácido **1** foi de 200 mg (96%). A caracterização inicial do produto formado foi feita pela análise por espectroscopia de I.V.(Figura 33) (cm⁻¹): 3053,3; 2852,0; 1547,4; 1469,9; 1436,8; 1141,8; 1022,7; 1007,8; 827,3; 750,0; 695,5 e 569,5.

3.2.3 Síntese do composto *phyllo*-poli-[cádmio- $\{\mu_2$ -hidrogeno-benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- κ^2 O,O' $\{\mu$ - benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- κ^2 O,O'] **3**.

Em um tubo de ensaio de 10 mL foram adicionados 30 mg (0,083 mmol) do composto **1** e 16 mg (0,083 mmol) de cloreto de cádmio(II), seguido da adição de 2 mL de metanol, formando uma suspensão. Esta suspensão foi mecanicamente agitada por cinco minutos e colocada no interior de um reator, que por sua vez, foi fechado e submetido à temperatura expressa na figura 13.

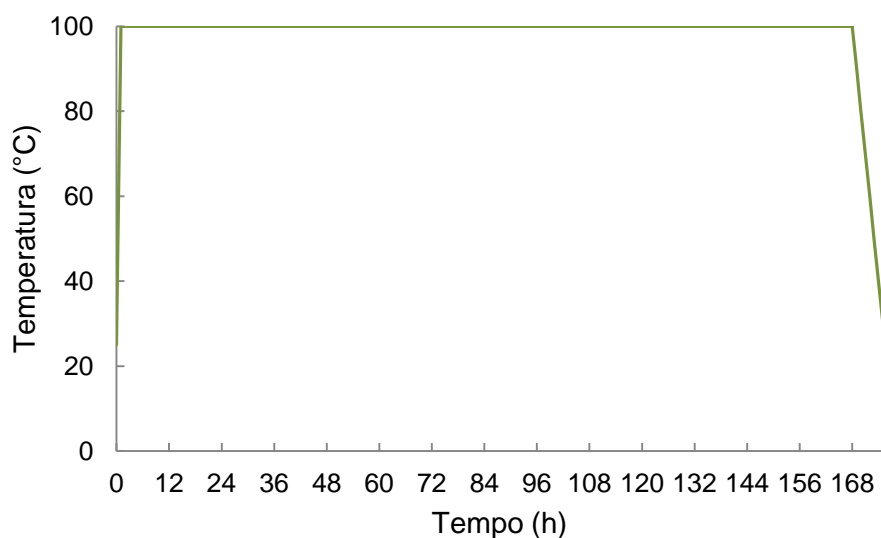


Figura 13 – Programação manual do forno utilizado para a reação solvotérmica de obtenção do composto **3**.

Terminado o tempo de reação, o sistema foi aberto e observou-se a formação de dois tipos de cristais (agulhas e placas) que foram manualmente separados, filtrados e pesados. O rendimento dos cristais em forma de placas, calculado com base no composto **1** foi de 83% (40 mg), os cristais em forma de agulhas renderam aproximadamente 8 mg. Os cristais em forma de placas foram analisados por espectroscopia de I.V. devido a pequena quantidade de amostra os cristais em forma de agulha não foram analisados por este método. I.V.(cm^{-1}) placas: 1447,6; 1437,8; 1130,5; 1023,2; 1009,5; 824,3; 753,0; 694,0 e 570,4.

3.3 Espectroscopia de infravermelho

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em equipamento de espectrometria Bruker Tensor 27, o qual abrange uma janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} . Para a análise dos espectros, foram confeccionadas pastilhas sólidas compostas por brometo de potássio (armazenado previamente em estufa a 100°C) e o composto em questão, em uma proporção aproximada de 100:10 (100 mg de KBr /10 mg de composto). O estudo espectroscópico foi realizado utilizando-se os compostos na forma de pó para **1** e na forma de cristais para os compostos **2** e **3**.

3.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) do composto **1** foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG-60WS, utilizando-se uma elevação de temperatura de 10°C por minuto, até 900°C. Os dados de análise termogravimétrica foram coletados e tratados com auxílio do programa TA-60WS, que acompanha o aparelho.

3.5 Difração de raios-X em monocristal

Os cristais foram selecionados manualmente, com o auxílio de uma lupa, e colados na extremidade de um fio de vidro de diâmetro aproximado de 0,1 mm. Este sistema cristal/fio de vidro foi então fixado em uma cabeça de goniômetro e centralizado ópticamente. Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos complexos foram obtidos em um difratômetro automático de quatro ciclos com detector de área, Bruker X8 Kappa APEX-II CCD com fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), com monocromador de monocristal de grafite.

A suíte de programas do APEX2 (versão 2) A foi utilizada na determinação dos parâmetros da cela cristalina e retículo de Bravais preliminares dos compostos **1**, **2** e **3**. A estratégia da coleta completa foi feita com o programa *COSMO*, com varreduras ω e Φ para atingir 100% das reflexões únicas com uma redundância de aproximadamente quatro, usando uma largura de varredura por imagem de 0,5° para todos os compostos. O tempo de imagem foi constante por estrutura e estimado pelas intensidades vistas nas imagens preliminares. As estratégias atingiram toda a esfera de Ewald. As imagens coletadas foram submetidas à redução dos dados envolvendo correções de polarização e Lorentz, com o programa *SAINT*,³⁰ que forneceu as intensidades brutas e a cela final. Correções de absorção e de escala foram feitas com o programa *SADABS*³¹, para gerar as intensidades finais. A análise em função da simetria métrica, as estatísticas das reflexões e das condições de extinção foram obtidas pelo programa *XPREP*. Com o intuito de confirmar o sistema cristalino, retículo de Bravais e os elementos de simetria de translação que podem compor o grupo espacial. Baseados nestes dados, um grupo espacial foi escolhido como mais provável.

A solução inicial foi determinada por métodos diretos usando *SHELX*³² do suíte *WinGX*. Com subseqüentes ciclos de refinamento usando *SHELXL*, os demais átomos não hidrogênicos foram localizados no mapa da diferença de Fourier e incluídos no refinamento com parâmetros de deslocamento isotrópicos. Ciclos seguintes de refinamento foram feitos usando parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para os átomos não hidrogênicos. Finalmente, os átomos de hidrogênio foram observados no mapa de diferença de Fourier e os ciclos finais de refinamento foram feitos até que nenhuma mudança significativa dos parâmetros fosse notada.

O programa *Diamond*³³ foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas dos complexos, determinadas através de difração de raios-X em monocristal. As tabelas completas obtidas após a solução e o refinamento das estruturas encontram-se dispostas no Apêndice A, sendo que os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros básicos de refinamento dos compostos **1**, **2**, e **3**. *continua*

Composto	1	2	3
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₁₆ O ₄ P ₂	C ₃₆ H ₄₅ N ₃ O ₁₀ P ₄	C ₅₄ H ₄₆ CdO ₁₂ P ₆
Massa molecular (g·mol ⁻¹)	358,25	401,82	1185,13
Tamanho do cristal (mm ³)	0,23 x 0,10 x 0,09	0,26 x 0,14 x 0,10	0,30 x 0,16 x 0,07
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<i>a</i> /Å	19,181(5)	10,7828(8)	10,6662(2)
<i>b</i> /Å	6,5085(16)	12,9470(10)	11,6768(5)
<i>c</i> /Å	14,253(4)	14,7612(11)	12,5353(3)
α /°	90	107,061(3)	112,155(1)
β /°	109,267(12)	90,965(3)	114,837(1)
γ /°	90	92,955(3)	91,151(1)
<i>V</i> /Å ³	1679,8(7)	1966,3(3)	1282,29(7)
<i>Z</i>	2	2	1
T(K)	296(2)	100(2)	287(2)
ρ_{calc} (mg·m ⁻³)	1,417	1,357	1,535
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,278	0,251	0,677
Região de varredura angular θ (°)	2,25 – 30,30	1,65 – 30,13	2,57 – 30,63

Composto	conclusão		
	1	2	3
Índices de varredura h, k, l	$-26 \leq h \leq 26,$ $-9 \leq k \leq 9,$ $-20 \leq l \leq 20.$	$-15 \leq h \leq 14,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-20 \leq l \leq 20.$	$-15 \leq h \leq 15,$ $-15 \leq k \leq 16,$ $-17 \leq l \leq 17.$
Refl. Coletadas	32195	38217	26734
Refl. Independentes	4965	11332	7836
R_{int}	0,0391	0,0365	0,0277
R_{sig}	0,0323	0,0506	0,0325
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	225	507	339
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}	0,9399	0,937	0,8227
T_{max}	0,9757	0,975	0,9541
$F(000)$	744	844	604
Goof	1,027	1,046	1,041
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0386$ $wR_2 = 0,0911$	$R_1 = 0,0435$ $wR_2 = 0,0974$	$R_1 = 0,0308$ $wR_2 = 0,0732$
Densidade eletrônica residual ($\rho_{max} \rho_{min}$) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	0,377 e -0,254	0,515 e -0,397	0,445 e -0,584

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Discussão da síntese dos compostos 1, 2 e 3.

O objetivo desta seção é descrever brevemente as etapas de reação que acontecem até a obtenção do produto final, além das técnicas utilizadas na caracterização destes produtos. Detalhes mais aprofundados da caracterização dos compostos por difração de raios-X em monocristal, espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica são descritos nas seções seguintes.

4.1.1 Síntese de ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico (H_2PBPP) 1.

A síntese do ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico foi realizada baseando-se em técnica patenteada, descrita por Herring⁷ em 1967, sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades. A rota sintética está ilustrada no Esquema 1 e foi dividida em quatro etapas para maior clareza.

Reação 1:

A síntese do pré-ligante ácido inicia-se pelo uso de uma reação entre 1,4-dibromobenzeno e n-butillítio sob atmosfera inerte e à temperatura ambiente. Esta reação baseia-se na substituição dos grupamentos Br por dois grupamentos Li que serão bons grupos abandonadores e facilitarão a reação posterior porém, nesta etapa há formação de produtos secundários como brometo de lítio e 1- butil bromo que polimeriza, diminuindo significativamente o rendimento da reação.

Reação 2:

Concomitantemente a reação 1 uma segunda etapa esteve em andamento a qual se constitui do uso de diclorofenilfosfina como material de partida para obtenção de compostos intermediários, indispensáveis à condução da reação. Devido a grande instabilidade da ligação P–Cl e uma possível hidrólise, fez-se necessária a utilização de uma base protetora, no caso a dietilamina, que impede o ataque de subprodutos a esta ligação. Esta etapa da reação é conduzida em banho de gelo e sal e o solvente utilizado foi éter etílico, conforme descrito por Seidel,²⁸. A formação do produto *N,N*-(cloro)dietilfenilfosfinamina é altamente exotérmica e adição da amina, ao sistema deve ser feita vagarosamente. Após a adição completa da amina obtém-se uma solução amarelada de *N,N*-(cloro)dietilfenilfosfinamina, juntamente com um precipitado branco esponjoso, correspondente ao sal cloreto de dietilamina. O sal deve ser filtrado em funil de filtração de placa sinterizada.

Posteriormente a solução é destilada para a remoção de compostos voláteis e materiais de partida. A destilação é conduzida sob pressão reduzida (20 mmHg) devido à alta temperatura de ebulição do produto de interesse *N,N*-(cloro)dietilfenilfosfinamina, que é destilado à 130°C.

Reação 3:

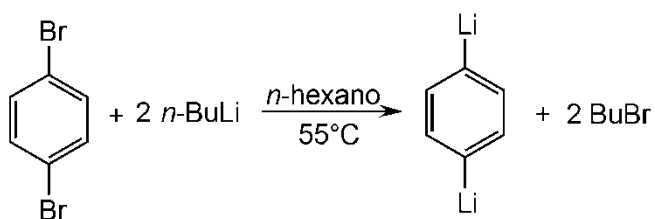
Ao se completar o tempo da reação 1 o composto *N,N*-(cloro)dietilfenilfosfinamina é adicionado via cânula, vagarosamente, ao sistema contendo 1,4-dilítiobenzeno. Após três horas de reação, o composto 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina formado é filtrado em funil de filtração de placa sinterizada, para remoção de 1- butil bromo e brometo de lítio, restando no balão coletor uma solução levemente amarelada do produto. À uma solução do produto 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina é adicionado mais uma fração de dietilamina para converter todo e qualquer material de partida em sal, que pôde então, ser novamente separado por filtração. O produto líquido novamente coletado destilado sob pressão reduzida (20mmHg) para saída de componentes mais voláteis ou com ponto de ebulição abaixo do produto de interesse. À 70°C observou-se a saída de dietilamina, à 130°C observou-se a saída de *N,N*-(cloro)dietilfenilfosfinamina, restando no balão de destilação um produto oleoso de coloração escura correspondente ao produto 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina agora livre de subprodutos ou materiais de partida remanescentes.

Reação 4:

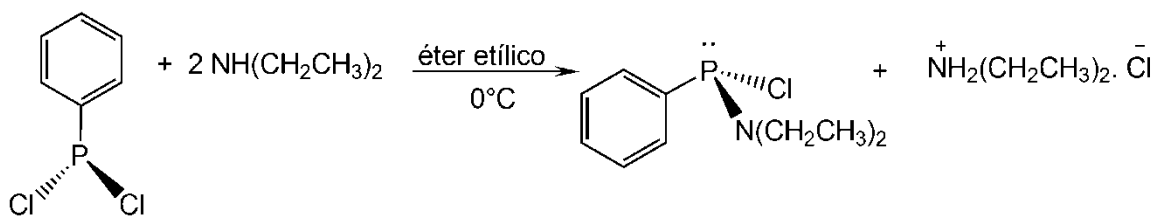
Finalmente, ao balão contendo 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina foi adicionado uma solução aquosa de HCl, seguida da adição vagarosa de peróxido de hidrogênio, sob agitação e leve aquecimento. Durante este processo ocorre a hidrolise do composto 1,4-benzeno bis(dietil)fenilfosfinamina, havendo a conversão de fósforo(III) em fósforo(V), o que forma o produto de interesse, o ácido 1,4-benzeno fenilfosfínico. Nesta última etapa o ácido de interesse não recristaliza naturalmente, sendo necessária a preparação do sal do mesmo, para obtenção de um produto de maior pureza, ao final de todo o procedimento. O ácido foi tratado com KOH para formação de benzeno-1,4-bisfenilfosfinato de potássio, este composto foi lavado três vezes com clorofórmio para remoção de produtos orgânicos, que não haviam sido separados nas reações anteriores. Ao sal benzeno-1,4-bisfenilfosfinato de potássio foi adicionada uma solução aquosa de HCl para formação do ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico que foi novamente extraído com três

frações de clorofórmio. A fase orgânica solúvel em cloroformio foi seca pela retirada do solvente com auxílio de bomba de vácuo e nitrogênio líquido. O produto formado apresentou aspecto esponjoso de coloração branca, sendo então dissolvido em 25 mL de etanol absoluto à 40°C com agitação. O sistema permaneceu sob estas condições até a redução de metade do volume de álcool, sendo então imediatamente colocado em banho de gelo. Após 5 minutos á frio, a solução apresentou intensa turvação e, em seguida, houve a precipitação de um fino pó branco, que foi filtrado em funil de filtração de placa sinterizada. O funil foi deixado em dessecador, por 24 horas, para secagem do produto ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico, que foi, posteriormente, pesado. Por meio das consecutivas destilações e filtrações o rendimento de ácido obtido (pó branco) foi bem abaixo do esperado para a reação.

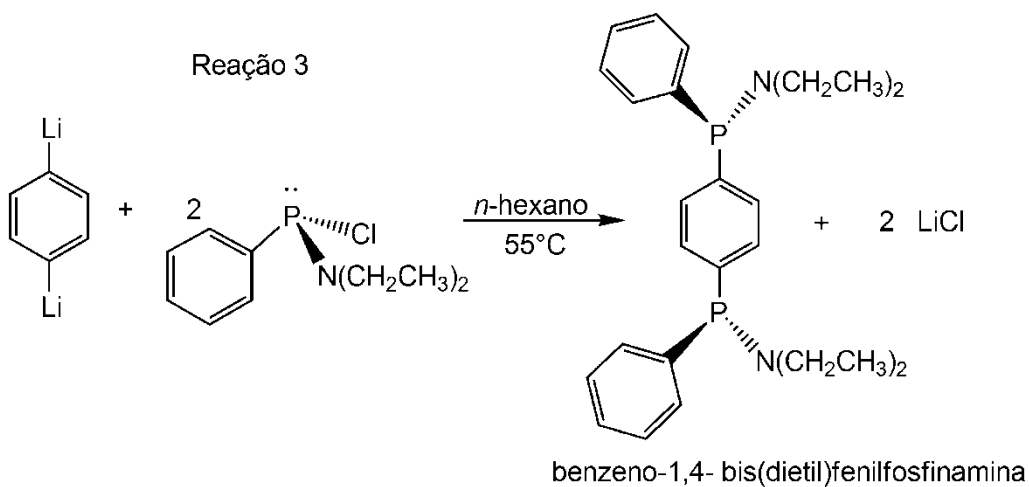
Reação 1



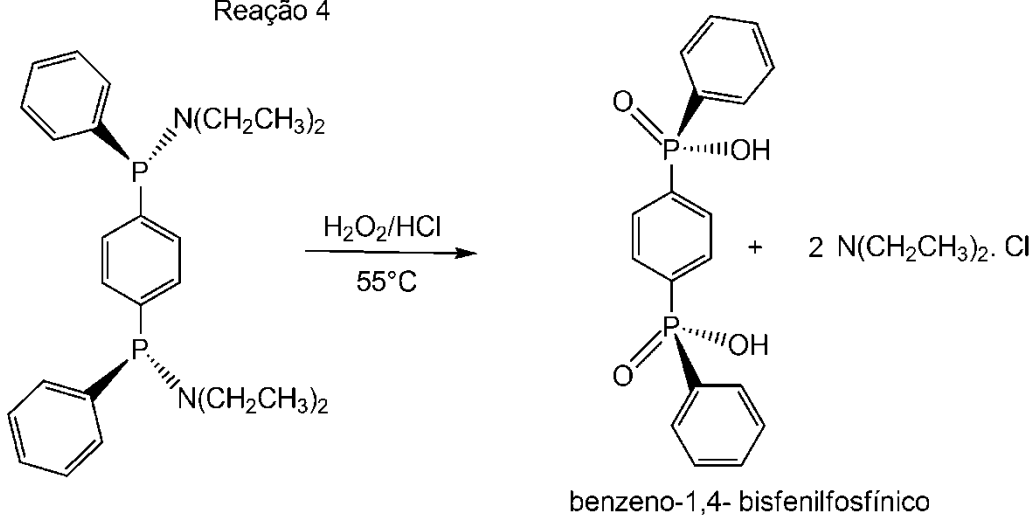
Reação 2



Reação 3



Reação 4



Esquema 1 – Reações de síntese do ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico

4.1.2 Síntese do composto benzeno-1,4-bis(fenilfosfinato) de amônio e hidrônio **2**.

O ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico **1** mostra-se insolúvel em água e frente a vários solventes orgânicos testados (DMSO, DMF, THF e acetona), o que dificultou uma prévia caracterização estrutural do ácido. Porém, **1** apresenta boa solubilidade em solução alcoólica de amônia aquosa, e desta forma, a partir da evaporação lenta desta solução (3 dias em dessecador à temperatura ambiente), foram obtidos cristais do sal de amônio $\{(NH_4)_3(H_3O).H_2O.PBPP\}$ (**2**). A estrutura de **2** foi caracterizada por difração de raios-X em monocristal e espectroscopia de infravermelho. A representação esquemática desta reação está ilustrada na figura 14.

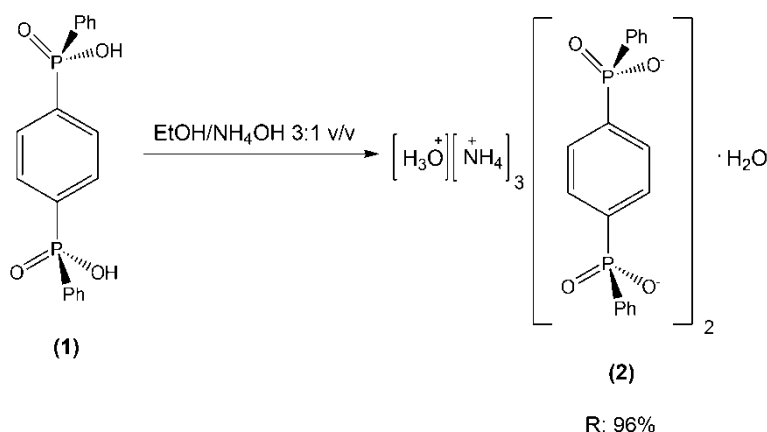


Figura 14 – Reação de obtenção do composto **2**.

4.1.3 Síntese do composto *phyllo*-poli-[cádmio- $\{\mu_2$ -hidrogeno-benzeno 1,4 bisfenilfosfinato)- $\kappa^2 O, O'$ { μ - benzeno 1,4-bisfenilfosfinato)- $\kappa^2 O, O'$] **3**.

A obtenção do composto **3** foi resultado de uma reação solvotérmica onde a rede do composto é constituída por alguns ligantes neutros. A reação foi inúmeras vezes repetidas, mas a obtenção do resultado esperado não foi alcançada. Devido a pequena quantidade de produto obtido, não foi possível fazer uma caracterização mais completa, o rendimento dos cristais foi aproximadamente calculado, pois, no interior do tubo de ensaio havia uma mistura de dois tipos de cristais. Cristais em forma de placas foram manualmente separados para análise por difração de raios-X

e espectroscopia de infravermelho, os quais correspondiam ao composto de cádmio **3**. Os cristais em forma de agulhas foram separados e submetidos à análise por difração de raios-X, no entanto não apresentaram difração. A representação esquemática da reação de obtenção do composto **3** está ilustrada na figura 15.

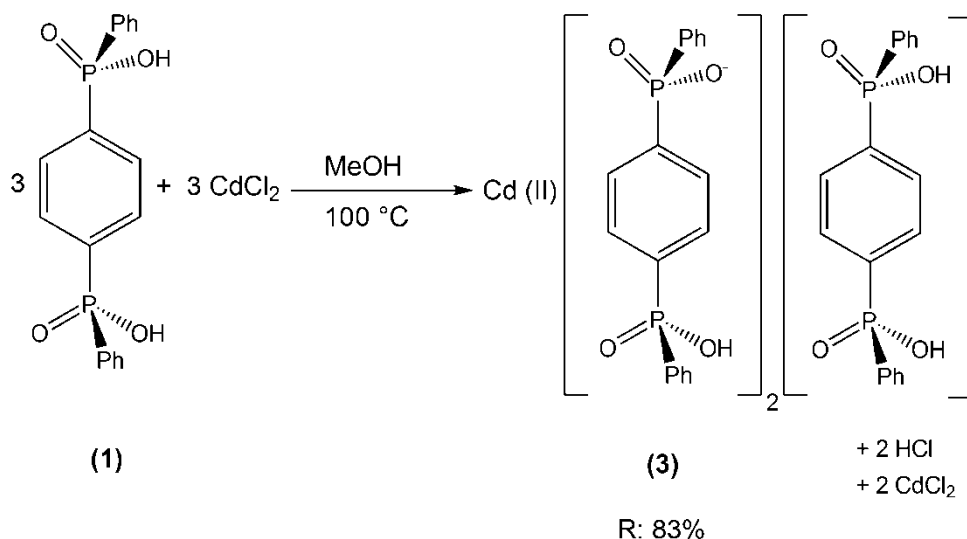


Figura 15 – Reação de obtenção do composto **3**.

4.2 Discussão da caracterização dos compostos **1**, **2** e **3**.

4.2.1 Discussão das estruturas cristalinas.

4.2.1.1 Discussão da estrutura cristalina do composto H_2PBPP **1**.

O composto ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico **1** rendeu cristais, por métodos solvotermiais, os quais apresentam-se sob a forma de placas, aptos para a difração de raios-X em monocristal. A análise cristalográfica revelou que a estrutura de **1** forma uma rede bidimensional paralela ao plano *cb*, formada por ligações de hidrogênio consideradas entre moderadas e fortes.²¹

A estrutura cristalina de **1** foi determinada no grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (nº 14 – International Tables of Crystallography).³⁴ Sua unidade assimétrica corresponde à metade de sua fórmula molecular, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{P}_2$. A fórmula molecular completa do composto é gerada através de um centro de inversão, que coincide com

o centro do anel benzênico formado pelos átomos C7, C8, C12, C7ⁱ, C8ⁱ, C12ⁱ, (Figura 16), e que se desloca através do operador de simetria representado pela letra ⁱ: -x, 2-y, 1-z. A estrutura é, portanto, centrossimétrica. O conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas moleculares.

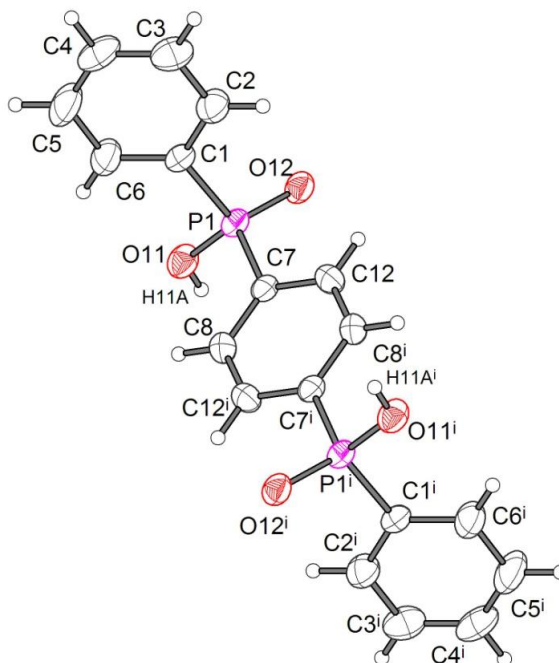


Figura 16 – Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **1**. Operadores de simetria: ⁱ: -x, 2-y, 1-z.

Com relação à análise conformacional de **1**, observa-se que as duas fenilas terminais presentes no ácido adotam uma configuração *anti*, uma em relação a outra com ângulos de torção formados pelos átomos C1/P1/C7/C12 de 93,07(13)° o que indica que as fenilas terminais estão orientadas perpendicularmente a fenila central. A tabela 5 reúne os principais comprimentos de ligação e ângulos do composto **1**.

Tabela 5 – Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **1**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,5424(13)	O12–P1–O11	116,36(7)
P1–O12	1,4989(12)	O12–P1–C1	110,77(7)
P1–C1	1,7842(15)	O11–P1–C1	104,22(7)
P1–C7	1,7991(16)	O11–P1–C7	107,49(7)
P2–O21	1,5437(14)	O12–P1–C7	109,17(7)

A estrutura de **1** consiste de uma rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio. Cada grupo fosfínico (PO_2H) do ácido bis(fosfínico) atua como doador de hidrogênio através do átomo O11, e como receptor, através do átomo O12, formando ligações de hidrogênio consideradas entre moderadas e fortes. A ligação de hidrogênio $\text{O11-H11}\cdots\text{O12}$, possui distância $d(\text{H}\cdots\text{A})$ que variam entre 1,789(2) e 1,761(2) Å e ângulos (DHA) que variam entre $174(13)^\circ$ – $175(13)^\circ$ (Tabela 6). Estas ligações de hidrogênio formam cadeias, na direção do eixo cristalográfico b , que estão conectadas entre si por grupos orgânicos *fenílicos*, conforme representado pela figura 17.

Tabela 6 – Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **1** (Å,°).

D–H...A	$d(\text{D–H})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$\angle(\text{DHA})$
$\text{O11–H11A}\cdots\text{O12}^{\text{ii}}$	0,727(2)	1,761(2)	2,487(16)	175,08(3)
$\text{O21–H21A}\cdots\text{O22}^{\text{iii}}$	0,788(2)	1,708(2)	2,493(16)	174,31(3)

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

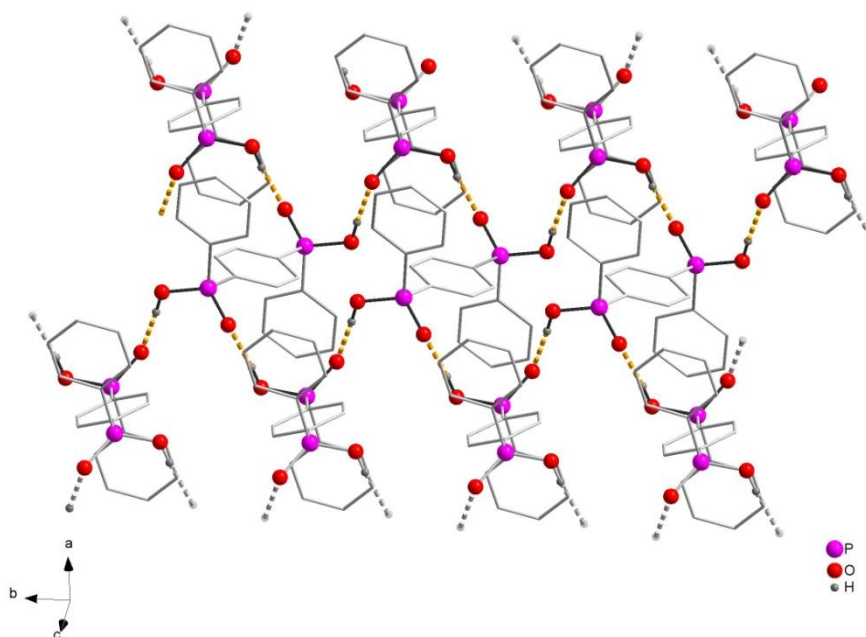


Figura 17 – Representação das ligações de hidrogênio, formando pontes ao longo do eixo cristalográfico b .

As operações de simetria envolvidas na geração da cadeia são rotação-translação (2_1) operadas ao longo da direção do eixo cristalográfico b , e estas cadeias relacionam-se entre si através de um eixo reflexão-translação paralelo ao eixo cristalográfico c . Através destas operações, o ácido bisfosfínico, que encontra-se na posição $(0,0,0)$ sofre uma rotação até o centro da aresta da cela, posteriormente se transladando em meia unidade na direção do eixo c , chegando à posição do centro da face do plano bc , ponto $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. A projeção da cela unitária na direção cristalográfica $[010]$, conforme a figura 18 evidencia, a existência dos operadores de simetria característicos do grupo espacial.

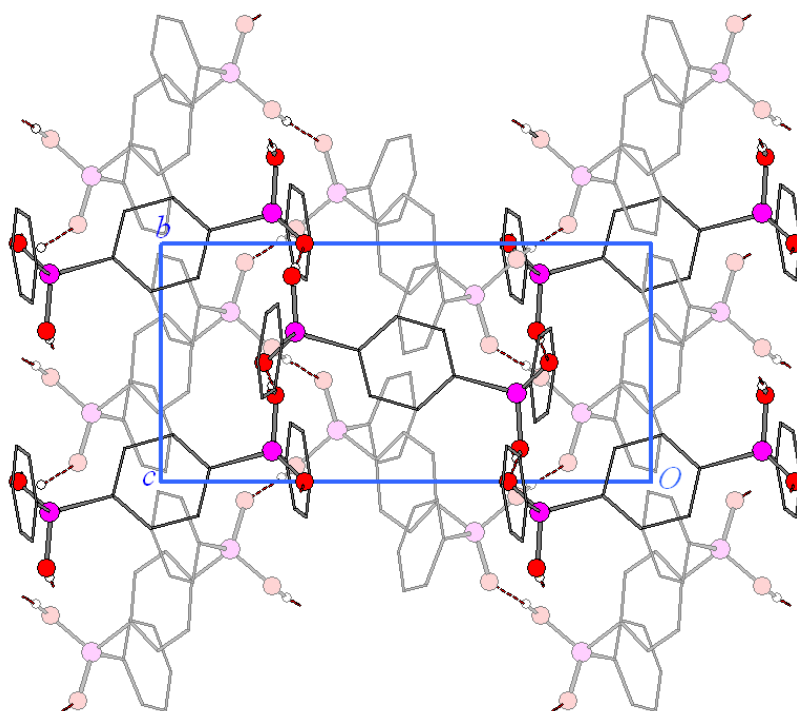


Figura 18 – Projeção da estrutura polimérica do composto **1** ao longo do eixo b .

4.2.1.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $\{(H_3O)(NH_4)_3H_2O (PBPP)_2\}$ **2**.

Obteve-se cristais do composto **2**, adequados para difração de raios-X, pela dissolução de **1** em solução alcoólica de hidróxido de amônio, cristais aptos para a difração de raios-x de monocristal foram obtidos a partir da evaporação lenta de solvente. O composto benzeno 1,4-bisfenilfosfinato de amônio hidrônio **2** teve sua

estrutura cristalina determinada no grupo espacial $P\bar{1}$ ($N^{\circ}2$)³⁴ ou seja, os operadores de simetria envolvidos são apenas centros de inversão (Figura 19).

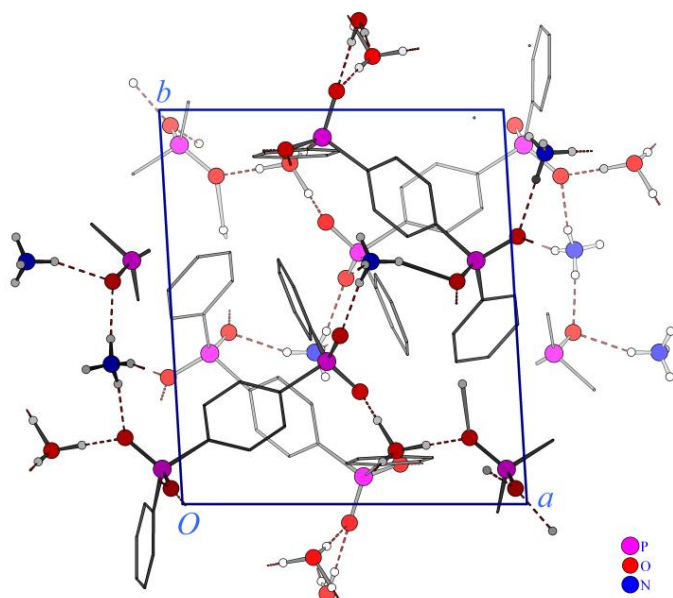


Figura 19 – Projeção da cela unitária do composto **2** na direção do eixo c.

A unidade assimétrica deste composto é constituída por duas moléculas do ânion benzeno 1,4-bisfenilfosfinato, três moléculas do cátion amônio, uma molécula do cátion hidrônio e uma molécula de água solvata o que resulta em um balanço de cargas igual a zero conforme mostrado na figura 20.

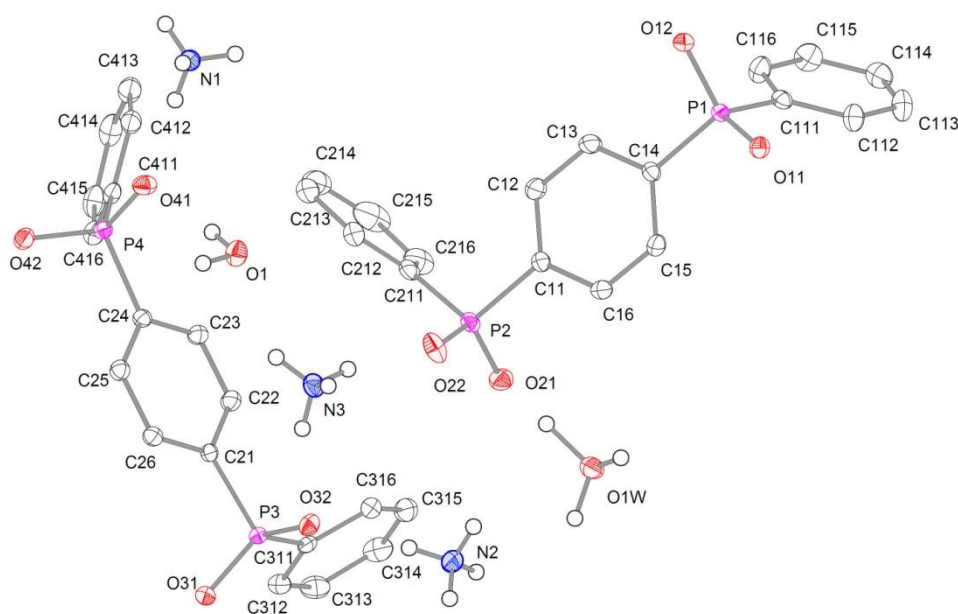


Figura 20 – Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto **2**.

Na geração da rede, o composto **2** apresenta três cátions amônios, cristalograficamente independentes (simbolizados por N1, N2 e N3), tetraedricamente orientados e participando de ligações de hidrogênio de modos diferentes, conforme ilustrado na figura 21. O cátion amônio N1 forma quatro ligações de hidrogênio com quatro ânions bisfosfinato (dois com fenilas terminais em conformação *syn* e outros dois com conformação *syn* distorcida) e ainda os ângulos de ligação são exatamente $109,5^\circ$ o que indica um tetraedro perfeito. Nos cátions amônio N2 e N3, o ambiente de coordenação indica que os quatro hidrogênios estão envolvidos em ligações com três ânions bisfosfinato e uma água solvata, também formando ângulos de $109,5^\circ$. Em relação ao cátion hidrônio o mesmo realiza três ligações de hidrogênio com três ânions. A molécula de água solvata presente na rede atua como doadora de H para dois ânions bisfosfinato e como receptora de hidrogênio de um cátion amônio. A presença rara do íon hidrônio foi confirmada durante a análise cristalográfica baseada nos fatores: ângulo de ligação (diferentes de $109,5^\circ$); densidade eletrônica em torno do átomo central (16 elétrons) e por fim, a ausência de um quarto átomo de hidrogênio na molécula.

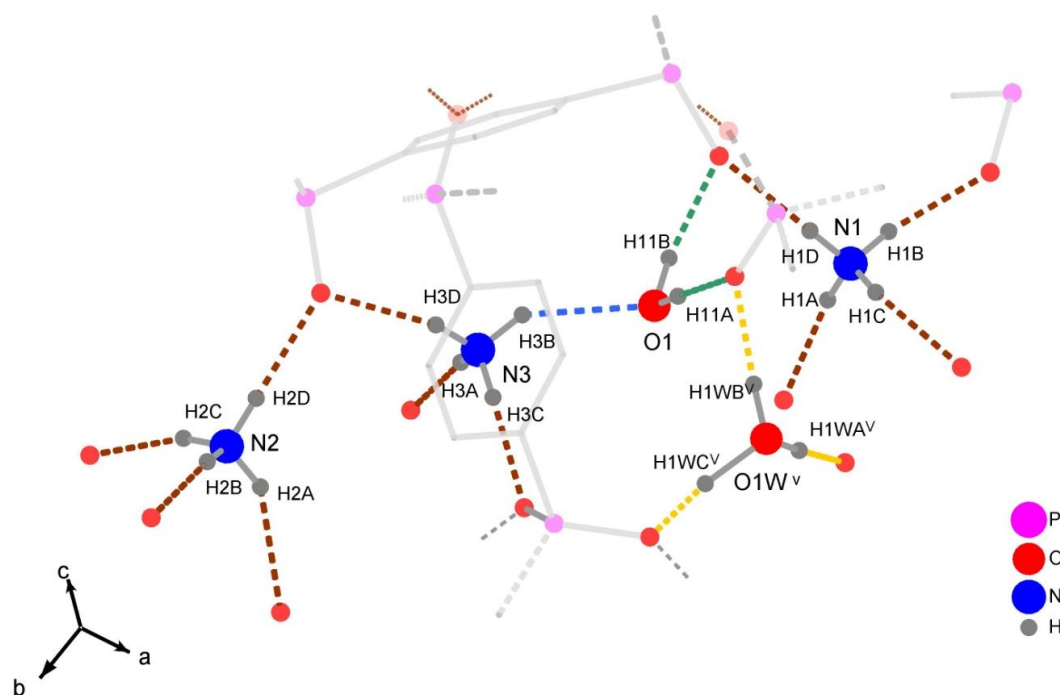


Figura 21 – Projeção da estrutura polimérica do composto **2** enfatizando o ambiente de coordenação em torno dos cátions amônio, hidrônio e das moléculas de água solvatas. Operadores de simetria: $^v -x+1, -y+1, -z$.

Com relação à disposição dos ânions bisfosfinato, observa-se dois ânions cristalograficamente independentes que, paralelamente ao plano *ab* se alternam entre si, de forma que um situa-se perpendicular ao outro (Figura 22). As fenilas terminais para o ânion com átomos P1 e P2 se comportam em conformação *syn*, uma em relação a outra, no entanto, observa-se uma distorção na sua conformação. Esta distorção é evidenciada pelos ângulos de torção envolvidos nestas ligações. Para os átomos C211/P2/C11/C16 observa-se um ângulo obtuso de 171(13)° e para os átomos C111/P1/C14/C15 observa-se um ângulo de 92(14)° (Tabela 7). Para o ânion P3 e P4, as fenilas terminais tem conformação *syn*, sem distorção, com ângulos de torção para os átomos C411/P4/C24/C23 e C311/P3/C21/C22, de 29(15)° e 21(15)°, respectivamente.

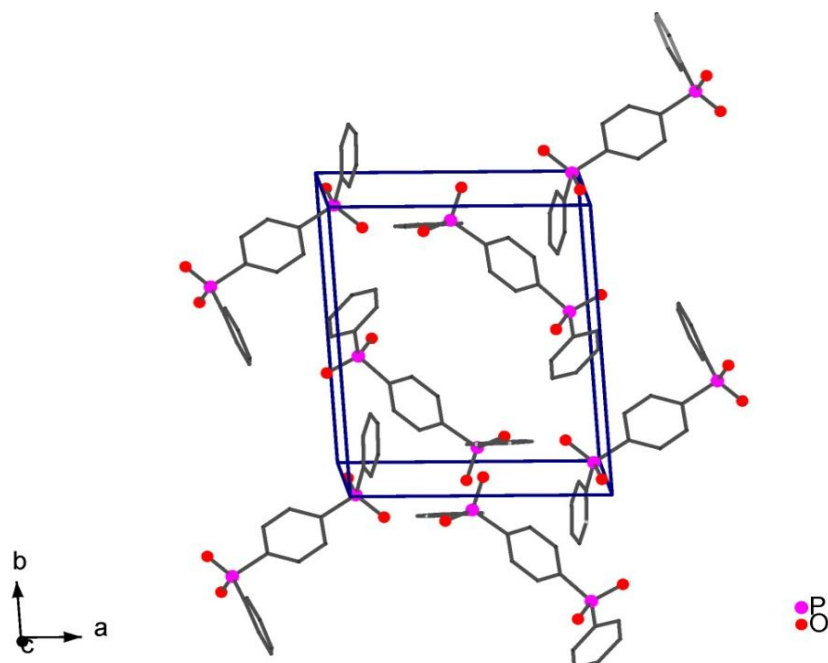


Figura 22 – Projeção dos ânions bisfosfinatos para o composto **2**.

Tabela 7– Principais ângulos de torção para o composto **2**.

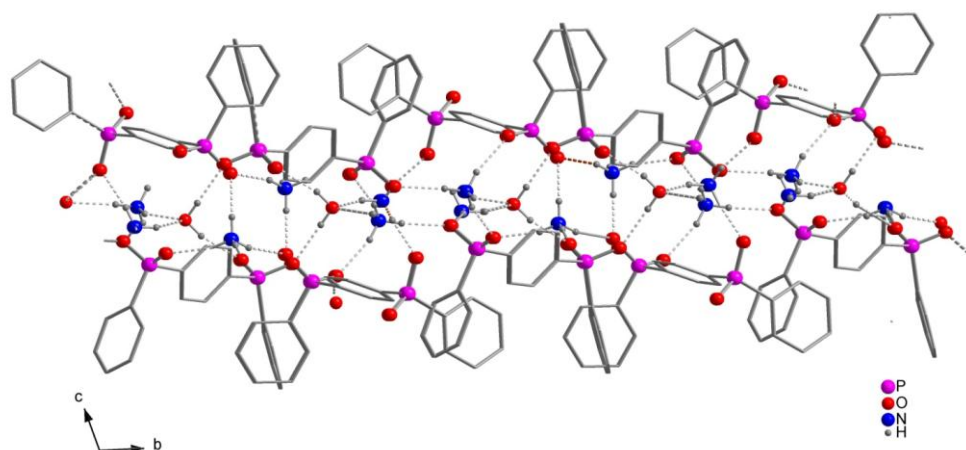
Ligação	Ângulo (°)
C111 – P1 – C14 – C15	92(14)
C111 – P1 – C14 – C13	90(15)
C211 – P2 – C11 – C16	171(13)
C211 – P2 – C11 – C12	11(17)
C311 – P3 – C21 – C22	21(15)
C31 – P3 – C21 – C26	165(12)
C411 – P4 – C24 – C23	29(15)
C411 – P4 – C24 – C25	15(12)

As distâncias P–O, para os quatro átomos da unidade assimétrica variam entre 1,51(12) Å (P2–O22) e 1,52(12) Å (P1–O12), como mostra a tabela 8. As pequenas variações nas distâncias observadas para as ligações P–O podem estar associadas ao fato de todos os oxigênios estarem envolvidos em ligações de hidrogênio.

Tabela 8 – Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **2**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
P1–O11	1,5095(12)	O11–P1–O12	117,41(7)
P1–O12	1,5198(12)	O11–P1–C14	109,15(7)
P2 –O22	1,5059(12)	O12–P1–C111	108,48(7)
P2 –O21	1,5170(13)	O22–P2–O21	116,28(7)
P3–O31	1,5098(11)	O12–P1–C14	105,48(7)
P3–O32	1,5117(12)	C14–P1–C111	107,57(7)
P4–O41	1,5064(12)	O22–P2–C211	110,13(8)
P4–O42	1,5169(11)	O21–P2–C211	108,08(8)
P1–C14	1,8040(15)	O21–P2–C11	108,63(7)
P1–C111	1,8114(16)	O31–P3–O32	117,58(7)
P2–C211	1,7999(17)	O31–P3–C311	109,19(7)
P2–C11	1,8111(15)	O32–P3–C311	109,35(7)
P3 –C311	1,8074(16)	O22–P2–C11	107,83(7)
P3 –C21	1,8188(16)	O31–P3–C21	108,82(6)
P4–C24	1,8126(16)	O41–P4–O42	116,90(7)
P4–C411	1,8130(16)	O41–P4–C411	109,10(7)

A análise cristalográfica de **2** revelou que este composto apresenta uma estrutura bidimensional, formada por uma complexa rede, baseada em ligações de hidrogênio com crescimento nas direções de *a* e *b*, onde cátions amônio e hidrônio atuam como doadores de hidrogênio, e grupos PO₂ atuam como receptores. A estrutura bidimensional é composta pela disposição alternada de camadas inorgânicas hidrofílicas (cátions hidrônio, amônio e moléculas de água) e orgânicas hidrofóbicas (ácido benzeno 1,4-bisfenilfosfínico) paralelas ao eixo cristalográfico *bc*, conforme apresentado na figura 23.

Figura 23 – Projeção da rede polimérica do composto **2**.

Com relação à intensidade das ligações de hidrogênio, pode-se considerar as ligações efetuadas pelos íons amônio de fracas a moderadas, já para os íons hidrônio as mesmas se classificam em fortes a moderadas, por fim as moléculas de água solvatas se enquadram na classificação como moderadas. A tabela 9 reúne as principais distâncias e ângulos dessas ligações.

Tabela 9 – Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **2** (Å,°).

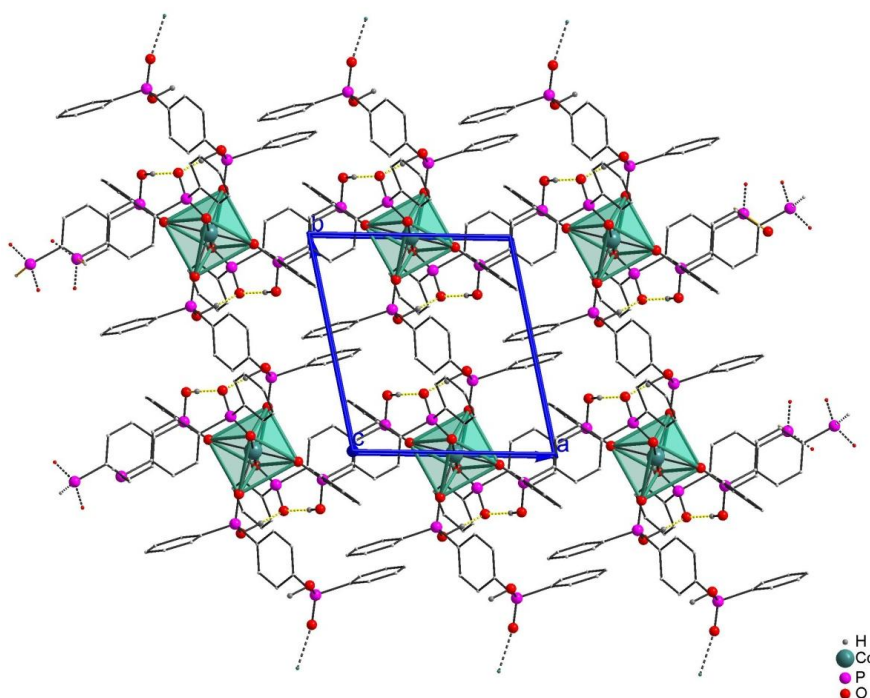
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1–H1D...O41	0,88	1,94(2)	2,882(16)	176,95(2)
N1–H1C...O11 ⁱ	0,88	1,96(3)	2,788(17)	156,75(3)
N1 – H1B... O11 ⁱⁱ	0,88	1,92(3)	2,782(14)	166,15(2)
N1–H1A...O31 ⁱⁱⁱ	0,88	1,92(3)	2,783(16)	165,11(3)
N2–H2C...O12 ^{viii}	0,88	1,94(3)	2,793(16)	163,99(2)
N2–H2B...O31 ^{iv}	0,88	1,90(3)	2,761(15)	165,09(3)
N2–H2A...O1 ^v	0,88	2,22(2)	3,023(18)	151,67(3)
N2–H2D...O32	0,88	1,96(2)	2,836(15)	174,27(3)
N3–H3D...O32	0,88	1,95(2)	2,798(15)	161,53(3)
N3–H3A...O22	0,88	1,89(3)	2,754(14)	166,69(2)
N3–H3B...O1	0,88	2,14(3)	2,897(15)	143,77(2)
N3–H3C...O22 ^v	0,88	1,89(4)	2,762(18)	170,37(3)
O1–H11A...O42 ^{vi}	0,86(3)	1,93(3)	2,786 (16)	177,95 (2)
O1–H11B...O41	0,91(3)	1,88(3)	2,773 (17)	166,13 (3)
O1W–H1WA...O12 ^{viii}	1,02(3)	1,50(3)	2,519 (16)	176,58 (3)
O1W–H1WB...O42 ^{vii}	0,87(3)	1,71(3)	2,584 (18)	176,84 (2)
O1W–H1WC...O21	1,21(12)	1,24(2)	2,446(15)	170,72 (2) } 3

Operadores de simetria: ⁱ –x+2, -y+1, -z; ⁱⁱ x, y-1, z; ⁱⁱⁱ x+1, y, z; ^{iv} -x, -y+1, -z; ^v -x+1, -y+1, -z; ^{vi} -x+1, -y, -z; ^{vii} x, y+1, z; ^{viii} x-1, y, z.

Analisando-se as distâncias de ligação entre os átomos doadores observa-se que há uma maior discrepância entre as ligações no íon hidrônio, no qual, a ligação O1W–H1WC apresenta uma distância de 1,21(12) Å. Este valor está associado ao fato do hidrogênio, compartilhado nesta ligação, estar muito próximo do oxigênio que atua como receptor, O21 o que contribui para a interação H...A e conseqüentemente enfraquece a ligação D–H.

4.2.1.3 Discussão da estrutura cristalina do composto *phyllo*-poli-[cd-(μ_2 -H₂PBPP)(μ -HPBPP)₂].**3**.

O composto bisfenilfosfinato de cádmio **3** foi obtido pela reação solvotérmica entre CdCl₂ e o composto **1**, a qual rendeu cristais aptos à difração de raios-X. O composto **3** possui uma metade de ligante hidrogeno bisfenilfosfinato e uma molécula inteira de ligante bisfenilfosfinato, parcialmente protonado, que estão ligados a átomos de cádmio com geometria octaédrica. Os átomos de oxigênio dos ligantes (H₂PBPP) e (HPBPP)⁻ fazem pontes com os átomos de Cd²⁺, criando uma cadeia polimérica na direção [100]. Os ligantes completos são gerados através de centros de inversão, sendo que um deles faz ponte com Cd²⁺ na direção [010] e os outros dois, na direção [100] gerando um polímero de coordenação bidimensional (Figura 24).



O composto **3** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial *P*1 (*N*°2).³⁴ A unidade assimétrica de **3** é constituída por meia molécula de ligante hidrogeno bis(fosfinato) (H₂PBPP), uma molécula completa de ligante bis(fosfinato)

(HPBPP)⁻ parcialmente protonado e meio cátion Cd²⁺, como representado na figura 25.

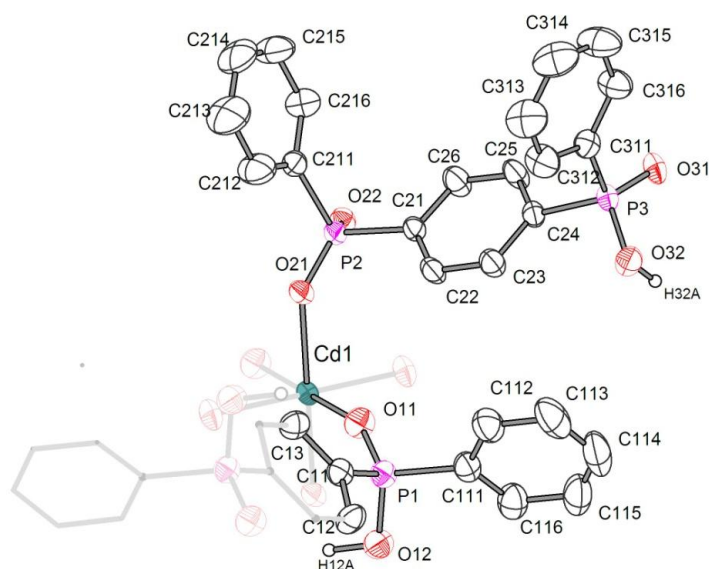


Figura 25 – Representação da unidade assimétrica do composto **3**.

O átomo Cd1 no composto **3**, apresenta número de coordenação igual a seis, sendo a esfera de coordenação octaédrica. O ambiente de coordenação é composto por seis ligantes coordenados de maneira bimonodentada, através dos átomos de oxigênio O11, O11ⁱ, O31ⁱⁱ, O31ⁱ, O21 e O21ⁱ oriundos dos ligantes neutros, hidrogênio bis(fosfinato) e ligantes parcialmente protonados respectivamente, como mostrado na Figura 26. Os ângulos *trans* são exatamente 180°, isto se explica pela posição especial que o átomo de cádmio ocupa (centro de inversão), os ângulos para as ligações *cis* apresentam uma pequena variação estando entre 88,37(5)° para a ligação O31ⁱⁱ-Cd1-O11 e 91,63(5)° para a ligação O31ⁱⁱⁱ-Cd1-O11. As distâncias das ligações Cd-O estão entre 2,2498(12) Å para a ligação Cd1-O31 e 2,3256(13) Å para Cd1-O11 as mesmas estão próximas dos valores obtidos através do estudo das distâncias de ligação, descritas na pág. 30 (2,28 Å). A maior variação na média destas distâncias, está associada a posição axial do átomo de oxigênio na ligação Cd1-O11.

Os principais ângulos e comprimentos de ligações do composto **3** estão listados na tabela 10.

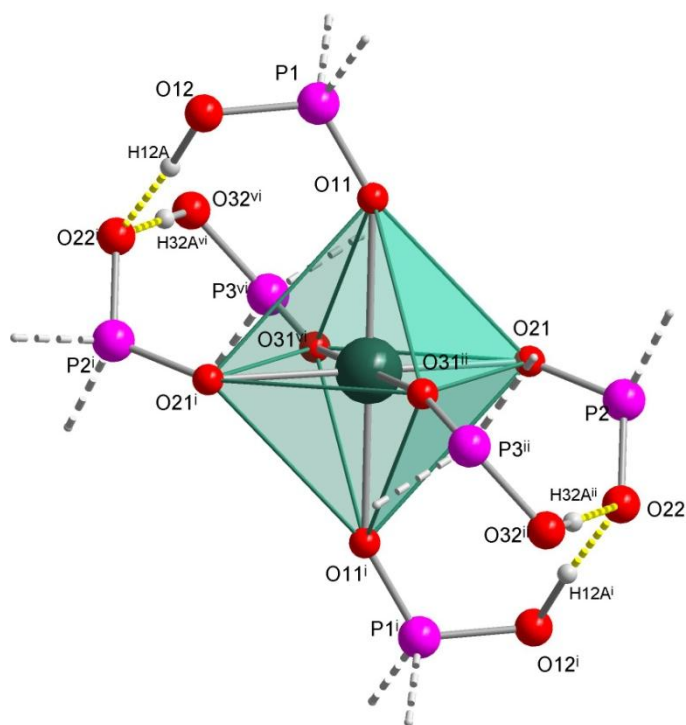


Figura 26 – Representação da geometria de coordenação para o átomo de cádmio no composto **3**. Operadores de simetria ⁱ: 1-x, -y, 1-z; ⁱⁱ: 2-x, -y, 1-z; ^{vi}: -1+x, y, z.

Tabela 10 – Principais ângulos e comprimentos de ligações do composto **3**.

		continua	
	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Cd1–O31 ⁱⁱ	2,2498(12)	O11 ⁱⁱ –Cd1–O11 ⁱ	180
Cd1–O31 ⁱⁱⁱ	2,2498(12)	O31 ⁱⁱⁱ –Cd1–O21	89,94(5)
Cd1–O21	2,2546(11)	O31 ⁱⁱ –Cd1–O21	90,06(5)
Cd1–O21 ⁱ	2,2546(11)	O21–Cd1–O21 ⁱ	180
Cd1–O11	2,3256(13)	O31 ⁱⁱ –Cd1–O11	88,37(5)
Cd1–O11 ⁱ	2,3256(13)	O31 ⁱⁱⁱ –Cd1–O11	91,63(5)
P1–O11	1,4829(13)	O21–Cd1–O11 ⁱ	91,28(5)
P1–O12	1,5558(14)	O21–Cd1–O11	88,72(5)
P2–O21	1,4965(12)	O31 ⁱⁱ –Cd1–O31 ⁱⁱⁱ	180
P2–O22	1,5284(14)	O11–P1–O12	116,53(8)
P3–O31	1,4798(13)	O11–P1–C111	113,18(8)
P3–O32	1,5565(14)	O12–P1–C111	102,60(9)
P1 – C111	1,7950(2)	O12–P1–C11	106,47(8)
P1 – C11	1,7991(19)	C111–P1–C11	107,49(9)
P2 – C211	1,7998(17)	O21–P2–O22	117,81(7)
P2 – C21	1,8009 (18)	O21–P2–C211	109,51(8)
P3 – C311	1,7901 (19)	O22–P2–C211	106,59(8)

	conclusão		
	Comprimento (Å)	Ângulo (°)	
P3 – C24	1,7959(18)	O21–P2–C21	110,44(8)
		O22–P2–C21	107,33(8)
		C211–P2–C21	104,26(8)
		O31–P3–O32	115,98(8)
		O31–P3–C311	111,34(8)
		O32–P3–C311	105,59(8)
		O31–P3–C24	110,52(8)
		O32–P3–C24	107,02(8)
		C311–P3–C24	105,76(8)

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

O ligante bisfosfinato (Figura 27) parcialmente desprotonado, apresenta as fenilas terminais dos dois grupos fosfinatos (contendo os átomos P2 e P3) com uma configuração *syn*, uma em relação à outra. O ângulo de torção formado pelos átomos C21/P2/C211/C216 corresponde a um ângulo agudo de 81,72(20)°. O outro grupo fosfinato, diferencia-se do anterior pelo maior ângulo de torção de 120,12(19)° formado pelos átomos C24/P3/C311/C316.

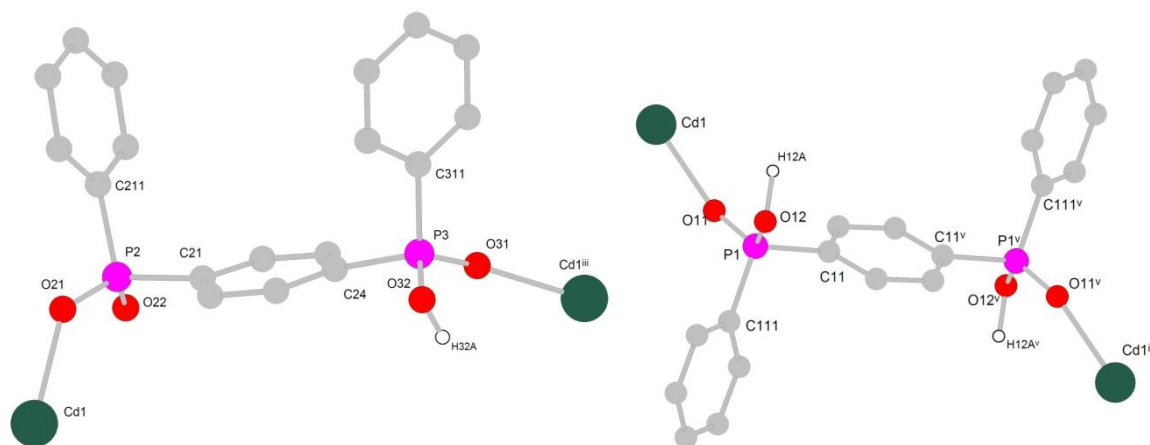


Figura 27 – Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto **3**. Operadores de simetria: ⁱⁱⁱ: -1+x, y, z; ^{iv}: x, 1+y, z; ^v: 1-x, 1-y, 1-z.

Dado o modo de coordenação bimonodentado de cada grupo fosfinato (PO₂), o comprimento das ligações P–O para os átomos de oxigênio ligados a P2

indicam a deslocalização da carga negativa entre os dois átomos de oxigênio. Com valores de 1,49(12) e 1,52(14) Å para P2–O21 e P2–O22, respectivamente. Para o átomo P3, correspondente a fração protonada do ligante, as ligações P–O demonstram a localização da carga negativa do átomo de oxigênio, e variam entre 1,4798(13) e 1,5565(14) Å para P3–O31 e P3–O32, respectivamente. Para o ligante hidrogeno bisfosfinato observa-se um ângulo de torção de 142(18)° em torno da ligação P1–C11, formado pelos átomos C11/P1/C111/C116. As duas fenilas terminais dos grupos hidrogeno fosfinatos (HPO₂) adotam uma configuração *anti*, uma em relação a outra, devido ao centro do anel benzênico estar localizado em cima de um centro de inversão. As distâncias P–O no ligante neutro, possuem valores idênticos ao do ácido parcialmente protonado (P3), com distâncias de 1,4829(13) e 1,5558(14) Å para P1–O11 e P1–O12, respectivamente. Estas ligações apresentam uma diferença significativa em seu comprimento, podendo-se distinguir entre a ligação dupla e simples, ou seja, P1=O11 e P1–O12.

Utilizando uma breve comparação, com os modos mais comuns de coordenação dos ligantes fosfinatos (pág. 18), pode-se concluir que o ácido usado neste trabalho coordena-se de forma incomum ao centro metálico de cádmio(II). Devido a presença de átomos envolvidos em ligações de hidrogênio de fortes a moderadas, o ácido contendo o átomo P1 coordena-se através de uma ligação dativa ao átomo metálico. Para o ligante parcialmente desprotonado a fração contendo o átomo P2 faz uma ligação coordenativa ao centro metálico através de seu átomo O21 enquanto a fração contendo o átomo P3 coordena-se através de uma ligação dativa ao centro metálico através de seu átomo de O31. A figura 28 expressa as formas de coordenação do ligante bisfenilfosfinato no composto **3**.



Figura 28 – Modos de coordenação do ligante bisfosfinato e ácido bisfosfínico no composto **3**.

O composto **3** é um polímero de coordenação bidimensional, sendo que a geração do composto polimérico se dá através de pontes dos ligantes P1, P2 e P3,

que unem os átomos de cádmio em uma topologia (4,4) (Figura 29). A formação do polímero, na direção cristalográfica [010], se dá através de pontes simples entre os átomos de Cd e os átomos de oxigênio O11 do ligante P1; estes ligantes bisfosfinato coordenam-se de forma bimonodentada conforme figura 30. Nesta direção, há formação de moderadas ligações de hidrogênio, geradas através dos átomos O12–H12A e O32^{vi}–H32A^{vi} oriundos do ligante neutro que interagem, em ambos os casos, com o átomo de oxigênio O22ⁱ. A tabela 11 traz os dados de comprimento e ângulos das ligações de hidrogênio para o composto **3**.

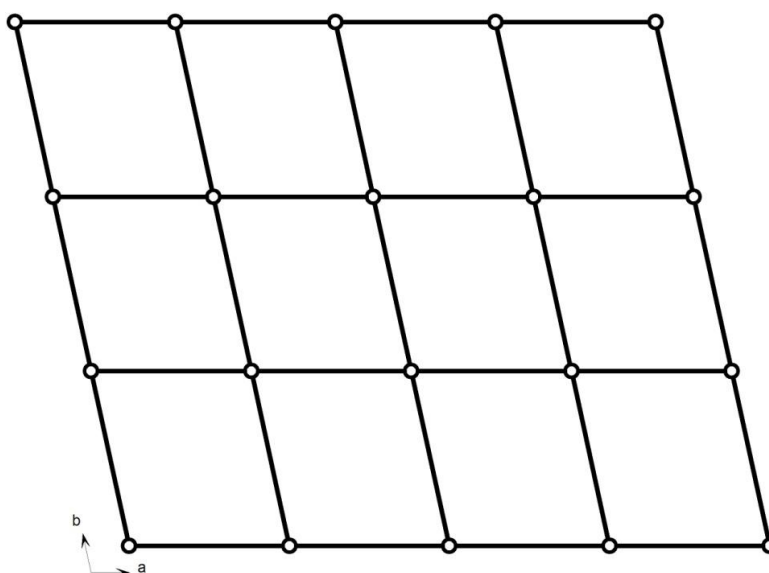


Figura 29 – Representação da topologia (4,4) do composto **3**.

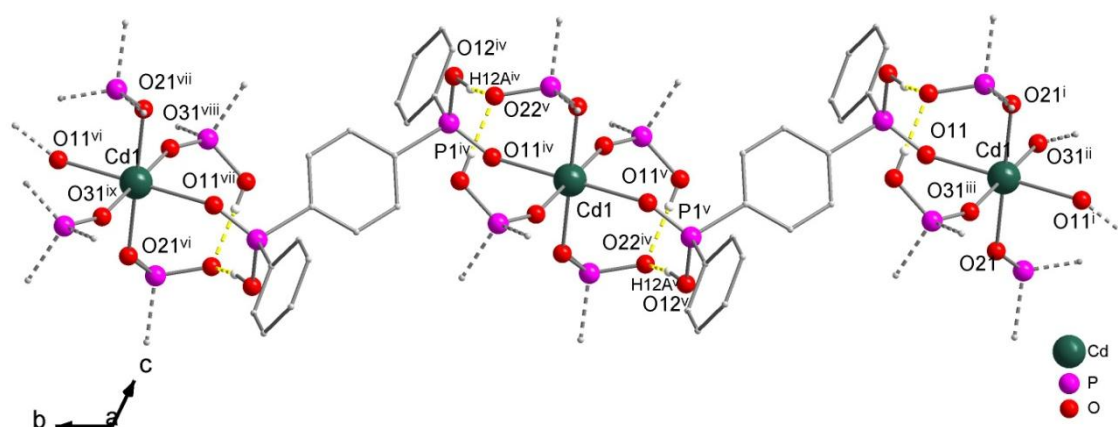


Figura 30 – Representação do crescimento do polímero na direção do eixo cristalográfico *b*. Operadores de simetria ⁱ: $-x+1, -y, -z+1$; ⁱⁱ: $2-x, -y, 1-z$; ⁱⁱⁱ: $-1+x, y, z$; ^{iv}: $x, 1+y, z$; ^v: $1-x, 1-y, 1-z$; ^{vi}: $x, 2+x, z$; ^{vii}: $1-x, 1-y, 1-z$; ^{viii}: $2-x, 2-y, 1-z$; ^{ix}: $x-1, 2+y, z$.

Tabela 11 – Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **3** (Å,°).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O32 ^{vi} –H32A ^{vi} ...O22 ⁱ	0,819(13)	1,758(12)	2,575(16)	174,94(4)
O12–H12A...O22 ⁱ	1,133(14)	1,413(4)	2,5370(19)	170,42(4)

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

Com relação à direção cristalográfica [100], os ligantes bisfosfínicos coordenam-se em pontes duplas entre os centros metálicos de Cd, através dos átomos de oxigênio O31 e O21 dos ligantes P3 e P2, respectivamente (Figura 31). Nesta direção, as fenilas centrais apresentam uma linearidade entre as pontes duplas, a proximidade dos anéis centrais é equivalente a 3,64 Å o que proporciona uma forte interação π - π entre os átomos de carbono dos anéis benzênicos.³⁵

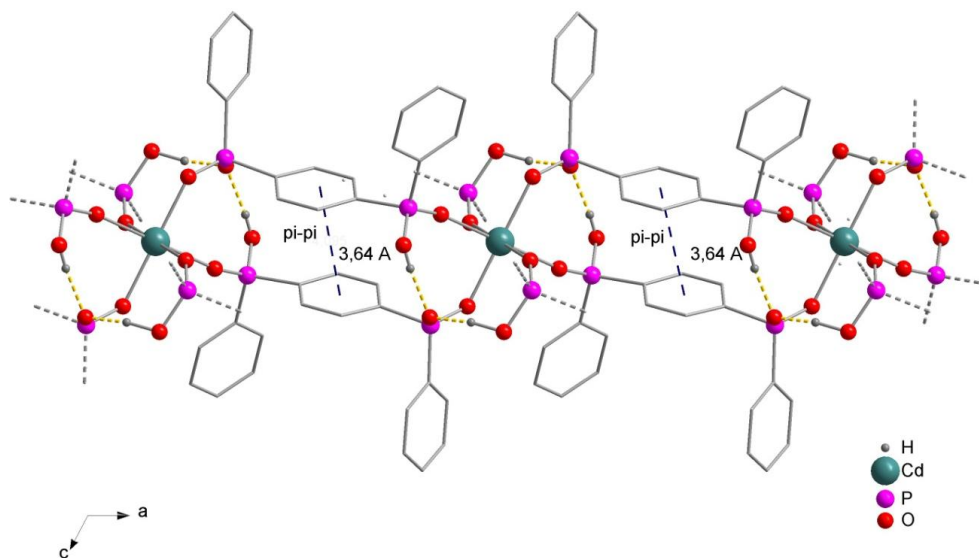


Figura 31 – Representação do crescimento do polímero na direção do eixo cristalográfico a.

4.2.2 Discussão da espectroscopia de infravermelho

A análise de espectroscopia na região do infravermelho, foi a primeira técnica a ser empregada para caracterização dos compostos **1**, **2** e **3**. Os espectros de

infravermelho foram registrados com comprimento de onda na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção observadas, as quais são características dos compostos fenilfosfínicos.^{36,37}

4.2.2.1 Discussão da espectroscopia de infravermelho para o composto 1

Conforme estudo vibracional realizado através do programa Gaussian³⁸ as principais bandas referentes ao composto 1 calculadas pelo programa estão expressas na tabela 12 (pág. 68).

O composto 1 (Figura 32) ácido benzeno, 1,4-bisfenilfosfínico apresenta a maior concentração de bandas características dos ácidos fenilfosfínicos na região de absorção de 1250–800 cm^{-1} . Nesta região observam-se as bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação (O–P–O). Também nesta região do espectro é a notável a presença dos estiramentos e deformações P–OH.

Para a região de absorção 1500 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} são notáveis as bandas de média a forte intensidades relativas às vibrações características de estiramentos (C–H) e deformações (C–C–H) de anéis aromáticos.

Para a região de maior frequência observam-se em torno de 3100-2900 cm^{-1} uma série de bandas originadas por vibrações de estiramento (C–H) de anéis aromáticos.

Para grupos fenilas observa-se, em menor frequência (região de absorção 900-700 cm^{-1}) uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, nesta região observam-se, também, vibrações características para deformações de anéis fora do plano. A multiplicidade de bandas nesta região é devido a presença de dois anéis benzênicos monossustituídos e anel *para*-substituído.

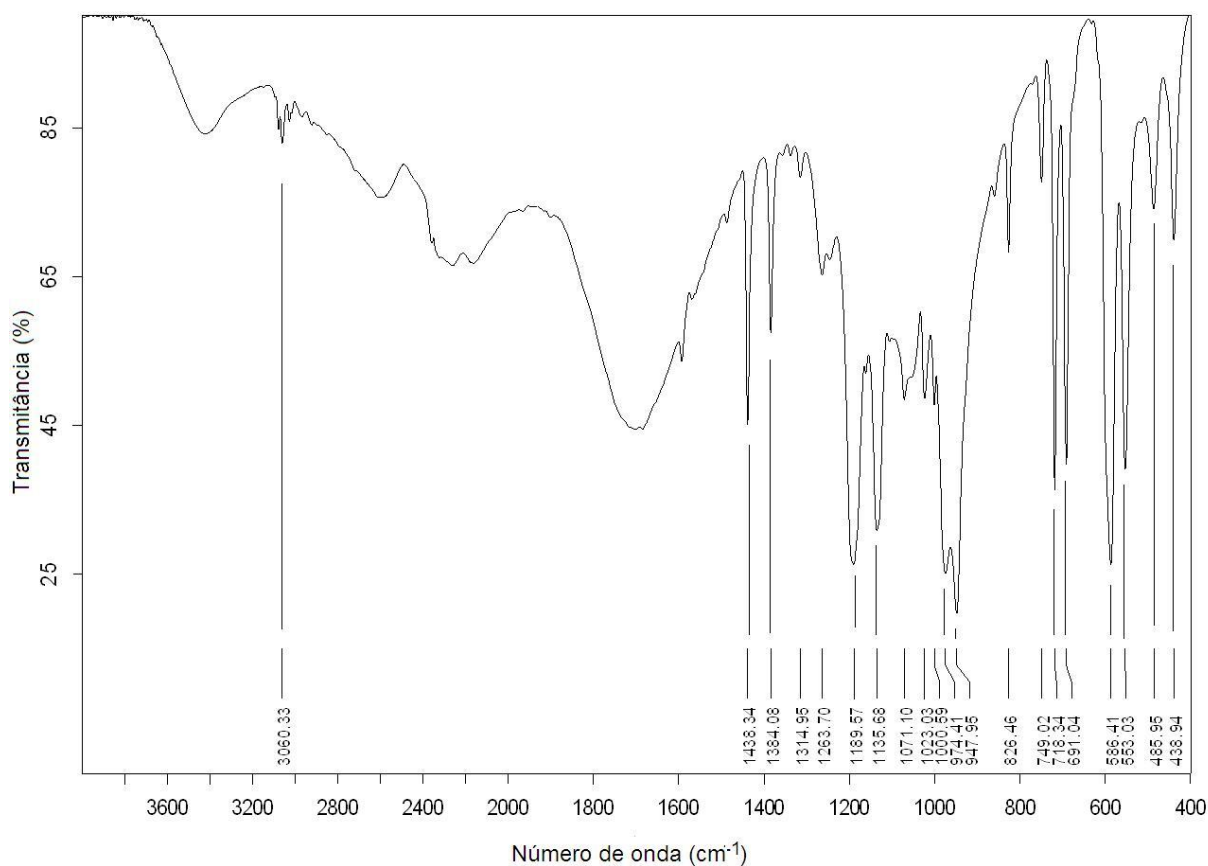


Figura 32 – Espectro de infravermelho para o composto **1**.

4.2.2.2 Discussão da espectroscopia de infravermelho para o composto **2**

Para o composto **2**, (Figura 33) as bandas de maior intensidade se encontram na mesma região de absorção do composto **1**, o diferencial para este espectro é a presença de fortes ligações O–H que provocam o alargamento de bandas o que muitas vezes pode acarretar em sobreposição de algumas delas.

Na região de absorção entre 3200 a 2800 cm^{-1} também se observa uma banda de estiramento da ligação N–H devido a presença do cátion amônio.

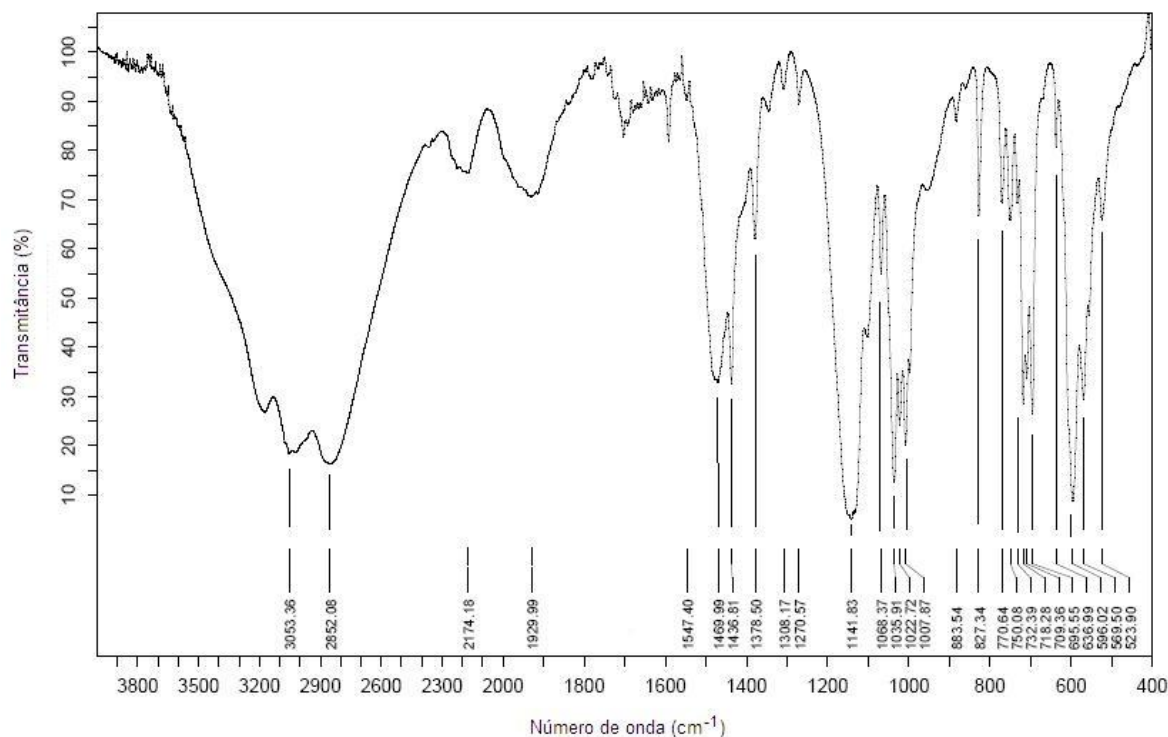


Figura 33 – Espectro de infravermelho para o composto **2**.

4.2.2.3 Discussão da espectroscopia de infravermelho para o composto **3**

O espectro de absorção do composto **3**, (Figura 34) apresenta uma intensidade de transmitância relativamente pequena quando comparada as transmitâncias dos compostos **1** e **2**. Este fato se deve a pequena quantidade de cristais disponíveis para a preparação da pastilha de KBr.

Quanto à comparação com o composto **1**, observa-se um pequeno deslocamento das bandas (ν_s O–P–O, ν_{as} O–P–O) decorrente da coordenação com o átomo de Cd. Devido à presença do ligante neutro, hidrogeno bisfosfinato na estrutura a banda relativa a ligação P–O–M que sinaliza a coordenação do ligante ao centro metálico não foi observada. A tabela 12 resume as principais frequências no infravermelho observadas para os compostos **1**, **2**, e **3**.

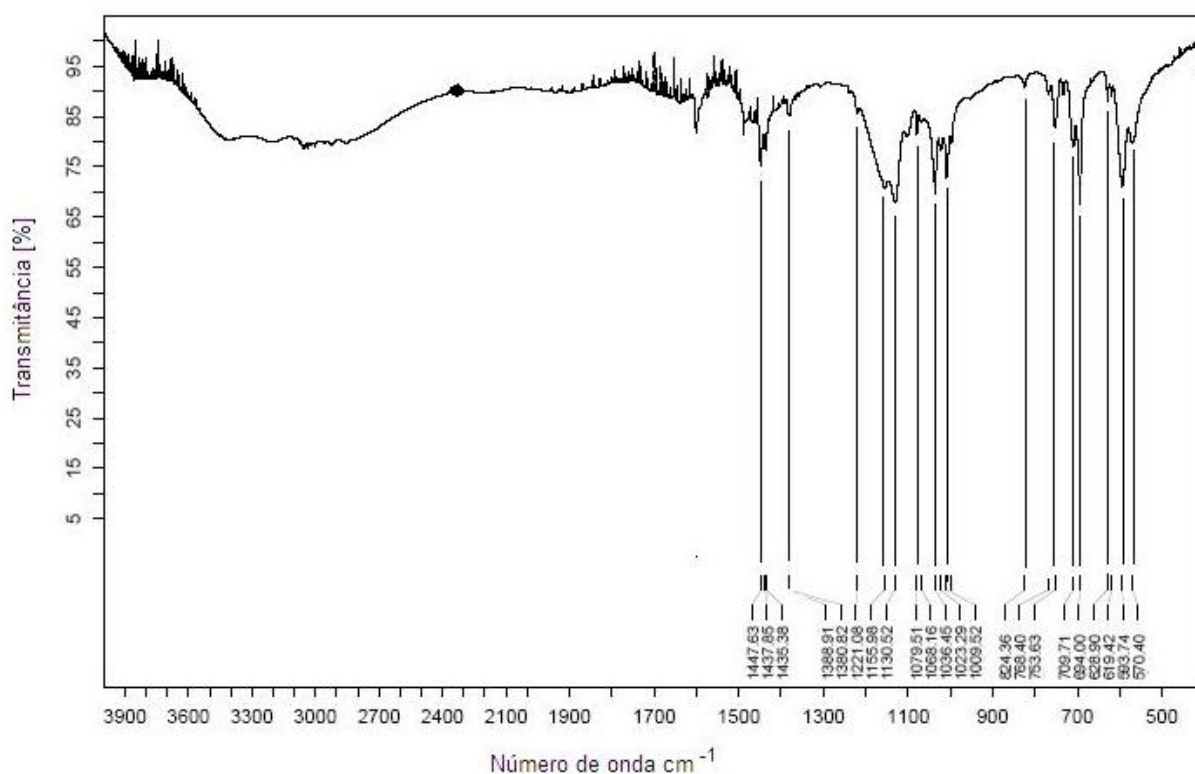


Figura 34 – Espectro de infravermelho para o composto **3** (cristais em forma de placas).

Tabela 12 – Frequências de infravermelho selecionadas para os compostos **1**, **2**, e **3**.

Atribuição	1 (cm ⁻¹)	2 (cm ⁻¹)	3 (cm ⁻¹)	Frequências calculadas para 1 (cm ⁻¹)
ν_s O–P–O	1135,6 F	1141,8 F	1130,5 F	1111,36 F
ν_{as} O–P–O	1189,5 F	-	1155,9 F	1222,29 F
δ P–OH	1000,5 M	1007,8 F	1009,5 F	998,38 M
ν P–OH	826,4 M	827,3 M	824,3 M	821,51 F
ν_s P–Ph	553,0 F	569,6 F	570,4 F	547,40 F
ν_{as} P–Ph	586,4 F	596,0 F	593,7 F	558,43
ν C–H	3060,3	2852,0 F	-	3103,85
δ_{out} C(Ph)–H	691,0 F	695,5 F	694,0 F	697,42
	749,0 F	750,0 M	753,0 M	740,65
ν C(Ph)–H	1438,3 F	1436,8 F	1437,8 F	1434,65
ν (N–H)	-	3053,3 F	-	-
δ (N–H)	-	1469,9 F	-	-

M= banda de média intensidade, F= banda de forte intensidade

4.2.3 Discussão do termograma de Análise Termogravimétrica (TGA) para o composto 1.

A análise termogravimétrica se dá através do cálculo da contribuição de cada componente na massa molecular dos compostos, assim é sugerido um processo de decomposição que leva em conta a massa perdida com o aumento da temperatura. Estes cálculos levam a hipóteses coerentes sobre os processos de decomposição.

A análise termogravimétrica do composto 1, (Figura 35) apresentou uma perda de massa de 52,99%, que foi associada a perda de grupamentos orgânicos oriunda de um rearranjo na estrutura do composto. A segunda e última perda de massa registrada em torno de 19% pode ser atribuída à eliminação de um grupamento fenílico, restando um análogo de ácido fosfórico (possivelmente ácido (orto)fosfórico- H_3PO_4) como produto de decomposição térmica. Para esta hipótese os valores teóricos e observados respectivamente são: 28,1% e 27,52%.

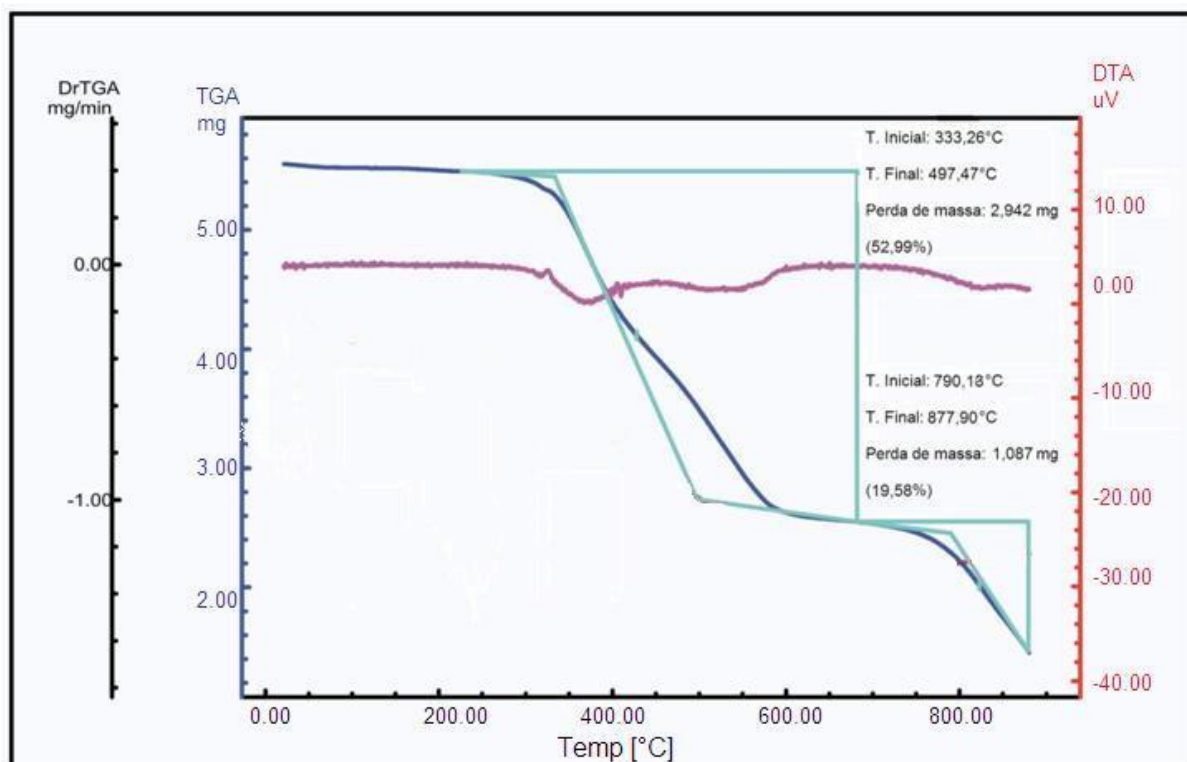


Figura 35 – Termograma de decomposição para o composto 1.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações finais, abaixo relacionadas, estão em acordo com os objetivos traçados e com os resultados alcançados. São elas:

I – A estrutura do ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico foi elucidada com sucesso, graças a esforços no aprimoramento da técnica de obtenção do mesmo, já descrita na literatura. Os baixos rendimentos obtidos nas repetições da técnica podem ser atribuídos a desgastante rota de síntese, porém no futuro o grupo de pesquisa estudará formas de solucionar este problema;

II – O ácido benzeno-1,4-bisfenilfosfínico apresentou grande capacidade de formar ligações de hidrogênio em meio alcoólico, o que o torna um grande candidato a precursor de polímeros de alta dimensionalidade;

III – Sob condições solvotérmicas o ligante bisfosfínico reage bem devido à sua alta estabilidade, o que possibilita a obtenção de novos polímeros, com características relevantes, quando colocado frente a muitos sais metálicos;

IV – Um estudo cristalográfico completo foi relatado para os três compostos em questão.

V – Com este trabalho deu-se início em nosso grupo de pesquisa um amplo e complexo estudo sobre ligantes bisfosfínicos rígidos, onde serão concentradas buscas por polímeros de alta dimensionalidade, e por novos materiais inorgânicos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Habib, H; Hoffmann, A; Hoppe, H; Janiak, *Dalton Trans.* 1742-1751, **2009**.
2. Perrin, C.L.; Nielson, J.B. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 48, 511-544, **1997**.
3. Columinas, C.; Teixidó, J.; Cemelí, J.; Luque, F.J.; Orozco, M. *J. Phys. Chem. B.* 102, 2269-2276, **1998**.
4. Cardoso, M. R. S. *Tese de Doutorado UFSM*, **2007**.
5. Block, B. P.; *Inorg. Macro. Rev.*,1, 115-125, **1970**.
6. Wen, L; Wang, F; Feng, J; Lv, K; Wang, C; Li, D; *Cryst. Growth Des.*, **2009**.
7. Herring, L., D.; *United States Patent*, 3, 341-576, **1967**.
8. Ouellette, W.; Wang, G.; Liu, H.; Yee, G., T.; O'Connor, C., J.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.*, 48, 953 – 963, **2009**.
9. Costantino, F.; Ienco, A.; Midollini S., *Cryst. Growth Des.*, 10, 7-10, **2010**.
10. Braga, D.; Grepioni, F.; Desiraju, G. R.; *Chem. Rev.* 48, 1375-1405, **1998**.
11. Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; *Chem. Rev.* 101, 1629-1658, **2001**.
12. Desiraju, G. R. *Nature*, 412, 397-400, **2001**.
13. Lehn, J.M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* VCH, Weinheim, **1995**.
14. Neilson RH.; Wisian-Neilson; *Chem. Rev*, 88, 541, **1988**.
15. Allcock HR.; *Macro.. Symp.*, 144, 33, **1999**.
16. Gleria M.; De Jaeger R.; *J. Inorg. Organom. Polym.*, 11,1, **2001**.
17. Vioux, A; Bideau, J. L.; Mutin, P. H.; Leclercq, D.; *Top. Curr. Chem.* 232, 145-174, **2004**.
18. Liu, Y.; He, R.; Wang, F.; Lu, C.; Meng, Q. *Inorg. Chem. Comm.* 13, 1375-1379, **2010**.
19. Cai, L., *et. al*; *Inorg. Chim. Acta* 263, 231-245, **1997**.
20. Da Silva, R. M. S.; *Tese de Doutorado, UFSM*, **2010**.
21. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding; Oxford University Press: Inc*,12, **1997**.
22. Schneider, H. J.; Yatsimirsky, A. K.; *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. England, John Wiley & Sons, LTD, **2000**.

23. Desiraju, G.; Steiner, T., *"The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology"*, Oxford University Press, **2001**.
24. Batten, S. R.; Robson, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 37, 1460–1494, **1998**.
25. Zaworotko, M. J.; *Chem. Commun.*, 1–9, **2001**.
26. Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, **2002**
27. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *"Purification of Laboratory Chemicals"*, Ed. 3^a, Pergamon Press, **1988**.
28. Gilman, H.; Haubein, H., A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1515, **1944**.
29. Seidel, V. W.; Issleib K.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 325, 113-118, **1963**.
30. BRUKER AXS Inc., SAINT V7.34A, *Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction, Madison Wisconsin*, 5371-5373, **2005**.
31. Sheldrick, G. M.; SADABS, *Program for Empirical Absorption correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Germany, **1996**.
32. Sheldrick, G. M.; SHELXS97, *Program of Crystal Structure Refinement-Release 97-2*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
33. Brandenburg, K., *Diamond*. Release 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
34. Hahn, T.; *International Tables of Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
35. Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D., *J. Phys. Chem. A.*, 110, 10656 – 10568, **2006**.
36. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V. 1 e V. 2, 5^a Ed, Oxford University Press, Oxford, **1984**
37. Colthup, N. B.; Daly, L. H. e Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a Ed, Academic Press, San Diego, **1990**.
38. Gaussian 09 revision A02, Inc., Wallingford CT, **2009**.

APÊNDICE A

Dados de refinamento para o composto **1**.

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **1**. O parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) corresponde a um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado

	x	y	z	U(eq)
P(1)	814(1)	8716(1)	2259(1)	28(1)
P(2)	4210(1)	2850(1)	1409(1)	33(1)
O(12)	518(1)	9997(2)	2917(1)	36(1)
O(11)	739(1)	6368(2)	2334(1)	38(1)
C(1)	1782(1)	9124(2)	2545(1)	30(1)
C(2)	2053(1)	11114(3)	2703(1)	44(1)
C(6)	2269(1)	7520(3)	2633(2)	50(1)
C(4)	3279(1)	9874(4)	3040(2)	54(1)
C(3)	2803(1)	11473(3)	2951(2)	53(1)
C(5)	3020(1)	7909(4)	2876(2)	62(1)
C(7)	356(1)	9431(2)	984(1)	28(1)
C(12)	81(1)	11405(2)	754(1)	35(1)
C(8)	275(1)	8032(2)	221(1)	35(1)
C(10)	4650(1)	4095(2)	621(1)	31(1)
C(11)	4678(1)	6203(3)	544(2)	47(1)
C(9)	4977(1)	2922(3)	73(2)	51(1)
C(13)	3246(1)	2583(3)	763(1)	35(1)
C(14)	2766(1)	4225(3)	635(2)	51(1)
C(17)	2213(1)	427(4)	-74(2)	67(1)
C(16)	1749(1)	2054(4)	-186(2)	68(1)
C(18)	2964(1)	677(3)	399(2)	52(1)
C(15)	2017(1)	3951(4)	158(2)	66(1)
O(22)	4548(1)	790(2)	1701(1)	45(1)
O(21)	4237(1)	4367(2)	2253(1)	45(1)

Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto 1. O fator exponencial de deslocamento termal anisotrópico (U^{ij}) é dado pela expressão: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	21(1)	33(1)	30(1)	1(1)	7(1)	1(1)
P(2)	22(1)	36(1)	36(1)	1(1)	4(1)	0(1)
O(12)	28(1)	48(1)	33(1)	-1(1)	10(1)	6(1)
O(11)	29(1)	36(1)	49(1)	5(1)	11(1)	-1(1)
C(1)	23(1)	37(1)	29(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(2)	33(1)	41(1)	55(1)	0(1)	13(1)	-2(1)
C(6)	30(1)	44(1)	72(1)	-4(1)	14(1)	3(1)
C(4)	24(1)	81(2)	55(1)	4(1)	9(1)	-9(1)
C(3)	37(1)	58(1)	61(1)	-2(1)	13(1)	-17(1)
C(5)	27(1)	68(1)	89(2)	2(1)	16(1)	10(1)
C(7)	20(1)	33(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(12)	40(1)	33(1)	31(1)	-6(1)	9(1)	3(1)
C(8)	35(1)	30(1)	37(1)	-1(1)	9(1)	7(1)
C(10)	23(1)	29(1)	38(1)	-3(1)	6(1)	1(1)
C(11)	55(1)	30(1)	67(1)	-7(1)	36(1)	5(1)
C(9)	68(1)	23(1)	75(1)	-3(1)	42(1)	1(1)
C(13)	24(1)	43(1)	34(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(14)	33(1)	52(1)	62(1)	3(1)	9(1)	4(1)
C(17)	48(1)	70(2)	69(2)	-1(1)	-1(1)	-27(1)
C(16)	29(1)	103(2)	62(1)	14(1)	2(1)	-14(1)
C(18)	40(1)	46(1)	57(1)	0(1)	1(1)	-7(1)
C(15)	31(1)	86(2)	73(2)	14(1)	7(1)	14(1)
O(22)	33(1)	42(1)	51(1)	11(1)	4(1)	6(1)
O(21)	31(1)	58(1)	44(1)	-13(1)	10(1)	-7(1)

Dados de refinamento para o composto **2**.

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **2**. O parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) corresponde a um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	10529(1)	9113(1)	1966(1)	13(1)
P(2)	5562(1)	6385(1)	2429(1)	15(1)
P(3)	1052(1)	3820(1)	1273(1)	13(1)
P(4)	5309(1)	697(1)	1778(1)	13(1)
O(11)	10302(1)	9603(1)	1171(1)	16(1)
O(1)	5956(1)	2269(1)	74(1)	21(1)
O(32)	1640(1)	4351(1)	587(1)	17(1)
O(42)	4816(1)	-476(1)	1438(1)	17(1)
N(1)	8863(1)	1089(1)	675(1)	16(1)
N(3)	4105(1)	3845(1)	201(1)	18(1)
N(2)	1822(1)	6448(1)	348(1)	19(1)
O(12)	11549(1)	8321(1)	1844(1)	17(1)
O(22)	5138(1)	5733(1)	1440(1)	24(1)
O(41)	6393(1)	1012(1)	1266(1)	18(1)
O(31)	-192(1)	3209(1)	984(1)	18(1)
C(114)	11462(2)	11894(1)	4704(1)	24(1)
C(115)	11388(2)	10830(2)	4731(1)	26(1)
C(116)	11087(2)	9990(1)	3909(1)	22(1)
C(111)	10862(1)	10202(1)	3050(1)	15(1)
C(14)	9130(1)	8373(1)	2131(1)	14(1)
C(15)	7963(2)	8631(1)	1864(1)	18(1)
C(16)	6899(2)	8031(1)	1970(1)	19(1)
C(11)	6978(1)	7160(1)	2343(1)	14(1)
C(211)	5995(2)	5498(1)	3104(1)	19(1)
C(216)	5994(2)	5831(2)	4085(1)	29(1)
C(215)	6407(2)	5133(2)	4587(2)	41(1)
C(214)	6789(2)	4120(2)	4096(2)	42(1)
O(21)	4647(1)	7151(1)	2996(1)	21(1)
C(212)	6405(2)	4477(1)	2629(2)	28(1)
C(213)	6797(2)	3792(2)	3124(2)	38(1)
C(12)	8135(2)	6898(1)	2598(1)	21(1)
C(13)	9205(2)	7497(1)	2496(1)	22(1)
C(112)	10939(2)	11278(1)	3033(1)	21(1)
C(113)	11240(2)	12118(1)	3855(1)	25(1)
C(314)	866(2)	6273(2)	4227(1)	25(1)

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **2**. O parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) corresponde a um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado.

	x	y	z	U(eq)
C(313)	-45(2)	5433(2)	3923(1)	24(1)
C(312)	-3(2)	4706(1)	3021(1)	19(1)
C(311)	934(1)	4819(1)	2412(1)	14(1)
C(21)	2158(1)	2897(1)	1488(1)	13(1)
C(22)	2999(2)	3210(1)	2267(1)	16(1)
C(23)	3921(2)	2541(1)	2373(1)	16(1)
C(24)	4039(1)	1535(1)	1702(1)	14(1)
C(411)	5737(2)	996(1)	3026(1)	15(1)
C(412)	6990(2)	1089(1)	3305(1)	19(1)
C(413)	7339(2)	1181(1)	4238(1)	25(1)
C(414)	6434(2)	1205(1)	4902(1)	27(1)
C(415)	5190(2)	1149(1)	4640(1)	25(1)
C(416)	4837(2)	1034(1)	3703(1)	19(1)
C(25)	3192(2)	1210(1)	924(1)	15(1)
C(26)	2268(1)	1881(1)	822(1)	15(1)
C(316)	1836(2)	5674(1)	2721(1)	18(1)
C(315)	1807(2)	6389(1)	3628(1)	23(1)
O(1W)	3708(1)	8644(1)	2589(1)	21(1)

Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **2**. O fator exponencial de deslocamento termal anisotrópico (U^{ij}) é dado pela expressão: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
P(1)	11(1)	13(1)	15(1)	5(1)	1(1)	0(1)
P(2)	13(1)	16(1)	16(1)	7(1)	0(1)	-2(1)
P(3)	12(1)	11(1)	16(1)	5(1)	-2(1)	1(1)
P(4)	12(1)	13(1)	14(1)	5(1)	0(1)	2(1)
O(11)	17(1)	16(1)	16(1)	8(1)	2(1)	0(1)
O(1)	25(1)	18(1)	19(1)	6(1)	0(1)	1(1)
O(32)	20(1)	16(1)	18(1)	8(1)	1(1)	3(1)
O(42)	19(1)	14(1)	19(1)	4(1)	-2(1)	2(1)
N(1)	14(1)	16(1)	18(1)	6(1)	2(1)	1(1)
N(3)	18(1)	17(1)	19(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
N(2)	19(1)	16(1)	21(1)	6(1)	-2(1)	2(1)
O(12)	12(1)	16(1)	22(1)	5(1)	1(1)	2(1)
O(22)	27(1)	25(1)	18(1)	6(1)	-2(1)	-11(1)
O(41)	14(1)	23(1)	20(1)	10(1)	2(1)	3(1)
O(31)	13(1)	16(1)	23(1)	6(1)	-4(1)	-1(1)
C(114)	23(1)	24(1)	21(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(115)	31(1)	29(1)	16(1)	6(1)	-3(1)	2(1)
C(116)	28(1)	18(1)	21(1)	7(1)	-2(1)	2(1)
C(111)	11(1)	17(1)	16(1)	5(1)	2(1)	0(1)
C(14)	13(1)	14(1)	15(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(15)	18(1)	14(1)	24(1)	10(1)	2(1)	1(1)
C(16)	14(1)	19(1)	28(1)	11(1)	1(1)	2(1)
C(11)	14(1)	14(1)	15(1)	5(1)	1(1)	0(1)
C(211)	13(1)	21(1)	28(1)	14(1)	-1(1)	-4(1)
C(216)	23(1)	41(1)	30(1)	20(1)	1(1)	-2(1)
C(215)	28(1)	67(2)	41(1)	38(1)	-4(1)	-9(1)
C(214)	22(1)	46(1)	74(2)	46(1)	-7(1)	-5(1)
O(21)	16(1)	23(1)	27(1)	12(1)	6(1)	4(1)
C(212)	20(1)	21(1)	47(1)	15(1)	-3(1)	-3(1)
C(213)	21(1)	28(1)	72(2)	28(1)	-6(1)	-4(1)
C(12)	18(1)	21(1)	31(1)	17(1)	-1(1)	0(1)
C(13)	14(1)	24(1)	33(1)	18(1)	-3(1)	1(1)
C(112)	26(1)	17(1)	20(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
C(113)	34(1)	16(1)	24(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(314)	26(1)	28(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	8(1)
C(313)	19(1)	32(1)	21(1)	9(1)	5(1)	6(1)
C(312)	15(1)	20(1)	24(1)	8(1)	0(1)	2(1)
C(311)	13(1)	12(1)	17(1)	5(1)	-1(1)	4(1)

Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **2**. O fator exponencial de deslocamento termial anisotrópico (U^{ij}) é dado pela expressão: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(313)	19(1)	32(1)	21(1)	9(1)	5(1)	6(1)
C(312)	15(1)	20(1)	24(1)	8(1)	0(1)	2(1)
C(311)	13(1)	12(1)	17(1)	5(1)	-1(1)	4(1)
C(21)	11(1)	12(1)	15(1)	6(1)	2(1)	1(1)
C(22)	17(1)	14(1)	17(1)	2(1)	0(1)	2(1)
C(23)	15(1)	16(1)	17(1)	5(1)	-2(1)	2(1)
C(24)	11(1)	14(1)	17(1)	7(1)	2(1)	1(1)
C(411)	19(1)	11(1)	16(1)	5(1)	0(1)	2(1)
C(412)	20(1)	16(1)	21(1)	6(1)	-3(1)	0(1)
C(413)	29(1)	19(1)	26(1)	7(1)	-12(1)	-1(1)
C(414)	44(1)	19(1)	19(1)	6(1)	-10(1)	-1(1)
C(415)	38(1)	18(1)	19(1)	6(1)	5(1)	1(1)
C(416)	22(1)	17(1)	19(1)	7(1)	0(1)	2(1)
C(25)	16(1)	14(1)	15(1)	4(1)	0(1)	1(1)
C(26)	14(1)	15(1)	15(1)	4(1)	-2(1)	1(1)
C(316)	16(1)	15(1)	21(1)	5(1)	0(1)	1(1)
C(315)	22(1)	19(1)	24(1)	2(1)	-4(1)	2(1)
O(1W)	16(1)	23(1)	24(1)	9(1)	-1(1)	-1(1)
C(3)	18(1)	21(1)	31(1)	17(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	14(1)	24(1)	33(1)	18(1)	-3(1)	0(1)
C(12)	26(1)	17(1)	20(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
C(13)	34(1)	16(1)	24(1)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(34)	26(1)	28(1)	18(1)	0(1)	-2(1)	8(1)
C(33)	19(1)	32(1)	21(1)	9(1)	5(1)	6(1)
C(32)	15(1)	20(1)	24(1)	8(1)	0(1)	2(1)

Coordenadas para os átomos de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **2**.

	x	y	z	U(eq)
H(1D)	8083	1056	837	27(5)
H(1C)	8902	855	54	28(6)
H(1A)	9169	1763	880	37(6)
H(1B)	9297	682	930	30(6)
H(3D)	3296	3848	269	36(6)
H(3A)	4474	4383	650	36(6)
H(3B)	4370	3228	240	27(6)
H(3C)	4281	3923	-357	36(6)
H(2C)	1663	6953	872	39(6)
H(2B)	1261	6435	-96	56(8)
H(2A)	2564	6589	159	31(6)
H(2D)	1800	5814	457	38(6)
H(114)	11664	12468	5266	29
H(115)	11544	10675	5312	31
H(116)	11035	9264	3934	27
H(15)	7897	9220	1609	22
H(16)	6111	8214	1788	23
H(216)	5719	6522	4416	35
H(215)	6423	5356	5260	49
H(214)	7049	3646	4438	50
H(212)	6414	4252	1956	34
H(213)	7069	3100	2794	45
H(12)	8200	6303	2845	26
H(13)	9992	7309	2675	26
H(112)	10783	11437	2454	25
H(113)	11294	12846	3834	31
H(314)	845	6767	4845	30
H(313)	-694	5357	4331	29
H(312)	-618	4126	2818	23
H(22)	2937	3892	2729	20
H(23)	4478	2768	2909	19
H(412)	7609	1089	2854	23
H(413)	8194	1227	4421	30
H(414)	6671	1260	5538	33
H(415)	4574	1190	5100	30
H(416)	3981	981	3523	23
H(25)	3252	527	465	18
H(26)	1701	1648	292	18
H(316)	2472	5765	2309	21
H(315)	2432	6959	3839	27

Coordenadas para os átomos de hidrogênio ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para o composto **2**.

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	5700(20)	1720(20)	-387(18)	45(7)
H(11B)	6100(30)	1960(20)	540(20)	64(9)
H(1WA)	2820(30)	8510(20)	2310(19)	64(8)
H(1WB)	4110(20)	8930(20)	2204(17)	45(7)
H(1WC)	4190(30)	7880(20)	2720(20)	78(9)

Dados de refinamento para o composto **3**.

Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **3**. O fator exponencial de deslocamento termal anisotrópico (U^{ij}) é dado pela expressão: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	x	y	z	U(eq)
Cd(1)	5000	0	5000	23(1)
P(1)	6661(1)	3370(1)	6467(1)	32(1)
P(2)	5754(1)	-1525(1)	2489(1)	28(1)
P(3)	11827(1)	1298(1)	3984(1)	28(1)
O(12)	6480(2)	3786(1)	7719(1)	41(1)
O(31)	12873(1)	488(1)	4184(1)	36(1)
O(11)	6160(2)	2006(1)	5568(1)	39(1)
O(21)	4969(1)	-645(1)	3050(1)	32(1)
O(32)	12252(2)	2644(1)	5107(1)	38(1)
O(22)	5892(1)	-2723(1)	2718(1)	33(1)
C(21)	7512(2)	-701(2)	3052(2)	28(1)
C(22)	7908(2)	604(2)	3711(2)	35(1)
C(23)	9229(2)	1223(2)	4037(2)	36(1)
C(24)	10170(2)	545(2)	3716(2)	28(1)
C(25)	9795(2)	-767(2)	3109(2)	38(1)
C(26)	8481(2)	-1377(2)	2778(2)	41(1)
C(13)	4787(2)	3702(2)	4330(2)	38(1)
C(12)	5963(2)	5605(2)	6306(2)	40(1)
C(11)	5746(2)	4295(2)	5638(2)	32(1)
C(111)	8521(2)	3925(2)	7101(2)	38(1)
C(116)	9473(2)	4005(2)	8306(2)	50(1)
C(115)	10908(3)	4407(2)	8785(3)	64(1)
C(112)	9036(3)	4244(2)	6382(2)	52(1)
C(113)	10466(3)	4631(3)	6848(3)	69(1)
C(311)	11450(2)	1544(2)	2563(2)	33(1)
C(316)	12121(3)	995(2)	1824(2)	47(1)
C(315)	11833(3)	1181(3)	720(2)	64(1)
C(314)	10875(3)	1888(3)	351(2)	67(1)
C(313)	10189(3)	2430(3)	1070(2)	63(1)
C(312)	10479(3)	2261(2)	2173(2)	49(1)
C(114)	11399(3)	4717(3)	8064(3)	71(1)
C(211)	4930(2)	-2034(2)	757(2)	34(1)
C(212)	4124(3)	-1315(3)	210(2)	61(1)
C(216)	5152(3)	-3123(2)	-48(2)	54(1)
C(213)	3556(4)	-1656(3)	-1115(2)	81(1)
C(214)	3795(3)	-2716(3)	-1885(2)	75(1)
C(215)	4584(3)	-3447(3)	-1370(2)	71(1)

Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **3**. O parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) corresponde a um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cd(1)	21(1)	25(1)	27(1)	12(1)	13(1)	7(1)
P(1)	31(1)	27(1)	36(1)	12(1)	16(1)	3(1)
P(2)	23(1)	35(1)	26(1)	12(1)	13(1)	5(1)
P(3)	21(1)	33(1)	32(1)	16(1)	12(1)	7(1)
O(12)	42(1)	43(1)	38(1)	15(1)	20(1)	1(1)
O(31)	24(1)	45(1)	45(1)	24(1)	16(1)	14(1)
O(11)	43(1)	27(1)	45(1)	13(1)	20(1)	2(1)
O(21)	28(1)	42(1)	30(1)	15(1)	17(1)	10(1)
O(32)	34(1)	36(1)	36(1)	13(1)	11(1)	6(1)
O(22)	31(1)	36(1)	35(1)	16(1)	16(1)	5(1)
C(21)	23(1)	36(1)	27(1)	14(1)	13(1)	6(1)
C(22)	28(1)	37(1)	43(1)	14(1)	22(1)	10(1)
C(23)	31(1)	31(1)	44(1)	11(1)	20(1)	7(1)
C(24)	22(1)	35(1)	29(1)	16(1)	12(1)	7(1)
C(25)	31(1)	35(1)	54(1)	17(1)	27(1)	12(1)
C(26)	36(1)	30(1)	58(1)	12(1)	27(1)	6(1)
C(13)	41(1)	27(1)	38(1)	8(1)	16(1)	3(1)
C(12)	41(1)	30(1)	35(1)	8(1)	10(1)	4(1)
C(11)	32(1)	29(1)	37(1)	14(1)	17(1)	3(1)
C(111)	33(1)	30(1)	47(1)	13(1)	19(1)	6(1)
C(116)	41(1)	47(1)	58(1)	23(1)	18(1)	13(1)
C(115)	37(1)	56(1)	74(2)	18(1)	11(1)	13(1)
C(112)	45(1)	53(1)	61(1)	21(1)	29(1)	6(1)
C(113)	57(2)	63(2)	104(2)	32(2)	54(2)	9(1)
C(311)	32(1)	34(1)	34(1)	16(1)	14(1)	4(1)
C(316)	55(1)	53(1)	45(1)	25(1)	29(1)	21(1)
C(315)	91(2)	72(2)	51(1)	32(1)	45(1)	32(2)
C(314)	98(2)	65(2)	44(1)	33(1)	30(1)	21(2)
C(313)	80(2)	64(2)	57(1)	42(1)	28(1)	31(1)
C(312)	55(1)	54(1)	52(1)	33(1)	28(1)	24(1)
C(114)	35(1)	54(1)	108(2)	23(2)	30(2)	8(1)
C(211)	27(1)	46(1)	28(1)	13(1)	14(1)	2(1)
C(212)	69(2)	77(2)	38(1)	27(1)	23(1)	32(1)
C(216)	56(2)	57(1)	40(1)	11(1)	23(1)	9(1)
C(213)	89(2)	111(3)	44(1)	44(2)	22(1)	35(2)
C(214)	72(2)	108(2)	30(1)	23(1)	18(1)	1(2)
C(215)	78(2)	79(2)	39(1)	4(1)	33(1)	4(2)