

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

NOVOS COMPLEXOS DE PRATA(I) COM  
FENILFOSFINATO E DIFENILFOSFINATO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOICE CEOLIN

SANTA MARIA, RS, BRASIL

2013

**NOVOS COMPLEXOS DE PRATA(I) COM  
FENILFOSFINATO E DIFENILFOSFINATO.**

**JOICE CEOLIN**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Química, concentração em Química Inorgânica da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para defesa do título de **Mestre em Química**.

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

Santa Maria, RS - Brasil

2013

**Universidade Federal De Santa Maria  
Centro De Ciências Naturais E Exatas  
Programa De Pós Graduação Em Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a dissertação de mestrado intitulada:

**NOVOS COMPLEXOS DE PRATA(I) COM FENILFOSFINATO E  
DIFENILFOSFINATO.**

elaborada por:

**Joice Ceolin**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

**Robert Alan Burrow , Dr.**

(Presidente/Orientador)

**Rafael Stieler, Dr. (UFFS)**

**Ernesto Schultz Lang, Dr. (UFSM)**

Santa Maria, 21 de junho de 2013.

## 1. Agradecimentos

- A Deus, que me deu a vida e todas as oportunidades que aqui desfruto, que guia o meu caminho em todos os momentos.

- Ao amado Igor, que entende e suporta a distância da sua mãe nessa jornada, por ser minha inspiração para seguir em frente.

- A meus pais João, que partiu para eternidade neste período, mas que jamais deixou de acreditar em mim, e Celi, que me compreende, me auxilia, me consola e me norteia sempre que é necessário.

- A meus irmãos Jouberto, Jocemara, Jaerto, Juécia e Jamara, com suas respectivas famílias que apoiaram e confiaram na minha capacidade, ajudando sempre em todos os sentidos, mas principalmente nos momentos que precisei de amor.

- Ao professor Dr. Robert A. Burrow pela orientação e todos os ensinamentos deste período.

- Aos colegas de laboratório Rafael, Catilene e Giancarlo, que persistiram junto comigo ao longo desse tempo, pelas ajudas, pelas risadas, por aguentarem meus momentos de estresse.

- A amigos da química: Daiane, Diana, Aline, Cristina, Guilherme, Felipe, Valéria, Di-eisson, Tanize, Priscila, Vanessa, Gustavo, Augusto, Paulo, pelos mates e horas de descontração.

- Aos amigos de toda vida: Soeli, Valdirene, Gisieli, e em especial a Rosângela que apoiou quando cheguei a Santa Maria e em todo o resto do tempo me ouviu, e as ligações quase diárias do Sthefen que me apoia desde a graduação, a Paulinha a irmã mais novinha, vocês são as pessoas que meu coração escolheu pra ser família mesmo não tendo o mesmo sangue nas veias.

- Ao Grupo de Oração Santo Rosário e a todos meus amigos da RCC-Santa Maria, por me darem suporte espiritual, emocional e rezarem sempre por mim.

- Aos professores membros da banca examinadora Dr. Ernesto Schultz Lang, Dr. Rafael Stieler e a Dr. Fátima Squizani, pelo aceite e pelas contribuições com este trabalho.

- Aos funcionários da UFSM que me ajudaram sempre que precisei Maria de Fátima, Rosângela, Valéria e Ademir.

-A Capes pela concessão da bolsa de mestrado.

*Tinha poncho pra chuva e frio  
E sonhos pra toda vida  
Tinha o coração aberto  
E alma inquieta a buscar guarida.*

*Marquito Ferreira da Costa*

## 2. Resumo

Dissertação de Mestrado

Programa de Pós-Graduação em Química

Universidade Federal de Santa Maria

### NOVOS COMPLEXOS DE PRATA(I) COM FENIL E DIFENILFOSFINATO

AUTORA: JOICE CEOLIN

ORIENTADOR: ROBERT A. BURROW

Data e Local de Defesa: Santa Maria, 21 de junho de 2013.

Novos compostos de fenilfosfinatos e difenilfosfinatos de prata(I) foram sintetizados e caracterizados, sendo dois polímeros de coordenação e cinco complexos de coordenação moleculares. Os fosfinatos constituem-se em fortes interações metal–oxigênio devido à polaridade da ligação P–O. Sendo assim, tornam-se bons ligantes na formação de cadeias poliméricas no estado sólido com um grande número de centros metálicos monovalentes Ag(I).

Dois precursores poliméricos foram sintetizados afim de estudar as propriedades do centro metálico com ligantes fosfínicos: *catena*-poli[prata(I)- $\mu$ -difenilfosfinato], (**1**) e *phyllo*-poli[prata(I)- $\mu$ -fenilfosfinato], (**2**). A partir deles cinco complexos metálicos foram formados, sendo eles: aqua- $\kappa O$ -difenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(trifenilfosfina- $\kappa P$ )prata(I), (**3**·H<sub>2</sub>O) e (**3**·½H<sub>2</sub>O·½C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), aqua- $\kappa O$ -fenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(trifenilfosfina- $\kappa P$ )prata(I), (**4**), isopropanol- $\kappa O$ -difenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(trifenilfosfina- $\kappa P$ )prata(I), (**5**) e di- $\mu$ -cloro-2:3 $\kappa^2 Cl$ -difenilfosfinato-1 $\kappa^2 O, O'$ -tris{ $\mu$ -bis(difenilfosfina)etano}-1:2 $\kappa P, P'$ ; 1:3 $\kappa P, P'$ ; 2:3 $\kappa P, P'$ -triprata(I), (**6**).

Todos os compostos tem o centro metálico prata(I) com geometria tetraédrica distorcida, pelo empacotamento da estrutura cristalina que força também a redução de alguns comprimentos de ligação e ângulos. Os compostos foram caracterizados por várias técnicas analíticas sempre que possível pela quantidade de amostras disponível. Dentre elas: ponto de fusão, análise elementar de carbono e hidrogênio, espectroscopia de IV, microscopia de varredura eletrônica, análise termogravimétrica, difração de raios X de monocristal e difração de raios X em pó.

**Palavras-chave:** Fenilfosfinato. Difenilfosfinato. Prata(I).

### 3. Abstract

New compounds phenylphosphinates and diphenylphosphinates silver (I) were synthesized and characterized with two coordination polymers and five molecular coordination complexes. The phosphinates are in oxygen-metal strong interactions due to the polarity of the P-O bond, and thus, they become good ligands in the formation of polymer chains in the solid state with a large number of monovalent metal centers Ag(I).

Two precusores polymer were synthesized in order to study the properties of the metal center with phosphinic ligands: *catena*-poly[silver(I)- $\mu$ -diphenylphosphinate], **1** and *phyllo*-poly[silver(I)- $\mu$ -phenylphosphinate] **2**, the from their metal complexes were formed aqua- $\kappa O$ -difenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(triphenylphosphine- $\kappa P$ )silver(I) **3**·H<sub>2</sub>O, **3**· $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O· $\frac{1}{2}$ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, aqua- $\kappa O$ -phenylphosphinate- $\kappa O$ -bis(triphenylphosphine- $\kappa P$ )silver(I), **4**, isopropanol- $\kappa O$  diphenylphosphinate- $\kappa O$ -bis(triphenylphosphine- $\kappa P$ )silver(I), **5**, and di- $\mu$ -chloro-2:3 $\kappa^2 Cl$ -diphenylphosphinate-1 $\kappa^2 O, O'$ -tris{ $\mu$ -bis(diphenylphosphine)etane}-1:2 $\kappa P, P'$ ;1:3 $\kappa P, P'$ ;2:3 $\kappa P, P'$ -trisilver(I), **6**.

All compounds have the metal center silver(I) with distorted tetrahedral geometry at the packaging structure which might also reduce some bond lengths and angles. The compounds were characterized by various analytical techniques whenever possible the amount of sample available. Among them: melting point, elemental analysis of carbon and hydrogen, IR spectroscopy, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction single-crystal and X-ray diffraction powder.

Keywords: Phenylphosphinate. Diphenylphosphinate. Silver (I).

## 4. Sumário

1.	Agradecimentos.....	6
2.	Resumo.....	8
3.	Abstract .....	9
4.	Sumário .....	10
5.	Lista de figuras .....	12
6.	Lista de tabelas .....	14
7.	Lista de esquemas.....	16
8.	Lista de siglas e abreviaturas.....	17
1.	Introdução.....	18
1.1.	Objetivos.....	18
2.	Revisão bibliográfica.....	18
2.1.	Ácido fenilfosfínico e difenilfosfínico.....	19
2.2.	Química de coordenação dos fosfinatos .....	20
2.3.	Ligações químicas: influência e comparações.....	24
2.4.	Ligações de hidrogênio .....	25
3.	Experimental .....	26
3.1.	Materiais e métodos .....	26
3.1.1.	Caracterização .....	26
3.1.2.	Difração de raio X de monocristal.....	26
3.1.3.	Espectroscopia de Infravermelho .....	28
3.2.	Síntese dos compostos .....	28
3.2.1.	[Ag(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )] <sub>n</sub> , <b>1</b> .....	28
3.2.2.	[Ag(O <sub>2</sub> PHPh)] <sub>n</sub> , <b>2</b> .....	28
3.2.3.	[Ag(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )].H <sub>2</sub> O, <b>3</b> .H <sub>2</sub> O .....	29
3.2.4.	[Ag(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ).½C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O.½H <sub>2</sub> O, <b>3</b> .½H <sub>2</sub> O.½C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O .....	29
3.2.5.	[Ag(O <sub>2</sub> PHPh)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )], <b>4</b> .....	29
3.2.6.	[Ag(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> PrOH)], <b>5</b> .....	30
3.2.7.	[Ag <sub>3</sub> (Cl) <sub>2</sub> (dppe) <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )].2H <sub>2</sub> O, <b>6</b> .....	30
4.	Resultados e discussão .....	34
4.1.	Sínteses e cristalização dos compostos .....	34



4.2.	Análise por microscopia .....	35
4.3.	Análise termogravimétrica.....	37
4.4.	Espectroscopia de infravermelho.....	38
4.5.	Difração de raio X de monocristal.....	39
4.5.1.	Estrutura cristalina do difenilfosfinato de prata(I), <b>1</b> .....	39
4.5.2.	Polímero de coordenação [Ag(O <sub>2</sub> PHPh)] <sub>n</sub> , <b>2</b> .....	46
4.5.3.	Estruturas cristalinas [Ag(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )], <b>3</b> ·H <sub>2</sub> O e 3·½C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O·½H <sub>2</sub> O .....	46
4.5.4.	Estrutura cristalina [Ag(O <sub>2</sub> PHPh)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )], <b>4</b> .....	51
<b>4.5.5.</b>	Estruturas cristalinas [Ag(O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <sup>i</sup> PrOH)], <b>5</b> .....	55
4.5.6.	Estrutura cristalina [Ag <sub>3</sub> (Cl) <sub>2</sub> (dppe) <sub>3</sub> (O <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> )·2H <sub>2</sub> O, <b>6</b> .....	58
4.6.	Difração por raio X de pó .....	62
5.	Conclusão e perspectivas futuras .....	65
7.	Referências .....	66
8.	Anexos.....	69

## 5. Lista de figuras

- Figura 1. Projeção da estrutura molecular dos ácidos fenilfosfínico (a) e difenilfosfínico (b), e respectivas cadeias (c) e (d), nas cadeias os hidrogênios foram omitidos para maior clareza. 20
- Figura 2. Modos de coordenação dos fosfinatos. .... 20
- Figura 3. Imagem do precipitado das reações obtidas através de microscopia de varredura eletrônica, (a) e (b) formato de agulhas do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh)_2]_n$ , **1**, (c) e (d) formato de placas finas do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh)]_n$ , **2**. .... 36
- Figura 4. Imagem dos cristais da reação de complexação  $3 \cdot H_2O$  obtidas através de microscopia de varredura eletrônica (a) forma de blocos irregulares, (b) cristalitos na superfície do cristal. .... 36
- Figura 5. Imagens dos cristais do complexo de coordenação  $[Ag(O_2PPh)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , **4** obtidas por microscópio comum e pela câmera difratômetro de monocristal (a) forma irregular, (b) obtido por corte dos blocos maiores. .... 37
- Figura 6. Imagens dos cristais do complexo de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(iPrOH)]$ , **5**, obtidas por microscopia de varredura eletrônica. .... 37
- Figura 7. Imagens de bloco irregular do cristal do  $[Ag_3(Cl)_2(dppe)_3(O_2PPh_2)] \cdot 2H_2O$ , **6** imagens obtidas pelo microscópio do difratômetro por ângulos diferentes. .... 37
- Figura 8. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, operador de simetria  $^b-x, 1-y, 1-z$ ;  $^c-1+x, y, z$ . .... 41
- Figura 9. Polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, os hidrogênios dos grupos fenílicos foram omitidos para melhor visualização. .... 42
- Figura 10. Ligações em ponte dos ligantes difenilfosfinatos no polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, (a) para ligações do P1 e (b) para o P2, operadores de simetria  $^a-x, -y, -z$ ;  $^b-x, 1-y, 1-z$ ;  $^c-1+x, y, z$ . .... 42
- Figura 11. Interações argentofílicas nas esferas de coordenação (a) Ag1 e (b) Ag2 no polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**. .... 43
- Figura 12. Projeção da sequência de poliedros no arranjo polimérico  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1** ao longo do eixo cristalográfico *a*, e operadores de simetria:  $^a1-x, 1-y, 1-z$ ;  $^b-x, 1-y, 1-z$ ;  $^c1+x, y, z$ ;  $^d1+x, y, z$ ;  $^e2-x, 1-y, 1-z$ ;  $^{-1-x, 1-y, 1-z}$ ;  $^{2+x, y, z}$ . As esferas azuis representam as inversões. .... 43
- Figura 13. Projeção no plano *bc* da cela unitária do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, mostrando o empacotamento das cadeias. .... 44
- Figura 14. Ângulo entre os planos das fenilas com centroides mais próximos do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**. .... 44
- Figura 15. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(OH_2)] \cdot H_2O$ ,  $3 \cdot H_2O$ , os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. .... 49

Figura 16. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , <b>3</b> · $\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. ....	49
Figura 17. Sobreposição das unidades assimétricas do complexo $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , pseudo inversão, (a) <b>3</b> · $\text{H}_2\text{O}$ e (b) <b>3</b> · $\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . ....	50
Figura 18. Ligações de hidrogênio inter e intramolecular e com os solvatos dos complexos $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , a) <b>3</b> · $\text{H}_2\text{O}$ e b) <b>3</b> · $\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , as fenilas foram omitidas para maior clareza.....	50
Figura 19. Anéis de seis membros dos complexos $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , <b>3</b> · $\text{H}_2\text{O}$ — a) Ag1, c) Ag2 — e <b>3</b> · $\frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ — b) Ag1, d) Ag2 —, com conformações <i>boat</i> para a) e b) e <i>twist-boat</i> para c) e d). ....	51
Figura 20. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , <b>4</b> , mostrando a numeração dos átomos. ....	53
Figura 21. Interações intra e intermoleculares no complexo $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , <b>4</b> , as fenilas foram omitidas para maior clareza. Operador de simetria $-x$ , $-y$ , $-z$ , inversão localizada na origem da cela unitária. ....	54
Figura 22. Anel de seis membros em <b>4</b> com átomos Ag1, O1, H1A, O12, P1 e O11, formando com a ligação de hidrogênio intramolecular, conformação <i>twist-boat</i> .....	54
Figura 23. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{iPrOH})]$ , <b>5</b> . ...	56
Figura 24. Mapa da densidade eletrônica $2F_o - F_c$ no plano dos átomos C1, O1 e Ag1 do complexo <b>5</b> . ....	57
Figura 25. Anel de seis membros formado pela ligação de hidrogênio entre o oxigênio livre do difenilfosfinato e o hidrogênio do isopropanol, com conformação <i>boat</i> .....	57
Figura 26. Projeção da estrutura molecular do complexo $[\text{Ag}_3(\text{Cl})_2(\text{dppe})_3(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , <b>6</b> , operador de simetria $^a-x, y, \frac{1}{2}-z$ . ....	61
Figura 27. Cavidades na cela unitária do complexo de coordenação <b>6</b> , cálculo feito com a retirada do átomo de oxigênio da água de solvatação. ....	62
Figura 28. Refinamento de Rietveld, <i>catena</i> -poli[prata(I)- $\mu$ -difenilfosfinato], <b>1</b> entre o PXRD e o arquivo cif da SCXRD.....	63
Figura 29. Difratoograma do raio X em pó do polímero <b>2</b> , a partir de $20^\circ$ as intensidades foram aumentadas em 20 vezes.....	64
Figura 30. Refinamento de Rietveld, $[\text{Ag}_3(\text{Cl})_2(\text{dppe})_3(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , <b>6</b> entre o PXRD e o arquivo cif da SCXRD, os pontos pretos corresponde a uma fase não identificada do refinamento.....	64

## 6. Lista de tabelas

Tabela 1. (a) Unidade assimétrica e geometria do centro metálico. (b) Crescimento dos polímeros. (c) Modo de coordenação do ligante fosfinato. Os hidrogênios dos grupos fenílicos foram omitidos para maior clareza. ....	22
Tabela 2. Principais dados referentes aos compostos relatados na revisão. ....	24
Tabela 3. Propriedades das ligações de hidrogênio fracas, moderadas e fortes. ....	26
Tabela 4. Parâmetros Cristalográficos.....	32
Tabela 5. Bandas de vibração e estiramento na espectroscopia de I.V. ....	39
Tabela 6. Principais bandas vibracionais da espectroscopia de infravermelho. ....	39
Tabela 7 . Distâncias de ligação teórica pela soma dos raios atômicos covalentes (c), iônicos (i), tetraedral (t) e de van der Waals (v) dos átomos dos poliédros do polímero de coordenação <b>1</b> . ....	44
Tabela 8. Distâncias e ângulos Ag1 e Ag2 no composto $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , <b>1</b> .....	44
Tabela 9. Resultados da comparação com as bases pelo programa Mogul. ....	45
Tabela 10. Ligações de hidrogênio nos compostos $3 \cdot H_2O$ e $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . ....	48
Tabela 11. Ângulos diedros dos poliedros Ag1 e Ag2 dos complexos $3 \cdot H_2O$ e $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ calculados pelo programa Diamond .....	48
Tabela 12. Parâmetros para determinação da conformação dos anéis de seis membros, do complexo $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , $3 \cdot H_2O$ e $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .....	51
Tabela 13. Ligações de hidrogênio do complexo $[Ag(O_2PPh)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , <b>4</b> .....	53
Tabela 14. Distâncias de ligação no composto <b>4</b> que diferem de fragmentos comparados pelo programa Mogul. ....	54
Tabela 15. Ângulos diedros do tetraedro do composto <b>4</b> . ....	55
Tabela 16. Ângulos diedros do tetraedro do composto <b>5</b> . ....	57
Tabela 17. Distâncias de ligação e ângulos diferentes da normalidade no complexo <b>5</b> encontradas na comparação com as bases pelo programa Mogul. ....	57
Tabela 18. Distâncias de ligação e ângulos no complexo de coordenação <b>6</b> , que são diferentes das encontradas na comparação com as bases pelo programa Mogul. ....	60
Tabela 19. Ângulos diedros dos tetraedros do composto <b>6</b> , evidenciando maior distorção para Ag1. ....	60
Tabela 20. Comparação dos espaços vazios com as moléculas de solvente livres na estrutura cristalina. ....	61
Tabela 21. Distâncias entre os átomos mais próximos ao centro da cavidade calculada do complexo de coordenação <b>6</b> . ....	62



## 7. Lista de esquemas

Esquema 1. Rota de obtenção dos polímeros e complexos de coordenação de prata(I); a)  $\text{PPh}_3$ , MeOH, R = Ph; b) acetona, recristalização; c)  $\text{PPh}_3$ , MeOH, R = H; d)  $\text{PPh}_3$ ,  ${}^i\text{PrOH}$ , 1 h. e) dppe, AgCl,  ${}^i\text{PrOH}$ /acetona 2:1,  $\Delta$  solvotermal;.....34

## 8. Lista de siglas e abreviaturas

dppe	Bis(difenilfosfino)etano
dppm	Bis(difenilfosfino)metano
IV	Infravermelho
$\nu_s$	Estiramento simétrico
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico
F	Forte
M	Média
f	Fraca
$\delta$	Deformação angular
P. F.	Ponto de fusão
TGA	Análise Termogravimétrica
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
AE	Análise Elementar
$\alpha, \beta, \gamma$	Ângulos cristalográficos: alfa, beta, gama
$\theta$	Ângulo teta
$\lambda$	Comprimento de onda
$\mu$	Ligação de um mesmo átomos em ponte
$\kappa$	Átomo da ligação
$\rho$	Densidade
$R_{int}, R_1$ e $wR_2$	Índices de discordância
Z	Número de fórmulas mínimas
I	Intensidades
$T_{min}$	Transmissão mínima
$T_{max}$	Transmissão máxima
T	Temperatura
C.S.D.	Cambridge Structural Database
M.O.F.	Estruturas metal-orgânicas

## 1. Introdução

Nos últimos anos nota-se um crescente interesse na investigação voltada para construção de novos polímeros de coordenação. Isto é devido à abundância de topologias e atraentes arquiteturas moleculares que são obtidas através de distintos procedimentos de síntese utilizando íons metálicos e moléculas orgânicas que se conectam por ligações de coordenação. Os polímeros de coordenação podem ter aplicações em vários campos devido às suas propriedades químicas, termodinâmicas, físicas e estruturais. Compostos organofosforados, como ácidos fosfínicos e seus derivados (sais, ésteres), são visados para o acoplamento de moléculas, ou seja são utilizados para química supramolecular.<sup>1</sup>

A química supramolecular abrange o campo das interações, ou forças intermoleculares não covalentes, com objetivo de controlar o crescimento entre as moléculas e sintetizar novos materiais. Nos novos materiais é observado na estrutura, que tem organização própria, a estabilidade ou fragilidade, a disposição de associar-se ou isolar-se, a seletividade ou afinidades, além da estrutura de blocos observando a capacidade de reconhecer uns aos outros, o dinamismo, fluidez ou rigidez dos arranjos, tensões, movimentos e reorientações, ação mútua e suas transformações.<sup>2</sup> Os ácidos fosfínicos apresentam-se como ácidos carboxílicos, mas formam ligações de hidrogênio intermoleculares duas vezes mais fortes do que os ácidos carboxílicos.<sup>3</sup> A maior diferença de eletronegatividade entre os átomos oxigênio e fósforo cria um dipolo mais forte no eixo da ligação entre eles com maior caráter iônico de 39%, comparada a ligação dos átomos carbono e oxigênio que tem caráter iônico de 22%.<sup>4</sup> O trabalho descrito faz um estudo sobre o comportamento centro metálico prata(I) frente a diferentes ligantes e a possibilidade de obtenção por diferentes coordenações de arranjos supramoleculares diferenciados.

### 1.1. Objetivos

O grupo de pesquisa já desenvolve trabalho com diferentes metais e ligantes fosfinatos, e o projeto utilizando prata monovalente foi escolhido a fim de estudar o comportamento desse metal frente aos ligantes fosfínicos. Por essa razão o trabalho tem por objetivos específicos:

- Sintetizar e analisar a estrutura de polímeros e complexos de coordenação de prata(I) com ligantes fenil e difenilfosfinato;
- Sintetizar novos complexos incorporando ligantes auxiliares PPh<sub>3</sub>, dppm e dppe em polímeros do tipo [Ag(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)]<sub>n</sub> e [Ag(O<sub>2</sub>PHPh)]<sub>n</sub>;
- Caracterizar os compostos a partir da análise estrutural por difração de raios X de monocristal, difração de raio X em pó, análise elementar, espectroscopia por IV, análise termogravimétrica e microscopia de varredura eletrônica;
- Analisar o tipo de geometria adotada pelos átomos de prata(I) nos compostos sintetizados;
- Comparar valores de comprimentos de ligação Ag–O em polímeros e complexos

## 2. Revisão bibliográfica

A revisão foi desenvolvida a fim de estudar o comportamento dos ligantes fenilfosfinato e difenilfosfinato em novos materiais frente a metais de transição, alcalinos e alcalinos terro-



tos. O grupo de pesquisa do qual este trabalho está incluído desenvolve estudos com metais diferentes de números de oxidação e grupos distintos. Este estudo especificamente o metal selecionado é a prata, com número de oxidação +1. As seções seguintes oferecem um referencial teórico sobre os principais conceitos envolvidos e uma correlação com trabalhos já relatados, com intuito de comparação. Embora os complexos com ligantes fosfinatos sejam conhecidos a mais de cinquenta anos<sup>5</sup>, o estudo mais aprofundado vem sendo feito há menos tempo.

### ***2.1. Ácido fenilfosfínico e difenilfosfínico***

O ácido fenilfosfínico é semelhante ao ácido carboxílico estruturalmente, Figura 1(a).<sup>6</sup> A diferença de eletronegatividade entre os átomos de fósforo e oxigênio do ácido fenilfosfínico na ligação P—O é 1,25 enquanto na ligação C—O é apenas 0,89.<sup>4</sup> Isso implica em uma diferença significativa nas ligações de hidrogênio, que são mais fortes no ácido fenilfosfínico. A estrutura cristalina determina a distância curta entre os átomos de oxigênio P—O...O=P, de 2,513(3) Å indica fortes ligações de hidrogênio, confirmadas pelas distância O—H...O de 1,680(4) Å, Figura 1(c), entre o hidrogênio de uma molécula e o oxigênio livre da molécula seguinte. As ligações de hidrogênio formam assim cadeias poliméricas ao longo do eixo cristalográfico *a*, Figura 1(d). O ácido difenilfosfínico tem geometria tetraédrica em torno do átomo de fósforo que está ligado dois átomos de oxigênio e a dois grupamentos fenila. Os grupos fenila aumentam o volume espacial do ácido difenilfosfínico em relação ao ácido fenilfosfínico, está projetado na Figura 1(b).<sup>7</sup> Os ácidos fosfínicos podem coordenar-se a centros metálicos com um ou dois átomos de oxigênio, com a desprotonação do segundo oxigênio.

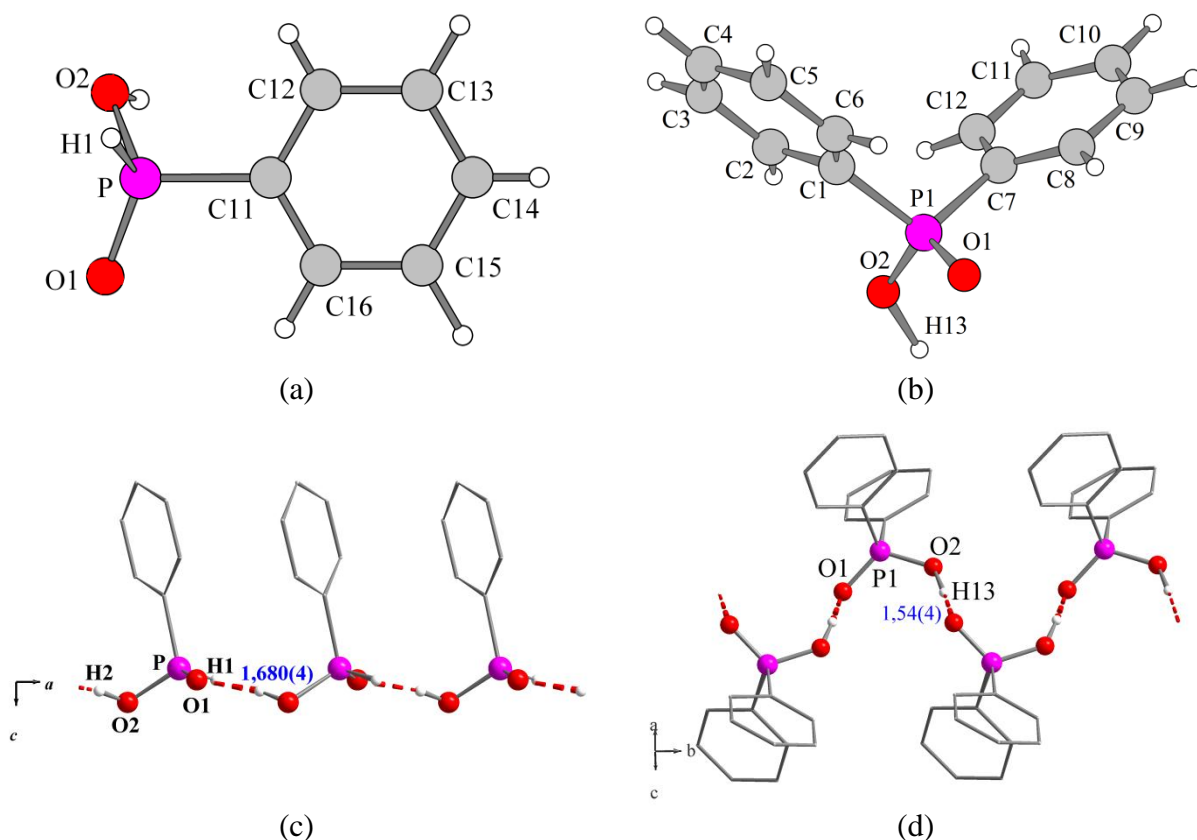


Figura 1. Projeção da estrutura molecular dos ácidos fenilfosfínico (a) e difenilfosfínico (b), e respectivas cadeias (c) e (d), nas cadeias os hidrogênios foram omitidos para maior clareza.

## 2.2. Química de coordenação dos fosfinatos

Fosfinatos são formados através da desprotonação dos ácidos fosfínicos e podem formar coordenações mono e bidentadas (como um quelato) ou em ponte, Figura 2.<sup>8</sup> Os fosfinatos do tipo  $M(O_2PR_2)_n$ , apresentam-se como ligantes bidentados que fazem pontes entre os metais do tipo  $M-O-P-O-M$ . Os oxigênios podem ligar-se a mais de um metal, formando polímeros uni- e bidimensionais. A variedade de modos de coordenação deste ligante, combinada a diferentes centros metálicos resulta em variadas geometrias e estruturas cristalinas. As ligações dos fosfinatos com os metais são fortemente influenciadas pelas distâncias de ligação entre os átomos de fósforo e oxigênio.<sup>1</sup> Por outro lado, também a ligação  $P-O$  varia de acordo com o tipo do metal ao qual está coordenado.<sup>9</sup> Geralmente há uma deslocalização da carga diminuindo a possibilidade de afirmar se a ligação é simples ou dupla.<sup>10</sup>

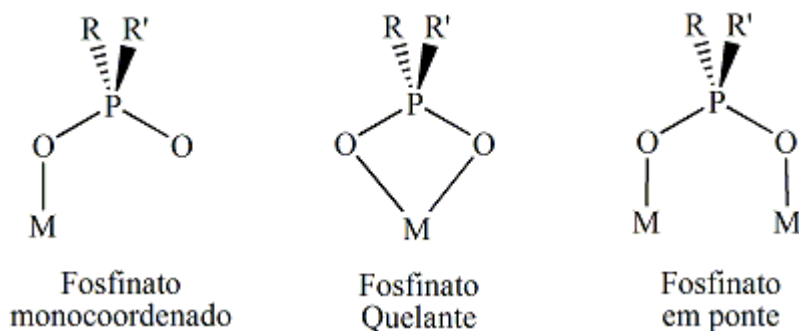
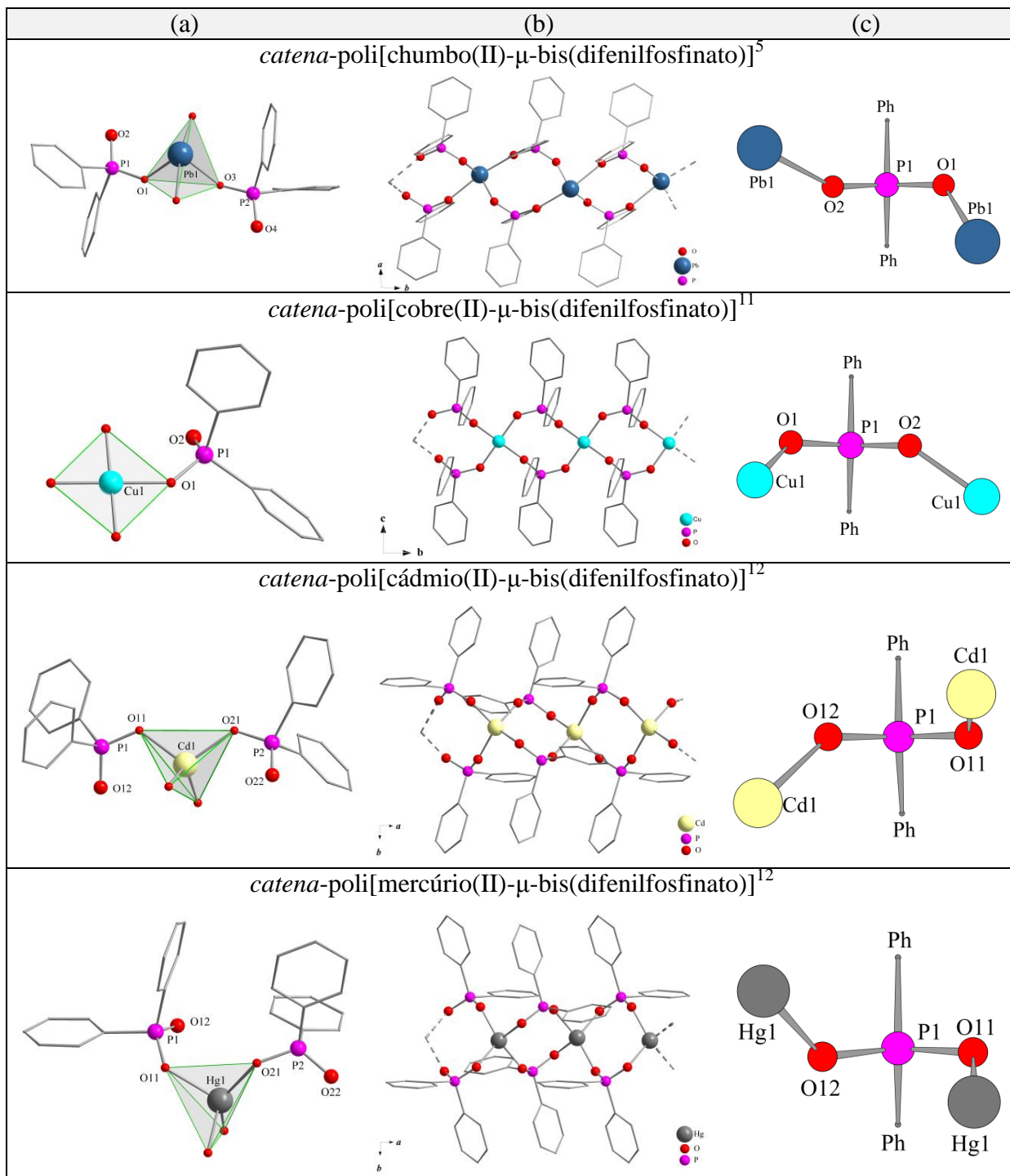


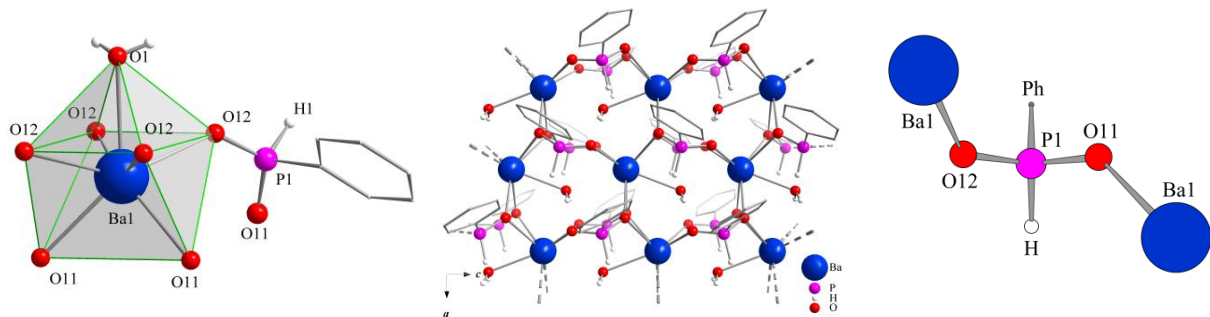
Figura 2. Modos de coordenação dos fosfinatos.<sup>8</sup>

A seguir serão relatados alguns polímeros de coordenação envolvendo ligantes fenilfosfinato e difenilfosfinato que foram escolhidos para comparação com este trabalho com os seguintes critérios: metal monovalente (Na), metal do grupo 11 (Cu), e alguns outros metais observando geometria, dimensionalidade e modo de coordenação na Tabela 1. Também foram listados os outros dados como número de coordenação e comprimentos de ligação M—O e P—O na Tabela 2.

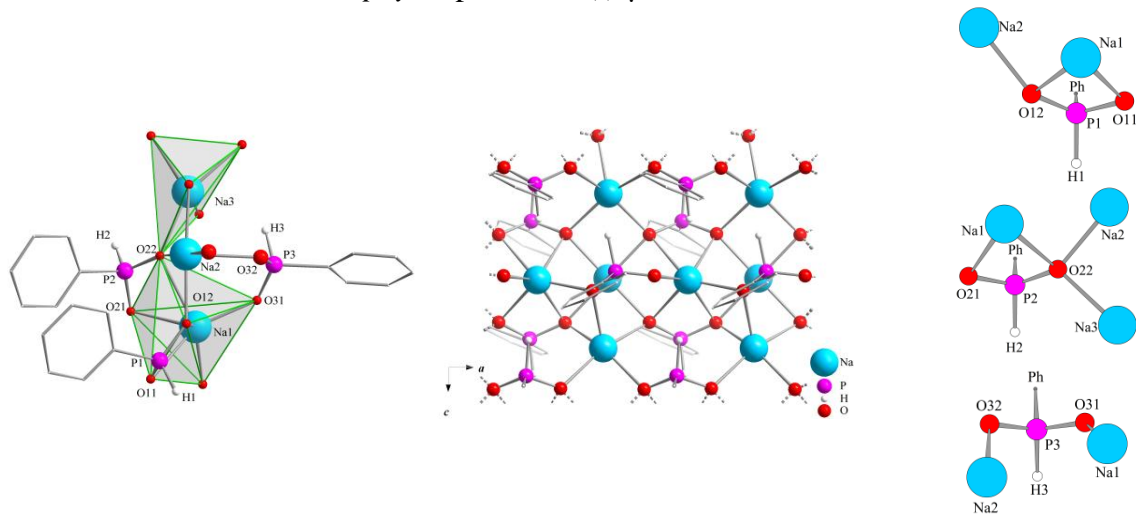
Tabela 1. (a) Unidade assimétrica e geometria do centro metálico. (b) Crescimento dos polímeros. (c) Modo de coordenação do ligante fosfinato. Os hidrogênios dos grupos fenílicos foram omitidos para maior clareza.



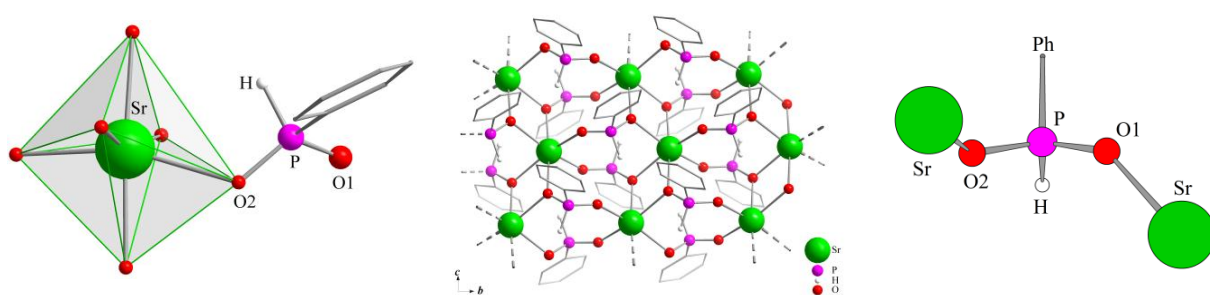
*phyllo-poli*[aquabário(II)- $\mu$ -bis(fenilfosfinato)]<sup>13</sup>



*phyllo-poli*[sódio(I)- $\mu$ -fenilfosfinato]<sup>13</sup>



*phyllo-poli*[estrôncio(II)- $\mu$ -bis(fenilfosfinato)]<sup>14</sup>



*phyllo-poli*[diaquamagnésio(II)- $\mu$ -bis(fenilfosfinato)]<sup>14</sup>

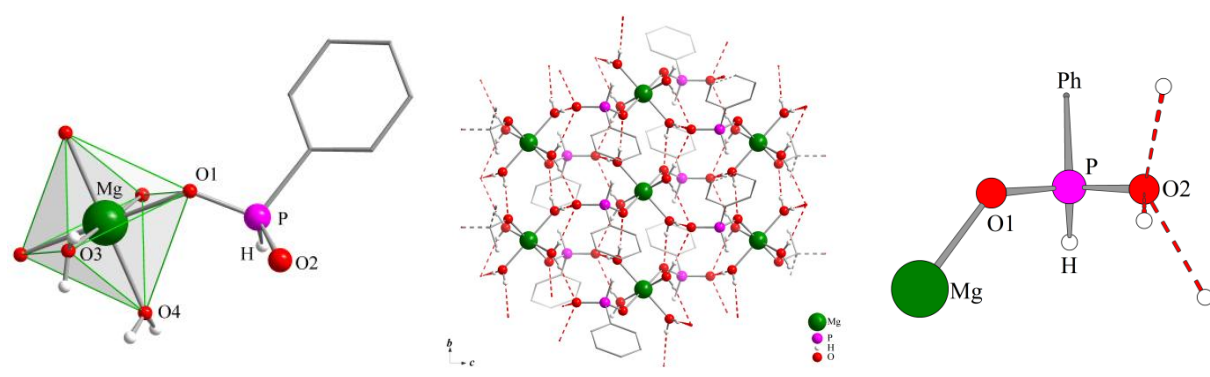


Tabela 2. Principais dados referentes aos compostos relatados na revisão.

Fórmula mínima	NC*	Geometria de coordenação do centro metálico	Dimensionalidade do polímero	Faixa de comprimento de ligação M—O Å	Faixa de comprimento de ligação P—O Å
$[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$	4	Gangorra	1	2,439(12) – 2,232(12)	1,504(6) – 1,521(7)
$[\text{Cu}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$	4	tetraédrica	1	1,912(3) – 1,916(3)	1,511(4) – 1,519(4)
$[\text{Cd}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$	4	tetraédrica	1	2,141(2) – 2,146(2)	1,508(2) – 1,516(2)
$[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$	4	tetraédrica	1	2,147(3) – 2,250(3)	1,512(3) – 1,529(3)
$[\text{Ba}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OH}_2)]_n$	7	prisma trigonal monoencapuzado	2	2,638(3) – 2,922(3)	1,501(3) – 1,508(3)
$[\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})]_n$	4 e 5	piramidal quadrática e prisma trigonal	2	2,209(2) – 2,632(2)	1,488(2) – 1,511(2)
$[\text{Sr}(\text{O}_2\text{PPh})_2]_n$	6	octaédrica	2	2,412(5) – 2,583(4)	1,492(5) – 1,510(5)
$[\text{Mg}(\text{O}_2\text{PPh})_2(\text{OH}_2)_2]_n$	6	octaédrica	2	2,0524(14) – 2,1197(17)	1,5061(16) – 1,5109(15)

\*Número de coordenação do centro metálico

O comportamento dos ligantes se distingue na dimensionalidade e modos de coordenação. O ligante fenilfosfinato forma redes bidimensionais, sendo que este é menos volumoso, enquanto o ligante difenilfosfinato forma cadeias unidimensionais. O número e modo de coordenação são independentes do ligante e estão mais associados ao centro metálico, bem como a geometria. O centro metálico prata(I) tem um comportamento próprio na comparação por qualquer um dos comparativos, o que será discutido no decorrer do trabalho.

### 2.3. Ligações químicas: influência e comparações

Ligações químicas iônicas e covalentes são conceitos fundamentais em química.<sup>15</sup> A determinação experimental dessas ligações é um processo complexo, pois as ligações não são na maioria das vezes totalmente covalentes ou iônicas. Indubitavelmente, a melhor maneira de

avaliar o percentual covalente nas ligações é pela diferença de eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação, teoria proposta por Pauling em 1940.<sup>15</sup> Em muitos casos, as ligações sofrem influência de ressonância, o que faz com que as cargas fiquem deslocalizadas entre as ligações. Entre os metais ocorrem distâncias de ligação maiores que a soma de seus raios iônicos ou covalentes, mas menores que a soma do raio de van der Waals, são consideradas interações metalofílicas e serão discutidas no decorrer deste trabalho.<sup>16</sup>

Os ácidos fenilfosfínicos e difenilfosfínicos têm distâncias de ligação P—O são distintas sendo que correspondem a uma ligação simples e outra a dupla. Se for comparados entre ele as distâncias de ligações do ácido difenilfosfínico são mais curtas, com valores: P—O = 1,555(3) Å (ácido fenilfosfínico) e 1,530(2) Å (ácido difenilfosfínico) e P=O = 1,494(3) Å (ácido fenilfosfínico) e 1,489(2) Å (ácido difenilfosfínico).<sup>7</sup> As ligações dos compostos relacionados foram comparadas pelo programa Mogul<sup>17</sup>, que fornece acesso rápido a informações sobre os valores preferenciais de comprimentos de ligação e ângulos da geometria preferida do sistema. Uma busca indexada é então usada para recuperar todas as entradas da C.S.D.<sup>18</sup>, que tem a mesma característica molecular (isto é, ligações, ângulos, torções ou anéis com o mesmo conjunto de valores). Isto é, aproximadamente equivalente a uma busca exata de subestruturas, mas sem a necessidade de correspondência gráfica. Um teste estatístico gera os dados z-score que são dados pela diferença absoluta entre os valores observados e de um parâmetro significativo geométrico dividido pelo desvio padrão da distribuição Mogul. Consideram-se normais as ligações e ângulos menores que dois para o z-score. Também relata quando as distâncias não foram encontradas, encontradas raramente, ou ainda encontradas seguidamente apesar de não ser consideradas normais.

#### ***2.4. Ligações de hidrogênio***

A ligação de hidrogênio é uma interação eletrostática específica envolvendo átomos de hidrogênio, que ocorre de modos inter ou intramoleculares, acontece entre o átomo de hidrogênio de uma molécula X—H, onde X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou um grupo de átomos do mesmo ou uma molécula diferente, representado por Y.<sup>19</sup> O dipolo X—H é efetivamente grande e Y tem um par de elétrons livre para a interação H···Y. As ligações de hidrogênio têm ampla gama de forças e distâncias: as mais fortes são comparadas as ligações covalentes fracas com distâncias entre 2,2 e 2,5 Å; as médias tem distâncias intermediárias de 2,5 e 3,2 Å; e as mais fracas são comparados às interações mais fortes de van der Waals com distâncias entre 3,2 e 4,0 Å.<sup>20</sup> Além da eletronegatividade outros critérios são utilizados para descrever e classificar as ligações de hidrogênio, como: distâncias e ângulos entre os átomos, Tabela 3.<sup>21</sup>

Tabela 3. Propriedades das ligações de hidrogênio fracas, moderadas e fortes.

	Fraca	Moderada	Forte
Interação X—H...Y	Eletrostática	Predominante eletrostática	Predominante Covalente
Distância de ligação	X—H << H...Y	X—H < H...Y	X—H ≈ H...Y
Distância X—H (Å)	3,2 – 4,0	2,5 – 3,2	2,2 – 2,5
Distância H...Y (Å)	~ 2,2 – 3,2	~ 1,5 – 2,2	~ 1,2 – 1,5
Ângulo de ligação (°)	90 – 150	130 – 180	175 – 180
Energia de ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )	< 16	16 – 58	58 – 167

### 3. Experimental

#### 3.1. Materiais e métodos

Os solventes utilizados e o nitrato de prata(I) foram adquiridos através da Vetec Química Fina Ltda e o ácido fenilfosfínico, o ácido difenilfosfínico, o bis(difenilfosfino)etano e a trifenilfosfina foram adquiridos da Sigma-Aldrich do Brasil Ltda, sendo todos utilizados sem purificações adicionais.

##### 3.1.1. Caracterização

A análise elementar de carbono e hidrogênio foi determinada utilizando um analisador CHN 2400, Perkin–Elmer no IQ-USP, São Paulo, Brasil. A análise do ponto de fusão foi realizada em um equipamento da marca DigiMelt, UFSM, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os espectros de IV foram feitos em um espectrômetro Bruker Tensor 27, UFSM, Santa Maria, Brasil. Microscopia de varredura eletrônica foi feita em um microscópio JEOL, modelo 55M 6360, usando metalizador Denton, modelo Desk II, no Laboratório de Microscopia Eletrônica, UFSM, Santa Maria, Brasil. As análises de termogravimétricas foram feitas em um equipamento TGA Q5000, da marca TA Instruments, taxa de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup> e atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (10 mL min<sup>-1</sup>) UFSM, Santa Maria, Brasil. Realizaram-se estudos de difração de raios X em monocristal usando um Difrátômetro Bruker Kappa APEX II, com detector de área CCD e radiação monocromática de grafite de Mo K $\alpha$  =  $\lambda$  0,71073 Å, UFSM, Santa Maria, Brasil. Difrátogramas de raios X em pó foram obtidos utilizando um difratômetro Bruker X8-Advance com radiação Cu K $\alpha$  com filtro de Ni 0,5 mm e detector Lynx-eye, UFSM, Santa Maria, Brasil.

##### 3.1.2. Difração de raio X de monocristal

A difração por raios X em monocristal é utilizada para determinação das estruturas cristalinas, o feixe de raios X, que tem mesma ordem grandeza dos átomos e distâncias interatômicas, é difundido e fornece um conjunto de intensidades que aplicadas à lei de Bragg determina as estruturas com alta confiabilidade. A análise elementar é empregada para comprovar a composição química e proporção elementar da fórmula mínima. Os cristais foram selecionados manualmente com o auxílio de uma lupa e colados em fios de vidro afixados em pinos



de 1/8 de polegada de alumínio ou cobre. Os cristais foram fixados na cabeça do goniômetro do difratômetro e centralizados ópticamente. O experimento de difração de raios X foi feito usando uma fonte de radiação de molibdênio  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ , com monocromador de grafite e colimador de 0,60 mm. Após, determinação da cela com uma coleta de 36 imagens, a estratégia da coleta completa foi calculada para ter uma multiplicidade de observações de pelo menos 4. As imagens das reflexões do cristal foram coletadas por um detector de área acoplado ao equipamento de difração de raios X usando varreduras  $\omega$  e ou  $\phi$  e largura de imagem de  $0,5^\circ$ . O tempo de exposição para a coleta de cada imagem foi constante para cada estrutura, e dependeu da intensidade das reflexões observadas nas imagens preliminares. Ao final da coleta de dados foi feita a integração das imagens a fim de reduzir os dados usando o programa SAINT.<sup>22</sup> As correções de absorção foram feitas com o programa SADABS<sup>22</sup> usando o método numérico, baseado nas faces indexadas do cristal, ou multi-scan, baseado na multiplicidade de observações. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial por métodos diretos usando XS.<sup>22</sup> Nos ciclos subsequentes de refinamento usando XL<sup>22</sup>, os demais átomos foram sendo localizados e incluídos no refinamento da estrutura. Os ciclos seguintes foram realizados com parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

Os átomos de hidrogênio nas fenilas de todos os compostos foram incluídos no refinamento, em posições calculadas, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos de carbono e refinados como grupos rígidos (distância C—H =  $0,93 \text{ \AA}$  a 296 K e  $0,95 \text{ \AA}$  a 100 K) e o fator de temperatura como sendo 1,2 vezes o fator dos carbonos aos quais estão ligados ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ). As metilas da molécula de acetona no composto  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  foram refinadas com geometria tetraédrica rígida com distância de ligação C—H =  $0,98 \text{ \AA}$ , com fator de temperatura como sendo 1,5 vezes o fator dos carbonos aos quais estão ligados ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ ) e rotação livre ao redor a ligação C—C.

Os átomos de hidrogênios das moléculas de água presentes nos compostos foram localizadas na densidade eletrônica residual no mapa da diferença de Fourier e receberam refinamentos diferentes. A molécula de água ligada ao átomo de prata no composto  $3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foi tratada como grupo rígido, utilizando-se a instrução FRAG/FEND que define a distância de ligação O—H em  $0,82 \text{ \AA}$ , o ângulo em  $103,00^\circ$  e  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$ , o fragmento é livre para movimentação na ligação M—O. No composto  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , as posições dos hidrogênios da água ligada ao átomo de prata foram refinadas livremente com seus fatores de temperatura  $U_{\text{eq}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Os átomos de hidrogênio da água de solvatação não foram localizados no mapa de densidade residual. No composto **4**, a geometria da água ligada ao átomo de prata foi restringida pela instrução DFIX/DANG para distância de ligação O—H e ângulo para aproximar de  $0,82 \text{ \AA}$  e  $104,50^\circ$ , respectivamente, com desvio padrão estimado de  $0,01 \text{ \AA}$  e  $0,02^\circ$ , respectivamente. No composto **6**, os átomos de hidrogênios da água solvatada não foram localizados no mapa de densidade eletrônica residual.

A densidade eletrônica residual indica na estrutura há densidade de elétrons não resolvida na estrutura. O pico mais alto de densidade eletrônica residual padrão aceito é de  $0,5 \text{ e}^- \text{ \AA}^3$ . Os compostos  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  e **4** estão dentro do limite padrão de densidade residual.

Densidades maiores que o valor padrão foram encontradas nos compostos a seguir: no composto **1** a densidade superior ( $0,760 \text{ e}^- \text{ \AA}^3$ ) está próxima ( $0,221 \text{ \AA}$ ) do átomo de prata que é um átomo pesado; composto **3**·H<sub>2</sub>O a desordem está no átomo de oxigênio da água de solvatação, que está livre não faz nem ligações de hidrogênio com os demais átomos da molécula; no composto **6** a desordem está no etileno dos ligantes dppe que tem a picos de densidade entre os carbonos.

### 3.1.3. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram medidas usando pastilhas sólidas de KBr, utilizando 2-3 mg de amostra por 100 mg de KBr. A janela espectral utilizada foi de  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$  em 32 *scans*. Algumas compostos foram calculados pelo programa Gaussian 09 C.01<sup>25</sup>, com ponto de corte  $0,0001 \text{ e}^- \text{ Bohr}^{-3}$  e conjunto de bases 6-31G em nível Hartree-Fock, a fim de comparação com os dados experimentais. Os espectros estão disponíveis no Anexo.

## 3.2. Síntese dos compostos

### 3.2.1. $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**

Ácido difenilfosfínico (0,3506 g; 1,604 mmol) foi suspenso em 4 mL de água deionizada e adicionado 12 gotas de hidróxido de amônio até solubilização total. A solução foi agitada e aquecida a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  até a neutralização. Nitrato de prata (0,2734 g; 1,604 mmol) foi dissolvido em 4 mL de água deionizada sob agitação e aquecimento de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e a solução foi filtrada com Celite<sup>®</sup>. A solução de difenilfosfinato de amônio foi adicionada gota-a-gota à solução de prata, formando instantaneamente um precipitado branco. Após a agitação a mistura foi filtrada a vácuo, lavado com água destilada e depois com acetona, e o sólido branco armazenado no dessecador. Os cristais incolores de **1** foram obtidos no filtrado da reação, por filtração antes de secar totalmente o solvente. Massa do produto: 0,4310 g. Rendimento 83 %. Decomposição:  $373 \text{ }^\circ\text{C}$ ; espectroscopia de IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{P—C(Ph)}}$ ; 1435,96(m);  $\nu_{\text{asO—P—O}}$ ; 1039,08(m);  $\nu_{\text{sO—P—O}}$ ; 998,98(f);  $\nu_{\text{sO—P—O}}$ ; 752,79(f); 721,62(F); 697,38(F)  $\delta_{\text{C—H(Ph)}}$ ; 567,06(F)  $\delta_{\text{asO—P—O}}$ ; 544,68(m)  $\delta_{\text{O—P—O}}$ . *Análise elementar*. Composto: C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>PAg. Calculado (%) C 44,34; H 3,10. Experimental (%): C 44,25; H 3,05.

### 3.2.2. $[Ag(O_2PPh)]_n$ , **2**

Ácido fenilfosfínico (0,3526 g; 2,479 mmol) foi suspenso em 1 mL de água deionizada e 11 gotas de hidróxido de amônio foram adicionadas até reação total. O hidróxido de amônio foi adicionado em excesso e a solução foi agitada em banho de gelo até o excesso de amônia evaporasse e a solução neutralizada, isso foi acompanhado com fitas de pH. Nitrato de prata (0,4199 g, 2,479 mmol) foi dissolvido em 2 mL de água deionizada sob agitação em banho de gelo, envolto com papel alumínio e a solução foi filtrada com Celite<sup>®</sup>. Logo a solução de fenilfosfinato de amônio foi adicionada gota a gota à solução de prata, formando instantaneamente um precipitado branco metálico. Logo após, o precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada e duas vezes com acetona. A cor branca metálica escurece com pouco tempo de exposição à luz. Foi armazenado sob refrigeração, envolto em papel alumínio e papel filme. Os cristais incolores de **2** foram obtidos no filtrado da reação, através de filtração

antes da secagem total do solvente, mas não foram cristalinos suficientes para difração de raio X em monocristal. Massa do produto 0,2422 g. Rendimento 39,24 %. Decomposição: 86 °C, espectroscopia de IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2275,95(f)  $\nu\text{P—H}$ ; 1435,68(f)  $\nu\text{P—C(Ph)}$ ; 1196,91(m)  $\nu_{\text{as}}\text{O—P—O}$ ; 1170,60(F)  $\nu_{\text{s}}\text{O—P—O}$ ; 749,33(f); 701,30(f); 688,19(m)  $\delta\text{C—H(Ph)}$ ; 544,61(F)  $\delta_{\text{a-s}}\text{O—P—O}$ ; 505,84(m)  $\delta\text{O—P—O}$ . *Análise elementar*. Composto:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{PAg}$ . Calculado (%): C 28,95; H 2,43. Experimental (%): não foi realizada devido à instabilidade do produto e a análise ser em São Paulo.

### 3.2.3. $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , **3**· $\text{H}_2\text{O}$

O polímero de coordenação  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ , **1** (0,0545 g; 0,1538 mmol) foi suspenso em 2 mL de metanol, sob agitação a temperatura ambiente e protegido da luz. Trifenilfosfina (0,0828 g; 0,3050 mmol) foi dissolvida em 2 mL de metanol, sob agitação e leve aquecimento. A solução foi filtrada com Celite<sup>®</sup> e adicionada gota a gota na suspensão do polímero que reagiu lentamente, tornando a solução límpida, porém pouco escura devido a formação de prata coloidal. A solução foi filtrada com Celite<sup>®</sup> e armazenada no dessecador para evaporação lenta e cristalização. Os cristais incolores do **3**· $\text{H}_2\text{O}$  com formato de blocos irregulares, foram obtidos com evaporação lenta do solvente e filtrados antes que o solvente secasse totalmente. Os cristais são bem translúcidos enquanto estão dentro do solvente, todavia quando retirados, perdem o brilho e a transparência, isto é, perderam a cristalinidade. Massa do produto: 0,1198 g. Rendimento: 92,50%. PF: 165 °C; espectroscopia de IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1434,45 (F)  $\nu\text{P—C(Ph)}$ ; 1191,38(F)  $\nu_{\text{as}}\text{O—P—O}$ ; 1094,03(F)  $\nu_{\text{s}}\text{O—P—O}$ ; 747,47(F); 720,80(F); 695,16(F)  $\delta\text{C—H(Ph)}$ ; 566,03(F)  $\delta_{\text{as}}\text{O—P—O}$ ; 544,05(m)  $\delta\text{O—P—O}$ . *Análise elementar*. Composto:  $\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_3\text{Ag}$ . Calculado (%): C 65,09; H 5,01. Experimental (%): C 65,95 H 5,10.

### 3.2.4. $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , **3**· $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Cristais do composto **3**· $\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em acetona e recristalizados com a evaporação lenta do solvente obtendo-se o (**3**· $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), antes da evaporação total do solvente os cristais foram filtrados. Os cristais são bem translúcidos dentro do solvente mas, perdem o brilho e a transparência quando são retirados do solvente, isto é, perderam a cristalinidade. PF: 130 °C; espectroscopia de IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1434,70(F)  $\nu\text{P—C(Ph)}$ ; 1163,27(F)  $\nu_{\text{as}}\text{O—P—O}$ ; 1124,74(F)  $\nu_{\text{s}}\text{O—P—O}$ ; 747,99(F); 721,02(m); 694,66(F)  $\delta\text{C—H(Ph)}$ ; 555,13(F)  $\delta_{\text{a-s}}\text{O—P—O}$ ; 511,80(m)  $\delta\text{O—P—O}$ .

### 3.2.5. $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , **4**

Trifenilfosfina (0,0898 g; 0,3362 mmol) foi dissolvida em 3 mL de metanol sob agitação e leve aquecimento. O polímero  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})]_n$ , **2** (0,0433 g; 0,1681 mmol) foi suspenso em 2 mL de metanol em banho de gelo. A solução de trifenilfosfina foi adicionada gota a gota à suspensão do polímero, o qual reagiu lentamente. A solução foi armazenada no dessecador para evaporação lenta do solvente e cristalização. Antes que secasse totalmente o solvente os cristais incolores, com formato irregular, foram filtrados. Obteve-se 0,1202 g do produto. Rendimento de 92,43%. PF: 125 °C escurece e 135 funde °C. Espectroscopia de IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2273,58(f)  $\nu\text{P—H}$ ; 1434,71(F)  $\nu\text{P—C(Ph)}$ ; 1182,71(F)  $\nu_{\text{as}}\text{O—P—O}$ ; 1141,52(m)  $\nu_{\text{s}}\text{O—P—O}$ ; 745,38(F); 693,27(F)  $\delta\text{C—H(Ph)}$ ; 546,00(f)  $\delta_{\text{as}}\text{O—P—O}$ ; 503,52(m)  $\delta\text{O—P—O}$ .

O. *Análise elementar*. Composto:  $C_{42}H_{36}O_2P_3Ag$ . Calculado (%): C 63,73; H 4,84 Experimental (%): C 63,79 H 4,79.

### 3.2.6. $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(iPrOH)]$ , **5**

O polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1** (0,0780 g; 0,2422 mmol) foi suspenso em 2 mL de isopropanol, sob agitação a temperatura ambiente e protegido da luz. Trifenilfosfina (0,1200 g; 0,4845 mmol) foi dissolvida em 4 mL de isopropanol, sob agitação e leve aquecimento. A solução foi filtrada com Celite® e gota a gota adicionada na suspensão do polímero que dissolveu-se lentamente, tornando a solução translúcida, armazenada no dessecador para evaporação lenta e cristalização. Os cristais foram filtrados antes de secar o solvente afim preservar a pureza. Com o tempo os cristais se ficarem em ambiente aberto perdem a cristalinidade, e isto é atribuído à perda do isopropanol. Massa do produto: 0,1857 g. Rendimento: 92,87%. PF: 98 °C; espectroscopia de IV ( $cm^{-1}$ ): 1434,53 (F)  $\nu_{P-C(Ph)}$ ; 1190,62(F)  $\nu_{as}O-P-O$ ; 1093,96(F)  $\nu_sO-P-O$ ; 747,57(F); 721,01(F); 695,84(F)  $\delta C-H(Ph)$ ; 565,77(F)  $\delta_{as}O-P-O$ ; 543,78(F)  $\delta O-P-O$ . *Análise elementar*. Composto:  $C_{51}H_{48}O_3P_3Ag$ . Calculado (%): C 67,33; H 5,32. Experimental (%): C 67,14; H 5,46.

### 3.2.7. $[Ag_3(Cl)_2(dppe)_3(O_2PPh_2)] \cdot 2H_2O$ , **6**

*Síntese de complexação de dppe ao difenilfosfinato de prata(I)*:

Bis(difenilfosfino)etano, (0,925 g; 0,2306 mmol) foi dissolvido em 4 mL de acetona e 8 mL de álcool isopropílico, sob agitação a 80 °C. Difenilfosfinato de prata (I) (0,0753 g; 0,2306 mmol) foi suspenso em 2 mL de acetona e 2 mL de álcool isopropílico, a temperatura ambiente e protegido da luz. A solução do dppe foi adicionada a suspensão do polímero e não solubilizou. Mais um equivalente de dppe (0,0924 g; 0,2306 mmol) foi dissolvido nas mesmas condições. Não houve cristalização mesmo depois que o solvente evaporou todo. Dissolveu-se com 5 mL de álcool isopropílico e solução foi posta em uma cápsula para reação solvotermal, com taxa de aquecimento foi de 30 a 120 °C por 74 horas. Obteve-se 0,2256 g de precipitado branco e um único cristal, que foi usado para difração de raio X em monocristal. Rendimento: 97,84%. PF: 230 °C. No cristal, dois átomos de cloro se complexaram aos centros metálicos, eles são provenientes da cápsula que foi lavada com água régia, e provavelmente ficaram na porosidade do teflon.

*A síntese estequiométrica a partir de cloreto de prata:*

Bis(difenilfosfino)etano, (0,2647 g; 6,640 mmol), cloreto de prata, (0,0637 g; 4,427 mmol) e o polímero  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1** (0,0725 g; 2,213 mmol) foram solubilizados parcialmente em 4 mL de acetona e 8 mL de álcool isopropílico, sob aquecimento de 80 °C por 30 minutos. A suspensão foi posta em uma cápsula para reação solvotermal, com taxa de aquecimento foi de 30 a 120 °C por 74 horas. Não houve formação de cristais e o solvente evaporou no dessecador. Obteve-se 0,1917 g de pó microcristalino branco. As análises foram feitas com o resíduo, e em outras tentativas de sintetizar, o resultado obtido foi reprodutivo, até mesmo a não obtenção de cristais. Rendimento: 95,85% PF: 230 °C. Espectroscopia de IV ( $cm^{-1}$ ): 1434,32(F)  $\nu_{P-C(Ph)}$ ; 1175,43(F)  $\nu_{as}O-P-O$ ; 1125,92(F)  $\nu_sO-P-O$ ; 742,20(F); 722,18(F); 694,42(F)  $\delta C-H(Ph)$ ; 553,74(m)  $\delta_{as}O-P-O$ ; 511,19(F)  $\delta O-P-O$ . *Análise*

*elementar*. Composto:  $C_{90}H_{86}Ag_3Cl_2O_4P_7$ . Calculado (%): C 58,65 %; H 4,70 %. Experimental (%): C 56,28; H 4,75.

Tabela 4. Parâmetros Cristalográficos

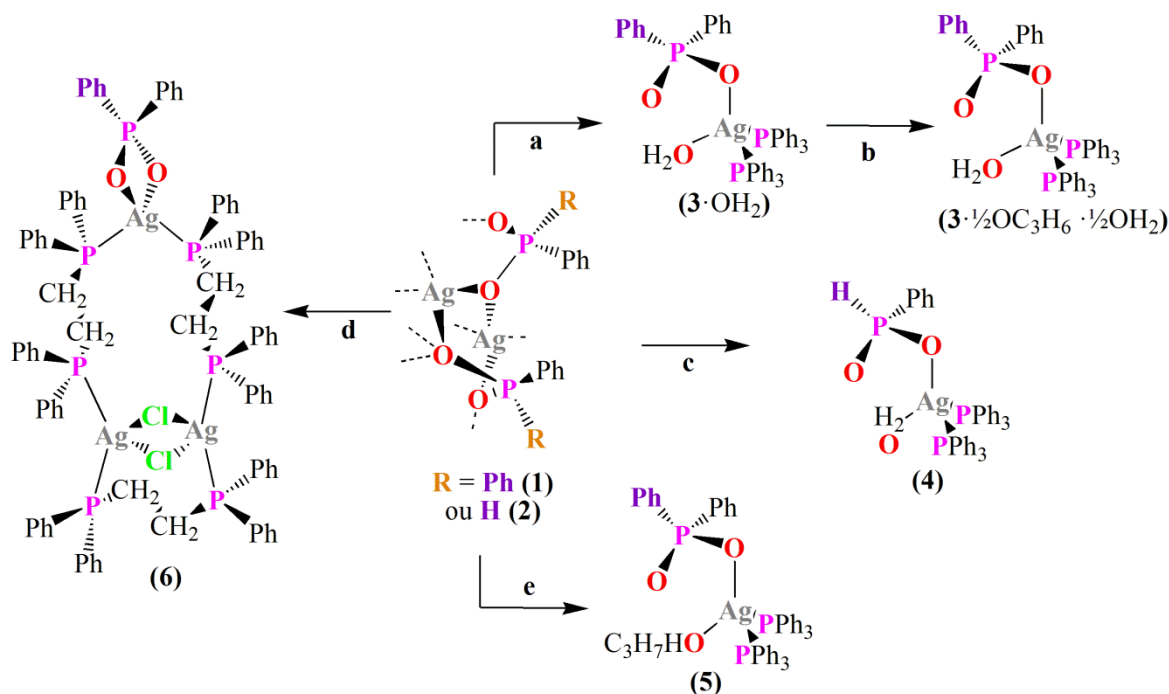
Código de Identificação	1	3·H <sub>2</sub> O	3·½C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O·½H <sub>2</sub> O	4	5	6
Fórmula Molecular	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> AgO <sub>2</sub> P	C <sub>48</sub> H <sub>44</sub> AgO <sub>4</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>99</sub> H <sub>92</sub> Ag <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>39</sub> AgO <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>51</sub> H <sub>48</sub> AgO <sub>3</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>90</sub> H <sub>82</sub> Ag <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>7</sub>
Massa Molar	325,04	885,61	1811,29	792,55	909,67	1838,86
Temperatura	296(2) K	296(2) K	100(2) K	296(2) K	296(2) K	150(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Cc</i>	<i>Cc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i>	5,9066(4) Å	16,3462(8) Å	16,2007(6) Å	12,4179(16) Å	13,191(4) Å	24,5639(14) Å
<i>b</i>	24,0817(15) Å	23,2640(12) Å	23,0177(9) Å	12,7207(16) Å	13,322(4) Å	17,9699(10) Å
<i>c</i>	15,7691(9) Å	24,3904(13) Å	24,0363(9) Å	13,2240(17) Å	14,140(5) Å	19,6653(13) Å
$\alpha$	90 °	90 °	90 °	78,990(6) °	83,331(15) °	90 °
$\beta$	92,676(3) °	103,265(2) °	103,783(2) °	63,771(6) °	73,694 (15) °	95,099(3) °
$\gamma$	90 °	90 °	90 °	78,664(6) °	68,503(15) °	90 °
Volume	2240,6(2) Å <sup>3</sup>	9027,7(8) Å <sup>3</sup>	8705,1(6) Å <sup>3</sup>	1824,4(4) Å <sup>3</sup>	2218,7 (13) Å <sup>3</sup>	8646,1(9) Å <sup>3</sup>
<i>Z</i>	8	8	4	2	2	4
Parâmetro de Flack		0,047(11)	0,060(5)			
$\rho$ (calc.)	1,927 mg/m <sup>3</sup>	1,303 mg/m <sup>3</sup>	1,382 mg/m <sup>3</sup>	1,431 mg/m <sup>3</sup>	1,362 mg/m <sup>3</sup>	1,413 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	1,921 mm <sup>-1</sup>	0,594 mm <sup>-1</sup>	0,617 mm <sup>-1</sup>	0,723 mm <sup>-1</sup>	0,604 mm <sup>-1</sup>	0,912 mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	1280	3648	3736	812	940	3736
Tamanho do cristal	0,640 × 0,040 × 0,040 mm <sup>3</sup>	0,24 × 0,25 × 0,33 mm <sup>3</sup>	0,450 × 0,430 × 0,400 mm <sup>3</sup>	0,448 × 0,251 × 0,072 mm <sup>3</sup>	0,320 × 0,318 × 0,090 mm <sup>3</sup>	0,350 × 0,290 × 0,280 mm <sup>3</sup>
Região de varredura $\theta$	2,13 a 30,56 °	1,55 a 30,53 °	1,64 a 30,60 °	1,64 a 30,71 °	2,556 a 22,989 °	1,66 a 30,62 °
Índices de varredura	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 34, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 33, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -33 ≤ <i>l</i> ≤ 34	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-35 ≤ <i>h</i> ≤ 35, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Reflexões coletadas	54694	169292	160033	147743	63487	80331

Código de Identificação	1	3·H <sub>2</sub> O	3·½C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O·½H <sub>2</sub> O	4	5	6
Reflexões independentes	6855	27331	25936	11181	9889	13327
$R_{\text{int}}$	0,0487	0,0284	0,0284	0,0543	0,0896	0,0316
$R_{\text{sigma}}$	0,0477	0,0258	0,0255	0,0425	0,1192	0,0242
Completude $\theta$	99,3 % (30,56 °)	99,8 % (30,53 °)	99,6 % (30,60 °)	98,6 % (30,71 °)	80,2 %	99,9 %
Correlação de absorção	Numérico	Multi-scan	Multi-scan	Numérico	Numérico	Numérico
$T_{\text{min}}$	0,614	0,7143	0,704	0,830	0,868	0,7671
$T_{\text{max}}$	0,953	0,7461	0,792	0,950	0,962	0,8937
Dados / restrições / parâmetros	6855 / 0 / 289	27331 / 2 / 1010	25936 / 2 / 1055	11181 / 3 / 451	9889 / 0 / 525	13327 / 0 / 482
Goodness ( $F^2$ )	1,003	1,050	1,028	1,014	1,004	1,098
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,0383	0,0372	0,0220	0,0356	0,0650	0,0769
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0604	0,1089	0,0502	0,0670	0,1585	0,1977
$R_1$	0,0873	0,0547	0,0242	0,0738	0,1916	0,1012
$wR_2$	0,0713	0,1215	0,0512	0,0780	0,2327	0,2261
$\rho_{\text{max}}$	0,760 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0,848 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0,433 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	0,376 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	1,152 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	6,421 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>
$\rho_{\text{min}}$	-0,904 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-0,391 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-0,366 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-0,624 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1,152 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>	-1,050 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

## 4. Resultados e discussão

O aferimento por microscopia de varredura eletrônica é apropriado para gerar imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, que são úteis para avaliar a estrutura superficial, estimando forma e tamanho dos cristais e cristalitos. A análise termogravimétrica monitora a variação de massa das amostras e fornece informações importantes sobre decomposição dos produtos. A estabilidade térmica dos compostos é determinante no estudo de prováveis aplicações e vários fatores são relevantes para esta determinação, dentre eles a composição, a entalpia de ligação, a energia envolvida no empacotamento do sistema cristalino. A difração por raios X em pó usado para verificar a cristalinidade, a pureza do produto e distâncias interplanares. Comparando os difratogramas experimentais, quando possível, com difratogramas simulados por dados obtidos por difração de raios X em monocristal, pelo método de Rietveld<sup>23</sup> com parâmetros fundamentais, empregando-se o programa TOPAS.<sup>24</sup> A difração por raios X em monocristal é utilizada para determinação das estruturas cristalinas, o feixe de raios X, que tem mesma ordem grandeza dos átomos e distâncias interatômicas, é difundido e fornece um conjunto de intensidades que aplicadas à lei de Bragg determina as estruturas com alta confiabilidade. A análise elementar é empregada para comprovar a composição química e proporção elementar da fórmula mínima.

### 4.1. Sínteses e cristalização dos compostos

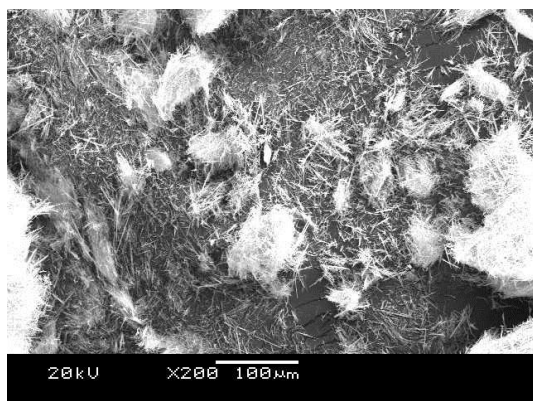




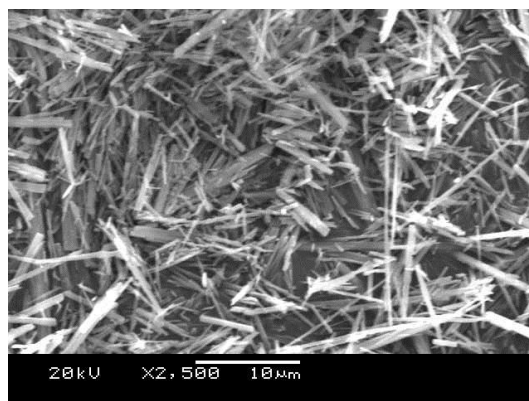
Os compostos foram obtidos inicialmente com as sínteses que deram origem aos polímeros de coordenação **1** e **2**. O ácido difenilfosfínico em **1** e o ácido fenilfosfínico em **2** foram desprotonados em uma neutralização com amônia. Logo os sais fosfinatos de ambos foram obtidos com a adição de solução de nitrato de prata(I). Estes polímeros serviram de precursores para os demais complexos sintetizados, onde a partir do polímero **1** com dois equivalentes de trifenilfosfina em metanol, obteve-se o complexo **3**·H<sub>2</sub>O, logo recristalizando-o em acetona obteve-se o **3**·½C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O·½H<sub>2</sub>O. O complexo **4** foi obtido com a complexação de dois equivalentes de trifenilfosfinas ao polímero **2** e como solvente foi utilizado metanol. O complexo **5** obteve-se com repetição da complexação de dois equivalente de trifelfosfina ao polímero **1**, no entanto, com uso de isopropanol como solvente. O complexo **6** foi obtido com a complexação de: dois equivalentes de bis(difenilfosfino)etano e dois equivalente de cloreto de prata(I) ao polímero **1**, por reação solvotermal e como solvente isopropanol e acetona.

#### **4.2. Análise por microscopia**

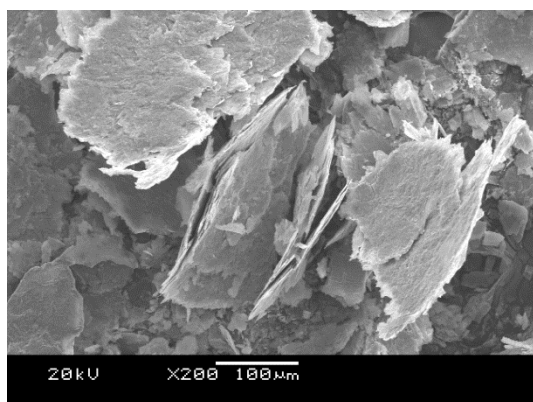
A análise de microscopia de varredura eletrônica (MEV) é apropriado para gerar imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, que são úteis para avaliar a morfologia dos cristais observando a estrutura superficial, estimando forma e tamanho dos cristais e cristalitos. Os compostos relatados tem morfologias diferenciadas como agulhas, placas e blocos, com isso comprova-se a dimensionalidade dos polímeros e compostos moleculares. Quando essa análise não foi possível ou apropriada, a imagens foram obtidas por microscópio comum ou pela câmera do difratômetro. Análises por MEV mostram a formação das agulhas microcristalinas para **1**, com tamanho estimado em 0,5 µm × 0,5 µm × 10 µm; enquanto foram encontradas placas finas para **2**, com tamanho estimado em 0,5 µm × 50 µm × 100 µm, Figura 3. O formato de agulha de **1** é resultante do crescimento de sua estrutura em uma dimensão; foi determinado que **1** é um polímero de coordenação unidimensional. O formato de placas de **2** corresponde ao crescimento em duas dimensões; isso sugere que a estrutura polimérica é bidimensional, apesar da estrutura não ter sido determinada. O difratograma de raio X de pó de **2** também mostra características de polímero bidimensional (a seguir). Imagens do complexo **3** obtidas por MEV mostram a formação de blocos irregulares. Tamanho estimados em 100 µm × 250 µm × 300 µm com variações e cristalitos na superfície dos cristais, Figura 4. O complexo **4** tem formato irregular, observada em fotos obtidas no microscópio comum, Figura 5(a). O cristal utilizado para difração de raio X de monocristal foi cortado dos blocos maiores, Figura 5(b). O complexo **5** tem formato de blocos regulares. Tamanho estimado em 3 µm × 20 µm × 25 µm, Figura 6. O complexo **6** tem formato de bloco irregular, e imagens dele somente foram obtidas pelo microscópio do difratômetro, pois apenas um cristal formou-se, Figura 7.



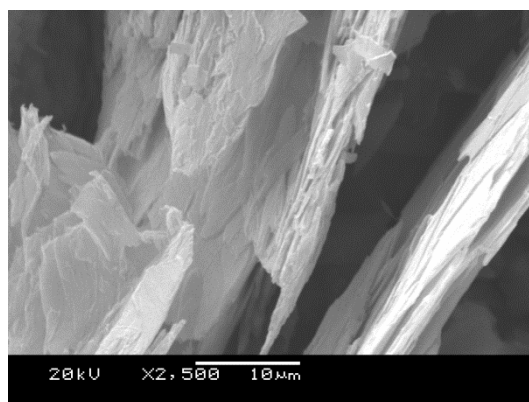
(a)



(b)

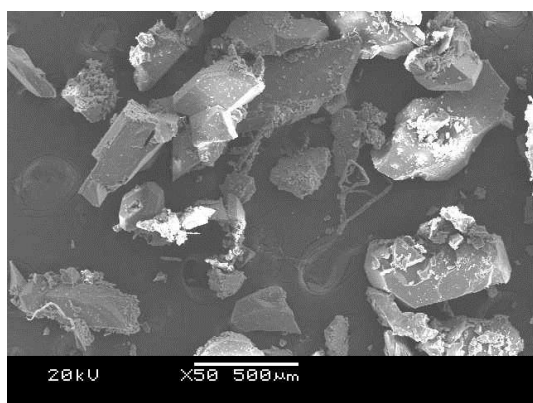


(c)

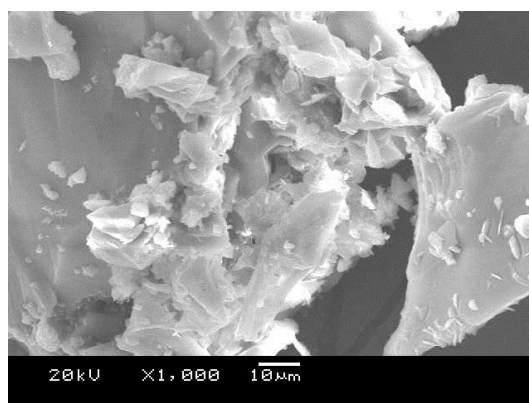


(d)

Figura 3. Imagem do precipitado das reações obtidas através de microscopia de varredura eletrônica, (a) e (b) formato de agulhas do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh)_2]_n$ , **1**, (c) e (d) formato de placas finas do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh)]_n$ , **2**.



(a)



(b)

Figura 4. Imagem dos cristais da reação de complexação  $3 \cdot H_2O$  obtidas através de microscopia de varredura eletrônica (a) forma de blocos irregulares, (b) cristalinhas na superfície do cristal.

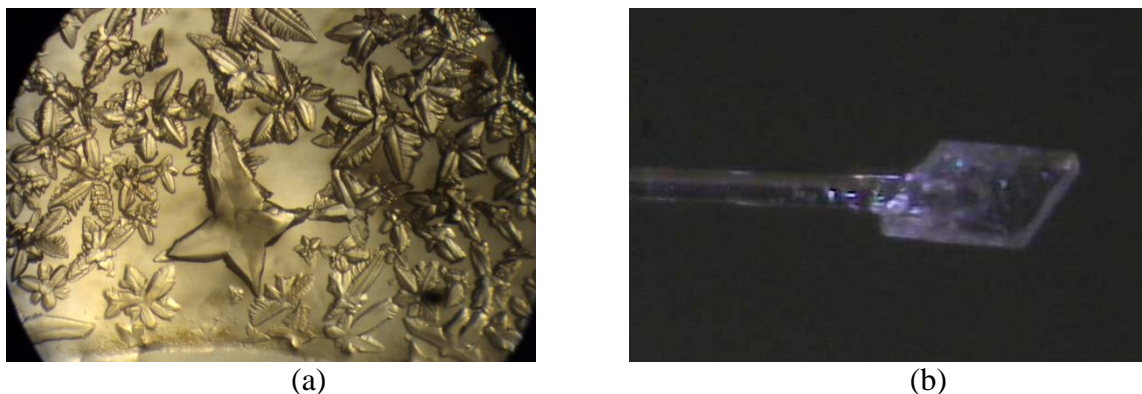


Figura 5. Imagens dos cristais do complexo de coordenação  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , **4** obtidas por microscópio comum e pela câmera difratômetro de monocristal (a) forma irregular, (b) obtido por corte dos blocos maiores.

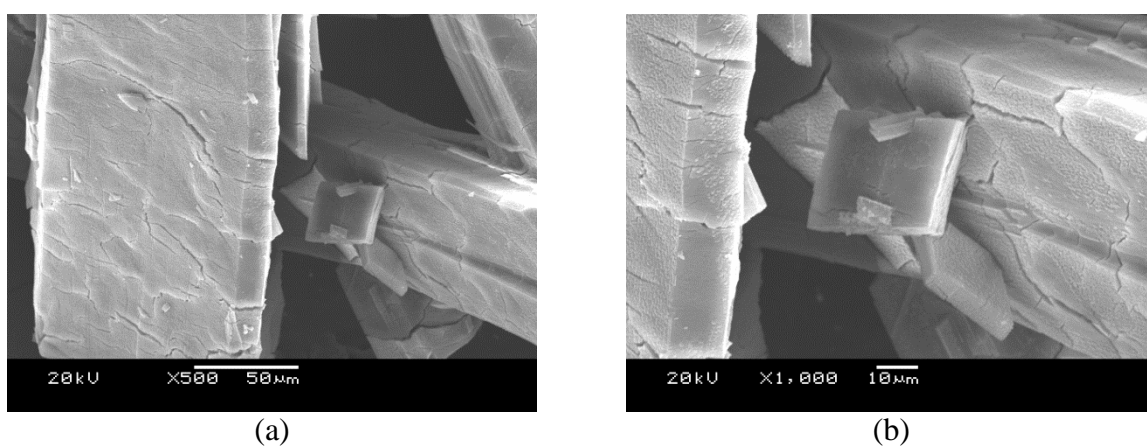


Figura 6. Imagens dos cristais do complexo de coordenação  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(i\text{PrOH})]$ , **5**, obtidas por microscopia de varredura eletrônica.

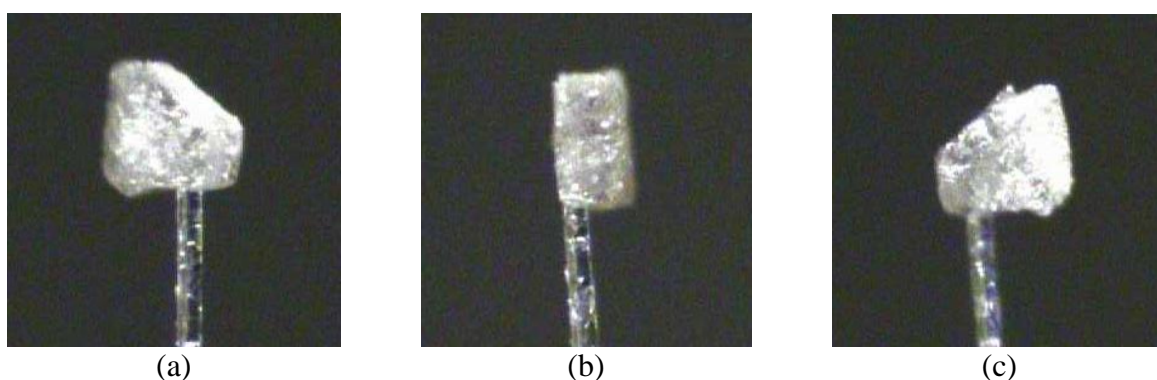


Figura 7. Imagens de bloco irregular do cristal do  $[\text{Ag}_3(\text{Cl})_2(\text{dppe})_3(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **6** imagens obtidas pelo microscópio do difratômetro por ângulos diferentes.

#### 4.3. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica monitora a variação de massa das amostras e fornece informações importantes sobre decomposição dos produtos. As análises termogravimétricas comprovaram a perda de solventes dos compostos solvatados - **3**· $\text{H}_2\text{O}$ , **4**, **5** e **6** - e também a estabilidade térmica de todos os compostos relatados neste trabalho com exceção do complexo  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , os termogramas estão nos anexos na página 111. O polímero de coordenação **1** comprovou que não há presença de solventes e tem uma estabilidade térmica eleva-

da sem nenhuma perda de massa até 358 °C. Há apenas uma perda de massa de 61,39% % ( $\approx$  372 °C) e a massa residual é de 38,61%. O polímero de coordenação **2**, revela uma perda de 3,06% de massa em torno de 70 °C. O formato inicial da curva com pico negativo sugere que o composto sofreu desprendimento de gás em uma microexplosão, que ocasiona um deslocamento de parte da amostra do porta-amostras, sendo que a amostra volta ao porta-amostra em alguns segundos. A maior perda de massa é de 38,28% ( $\approx$  356 °C). Na verificação do ponto de fusão do composto é possível ver um deslocamento vertical no capilar que sugere a microexplosão da amostra, que por segundos é deslocada para cima e logo retorna ao fundo do capilar, sendo observado em seguida o escurecimento da amostra em 86 °C. Estas análises revelam que a estabilidade térmica do polímero **2** é muito menor do polímero **1**. O TGA do complexo de coordenação **3**·H<sub>2</sub>O comprovou a presença de água com uma perda *ca.* 81 °C de água solvatada e outra *ca.* 102 °C de água complexada. O total de perda de massa experimental é de 4,73%; a percentagem teórica das duas moléculas de água correspondem a 4,07%. O TGA também mostrou outras duas perdas, uma de 25,12% ( $\approx$  207 °C) e outra de 55,01% ( $\approx$  261 °C), com uma massa residual de 15,14%. O TGA do complexo de coordenação **4**, comprova a presença de água complexada ao centro de Ag. O total de perda de massa experimental é de 2,41% ( $\approx$  113 °C); a percentagem teórica de massa de água corresponde a 2,28%. O TGA também mostrou outras duas perdas, uma de 66,40% ( $\approx$  215 °C) e outra de 14,98% ( $\approx$  330 °C), e a massa residual é de 16,34%. O TGA do complexo de coordenação **5**, comprova a presença do solvente isopropanol complexado. O total de perda de massa experimental é de 6,85% ( $\approx$  93,47 °C); a percentagem teórica da molécula de isopropanol corresponde teoricamente a 6,64%. O TGA também mostrou outras duas perdas, uma perda de 25,44% ( $\approx$  209 °C) e outra de 55,81% ( $\approx$  348 °C) e a massa residual é de 11,90%. O TGA do complexo de coordenação **6** comprova a perda *ca.* 162 °C de águas solvatadas. O total de perda de massa experimental é de 1,17%; a percentagem teórica de massa de água corresponde a 1,93%. O TGA também mostra outra perda de massa experimental de 73,58% ( $\approx$  316 °C) e a massa residual é de 25,25%.

#### **4.4. Espectroscopia de infravermelho**

A espectroscopia na região do infravermelho é a primeira técnica empregada para caracterizar os compostos, a fim de averiguar a obtenção dos produtos. Os polímeros e complexos de coordenação apresentam as bandas características de estiramentos e deformações P–O, P=O, O—P—O e as principais dos grupos fenílicos que são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6. Os espectros de todos os compostos estão no anexo. As vibrações foram comparadas aos cálculos feitos pelo programa Gaussian 09 C.03<sup>25</sup>, com conjunto de bases usado e cálculos DFT 6-31G; e também a dados encontrados na literatura apresentando uma boa correlação.<sup>26–29</sup> As frequências calculadas foram corrigidas pelo fator vibracional de escala de frequência = 0,9029.<sup>30</sup>

Tabela 5. Bandas de vibração e estiramento na espectroscopia de I.V.

Vibração	Ácido fenilfosfínico		Ácido difenilfosfínico	
	(exp.)	(calc.)	(exp.)	(calc.)
$\nu_{\text{P—OH}}$	2600,21(f) 1678,12(m)	—	2615,95(f) 1690,50(F)	—
$\nu_{\text{P—H}}$	2272, 24(m)	2108,28(F)	—	—
$\nu_{\text{P—C(Ph)}}$	1439,60(F)	1354,79(f)	1484,42(f)	1355,63(f)
$\nu_{\text{asO—P—O}}$	1198,73 (F)	970,56(F)	1180,60(m)	1030,98(F)
$\nu_{\text{sO—P—O}}$	1102,65(F)	960,26 (m)	1069,33(m)	963,76(F)
$\delta_{\text{O=P—OH}}$	1678,12(m) 988,09(F)	1024,05(m) 914,28 (f)	1690,50(m) 961,04(m)	— 939,39(F)
$\delta_{\text{P—H}}$	891,20(m)	799,66(m)	—	—
$\delta_{\text{C—H(Ph)}}$	751,07(F)	703,65(m)	756,90(m)	668,59(m)
	707,59 (f)	668,76(m)	728,54(F)	661,46(F)
	692,94 (F)	630,61(m)	694,00(m)	623,16(F)
$\delta_{\text{asO—P—O}}$	533,54 (F)	462,74(m)	525,17(F)	482,16(F)
$\delta_{\text{O—P—O}}$	462,91(m)	384,67(m)	436,60(f)	415,82(m)

Tabela 6. Principais bandas vibracionais da espectroscopia de infravermelho.

Vibração	Composto						
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3·H<sub>2</sub>O</b>	<b>3·½C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> O·½H<sub>2</sub>O</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
$\nu_{\text{P—H}}$	—	2275,95(f)	—	—	2273,58(f)	—	—
$\nu_{\text{P—C(Ph)}}$	1435,96(m)	1435,68(f)	1434,45 (F)	1434,70(F)	1434,71(F)	1434,32(F)	1434,32 (F)
$\nu_{\text{asO—P—O}}$	1039,08(m)	1196,91(m)	1191,38(F)	1163,27(F)	1182,71(F)	1190,62(F)	1175,43(F)
$\nu_{\text{sO—P—O}}$	998,98(f)	1170,60(F)	1094,03(F)	1124,74(F)	1141,52(m)	1126,14(F)	1099,55(F)
$\delta_{\text{P—H}}$	—	1004,82(f)	—	—	995,47(f)	—	—
$\delta_{\text{C—H(Ph)}}$	752,79(f)	749,33(f)	747,47(F)	747,99(F)	745,38(F)	747,57(F)	742,20(F)
	721,62(F)	701,30(f)	720,80(F)	721,02(m)	693,27(F)	721,01(F)	7222,18(F)
	697,38(F)	688,19(m)	695,16(F)	694,66(F)		695,84(F)	694,42(F)
$\delta_{\text{asO—P—O}}$	567,06(F)	544,61(F)	566,03(F)	555,13(F)	546,00(f)	565,77(m)	553,74(F)
$\delta_{\text{O—P—O}}$	544,68(m)	505,84(m)	508,47(m)	511,80(m)	503,5 (m)	508,53(F)	511,19(F)

Intensidades: F = forte, m = média, f = fraca

#### 4.5. Difração de raio X de monocristal

##### 4.5.1. Estrutura cristalina do difenilfosfinato de prata(I), **1**

Os cristais incolores, em formato de agulhas do complexo polimérico *catena*-poli[prata(I)- $\mu$ -difenilfosfinato], **1** foram obtidos no filtrado da reação, por filtração antes da

evaporação total do solvente. A estrutura cristalina, resolvida no grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ , possui duas fórmulas mínimas cristalograficamente independentes  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$  na unidade assimétrica, Figura 8. A estrutura de **1** apresenta cadeias poliméricas paralelas ao eixo cristalográfico  $a$  formadas por um sistema complexo de ligantes difenilfosfinatos em ponte entre os átomos de prata, Figura 9. Nesse sistema, o ligante difenilfosfinato com átomo P1 forma ponte entre três átomos de prata, dois por um oxigênio e um para outro, Figura 10(a), e o ligante com átomo P2 forma ponte entre cinco átomos de prata, três por um oxigênio e dois para outro, Figura 10(b). Um conjunto de quatro fórmulas mínimas forma um grupo de poliedros unidos por arestas que, por sua vez, são unidos por dois vértices distintos, Figura 12. O crescimento da cadeia polimérica é dado por dois centros de inversão distintos – um no centro do grupo de poliedros e outro entre dois grupos de quatro poliedros – e pela translação paralela ao eixo cristalográfico  $a$ .

Não há interações fortes entre as cadeias poliméricas como visto no empacotamento, Figura 13. O empacotamento das cadeias é feito por um glide  $c$  perpendicular ao eixo cristalográfico  $b$  e  $2_1$  paralelo ao eixo cristalográfico  $b$ . Apesar de que os grupos fenílicos que estão na parte exterior das cadeias, não há interações  $\pi-\pi$ . A distância entre os centroides mais próximos de grupos fenílicos de cadeias vizinhas é 4,975 Å e o ângulo entre os planos é 51,67 °, Figura 14. Ângulo entre os planos das fenilas com centroides mais próximos do polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**. Figura 14.

As distâncias das ligações em **1** são consideradas normais usando o programa Mogul<sup>17</sup> pois quando comparadas as distâncias dos fragmentos similares, todas tem z-score menor que 2. No entanto foram encontrados três ângulos significativamente diferentes quando comparados aos fragmentos: O22—P2—C211, P1—C111—C112 e O22—P2—C221, Tabela 9. Essas diferenças observadas nos ângulos podem ser devido ao empacotamento da estrutura e os impedimentos estéricos dos grupos fenílicos. Nos ligantes difenilfosfinatos as distâncias P—O para P1 são iguais dentro do erro do experimento, bem como as para P2, implicando que a carga negativa é deslocalizada igualmente entre os dois átomos de oxigênio nos dois difenilfosfinatos. As distâncias Ag—O aos átomos de oxigênio ligados ao átomo P1, média de 2,2703(3) Å, são mais curtas que as distâncias aos átomos de oxigênio ligados ao átomo P2, média 2,4127(4) Å. Essa diferença pode ser atribuída por que o difenilfosfinato P2 faz duas está coordenado a dois centros metálicos a mais, e assim há um impedimento estérico maior. Os comprimentos e ângulos de ligação do composto **1** podem ser vistos no anexo, página 69.

Atrações metalofílicas com centro metálico de prata são definidas como forças atrativas Ag—Ag, e denominadas interações argentofílicas.<sup>16</sup> São caracterizadas como interações, visto que são maiores que a soma de seus raios iônicos ou covalentes, mas são menores que a soma dos raios de van der Waals, 3,44 Å,<sup>15,16,31-34</sup> sendo comparáveis em força com as ligações de hidrogênio.<sup>35</sup> Alguns complexos com esse tipo de interação foram encontrados na literatura e as distâncias são listada a seguir: ponte de acetato 3,1507(9) Å<sup>36</sup>, ponte de 4-aminoacetato 2,9460(6) Å<sup>37</sup>, hidrogenofosfato 3,076(1)<sup>38</sup>. No polímero **1** as menores distâncias observadas entre os átomos de Ag1 e Ag2 são 3,196(1) Å e 3,378(1) Å, Figura 11, e também são consideradas interações argentofílicas.

Na estrutura do polímero **1**, os átomos de prata Ag1 e Ag2 possuem geometria aproximadamente tetraédrica,<sup>39</sup> se coordenando a quatro átomos de oxigênio em distâncias que variam de 2,190(2) Å a 2,531(2) Å, Tabela 8. A distorção no tetraedro pode ser observada pelos ângulos diedros O—Ag—O menores que 90 ° da esfera de coordenação dos átomos de prata calculados pelo programa Diamond,<sup>40</sup> Tabela 8. A distorção diminui o volume do poliedro. O valor volume ideal do tetraedro foi estimado pela média das ligações e comparado ao valor do volume obtido por cálculos do programa Platon.<sup>41</sup> Essa comparação mostra que os volumes são menores sendo que em Ag1 ocupa 88,26% e Ag2 = 89,84%. O ligante difenilfosfinito tem como átomo central o fósforo, que assume geometria tetraédrica quase perfeita. O valor volume ideal do tetraedro foi estimado pela média das ligações e comparado ao valor do volume obtido por cálculos do programa Platon.<sup>41</sup> Esta comparação mostra que o volume real do poliedro tem ocupação maior que 99% para ambos os átomos de fósforo, o cálculo do volume ideal do poliedro foi estimado pela média das ligações. Os ângulos diedros calculados com programa Diamond<sup>40</sup> mostram menor ângulo 89,12(13) ° entre os planos O11—P1—O12 e C111—P1—C121 no ligante difenilfosfinito com P1 e 87,50(12) ° entre os planos O21—P2—C211 e O22—P2—C221 no ligante difenilfosfinito com P2, muito aproximados dos 90 ° de um tetraedro perfeito. A simetria do ligante é aproximadamente  $2m$ , que tem um eixo de rotação e dois planos de espelhamento que passam pelo átomo de fósforo.

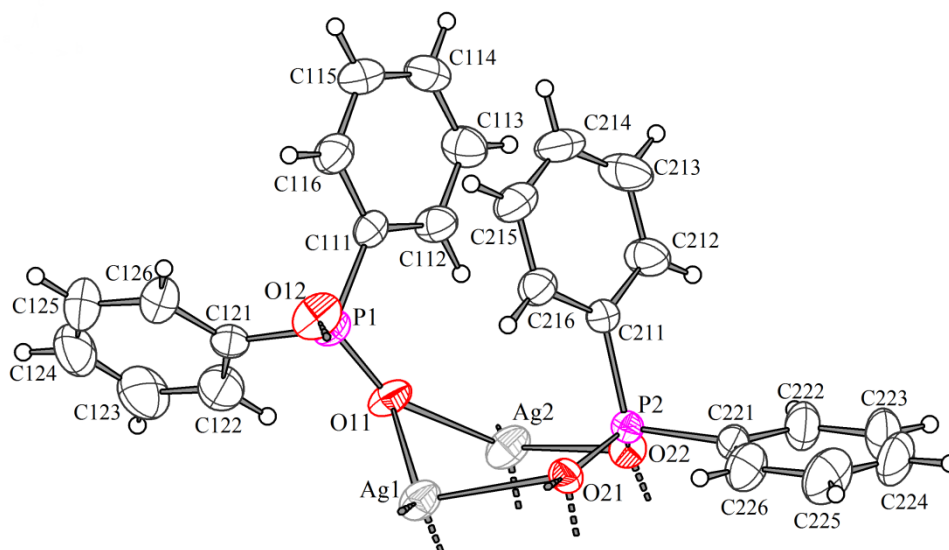


Figura 8. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, operador de simetria  $b-x, 1-y, 1-z; c-1+x, y, z$ .

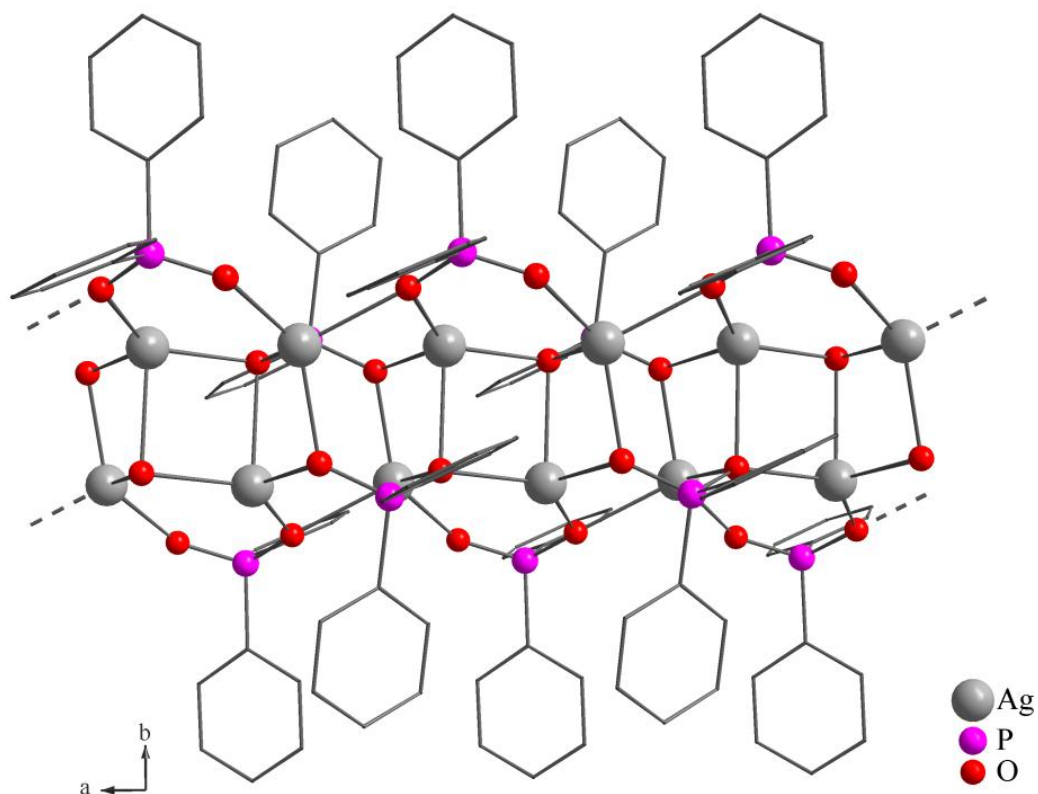


Figura 9. Polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, os hidrogênios dos grupos fenílicos foram omitidos para melhor visualização.

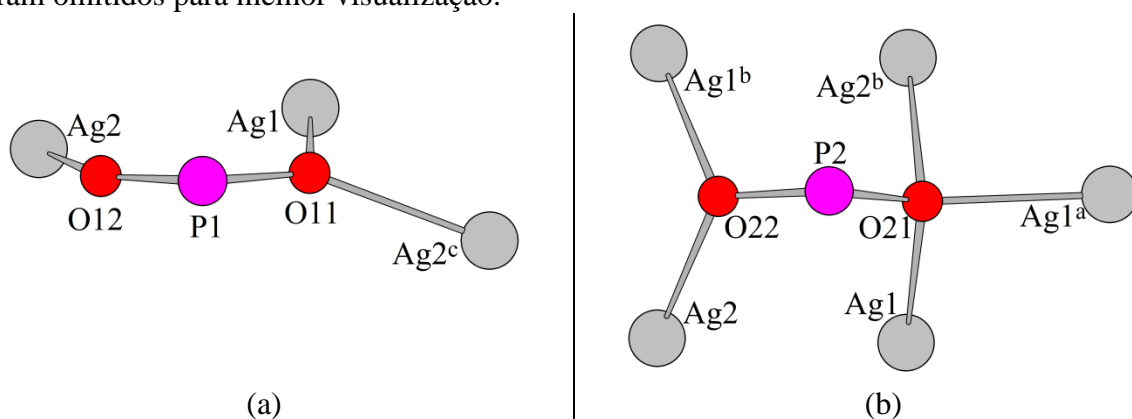


Figura 10. Ligações em ponte dos ligantes difenilfosfinatos no polímero de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)]_n$ , **1**, (a) para ligações do P1 e (b) para o P2, operadores de simetria <sup>a</sup> $-x, -y, -z$ ; <sup>b</sup> $-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>c</sup> $-1+x, y, z$ .

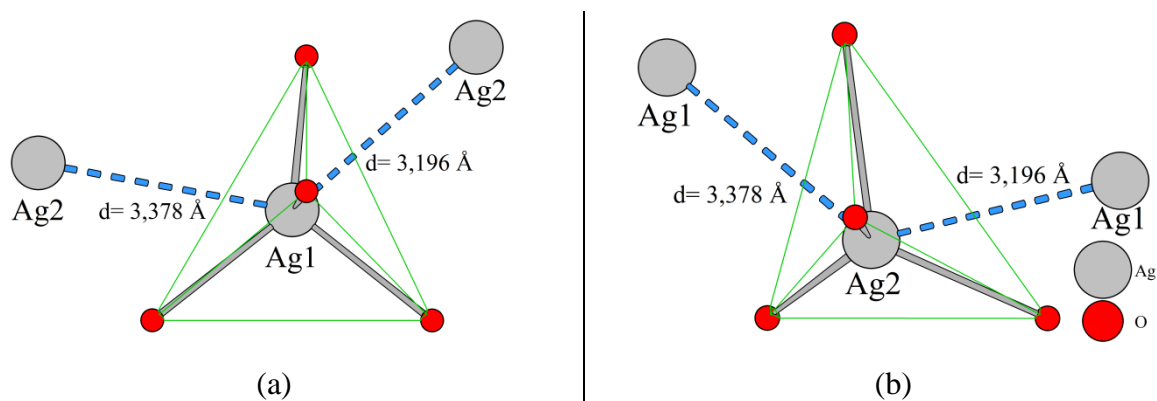




Figura 11. Interações argentofílicas nas esferas de coordenação (a) Ag1 e (b) Ag2 no polímero de coordenação  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ , **1**.

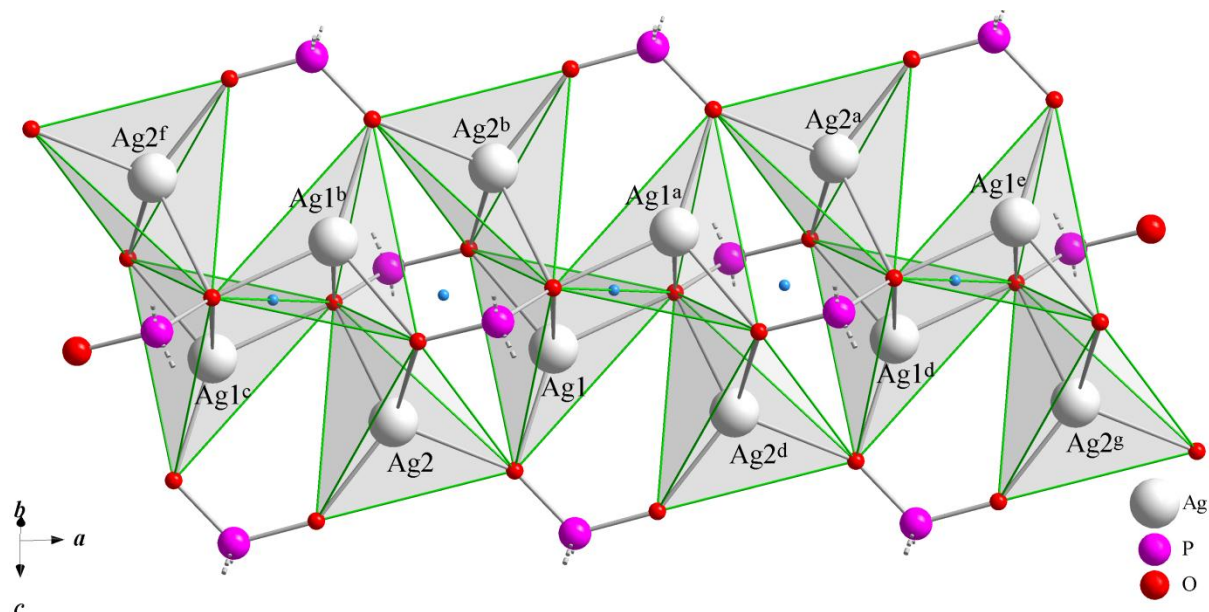


Figura 12. Projeção da sequência de poliedros no arranjo polimérico  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ , **1** ao longo do eixo cristalográfico  $a$ , e operadores de simetria: <sup>a</sup> $1-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>b</sup> $1-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>c</sup> $1+x, y, z$ ; <sup>d</sup> $1+x, y, z$ ; <sup>e</sup> $2-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>f</sup> $-1-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>g</sup> $2+x, y, z$ . As esferas azuis representam as inversões.

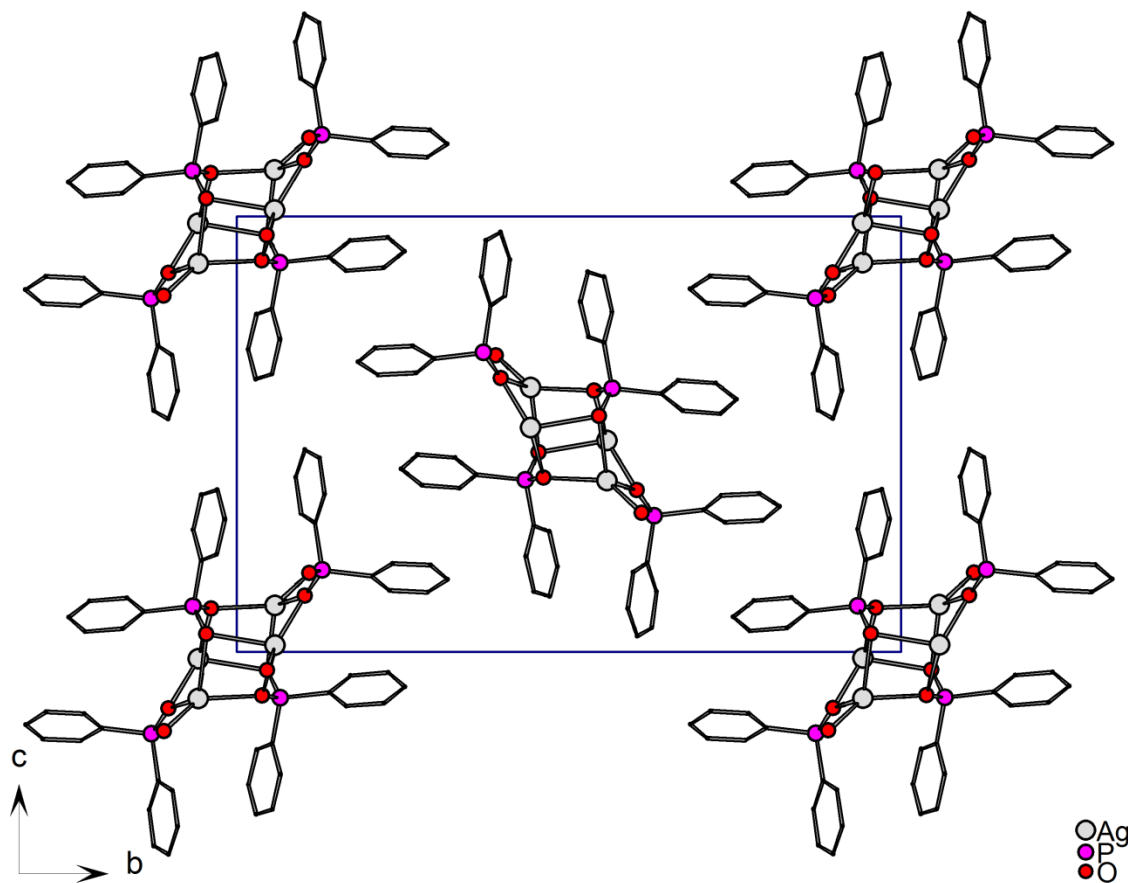


Figura 13. Projeção no plano *bc* da cela unitária do polímero de coordenação  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ , **1**, mostrando o empacotamento das cadeias.

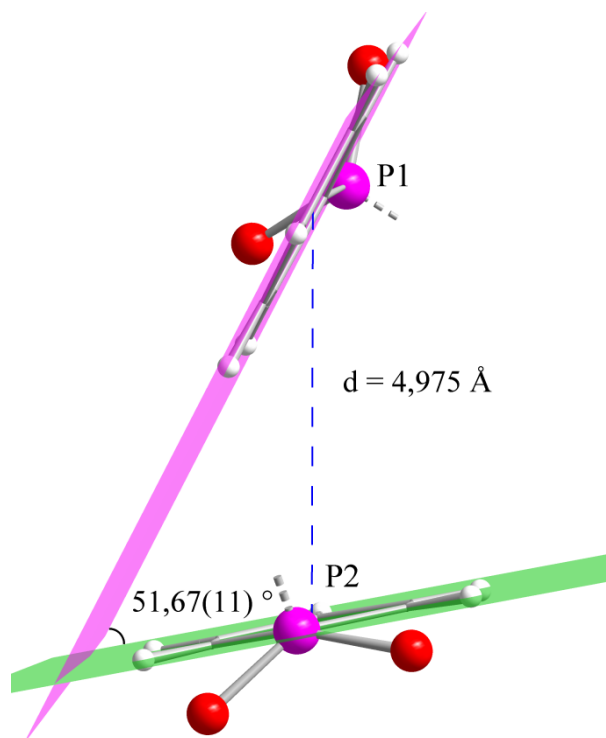


Figura 14. Ângulo entre os planos das fenilas com centroides mais próximos do polímero de coordenação  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ , **1**.

Tabela 7 . Distâncias de ligação teórica pela soma dos raios atômicos covalentes (c), iônicos (i), tetraedral (t) e de van der Waals (v) dos átomos dos poliédros do polímero de coordenação **1**.

Raios (Å)	$\text{O}^{2-}$ (i) <sup>32</sup>	$\text{O}^-$ (i) <sup>32-34,41-42</sup>	$\text{O}^{2-}$ (t) <sup>32-34,41-42</sup>	$\text{O}$ (c) <sup>32-34,41-42</sup>	$\text{O}$ (v) <sup>31-34</sup>
	1,40	1,76	1,24	0,73	1,52
$\text{Ag}^+(\text{i})^{41}$	1,14	2,54	2,90	2,38	
$\text{Ag}(\text{c})^{32-34,41-42}$	1,53			2,26	
$\text{Ag}(\text{v})^{31-34}$	1,72				3,24

Tabela 8. Distâncias e ângulos Ag1 e Ag2 no composto  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]_n$ , **1**.

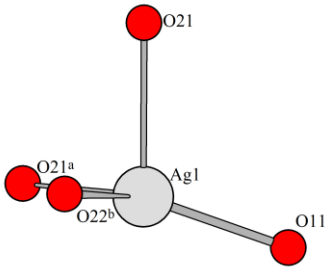
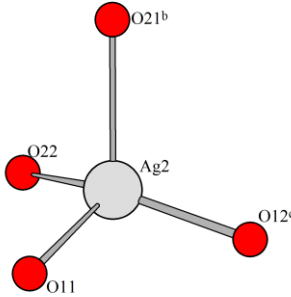
			
Distâncias (Å)	Ângulos (°)	Distâncias (Å)	Ângulos (°)
Ag1—O11 2,221(3)	O11, Ag1, O21 109,33(7)	Ag2—O11 2,399(2)	O12 <sup>c</sup> , Ag2, O11 102,19(7)
Ag1—O21 <sup>a</sup> 2,343(2)	O11, Ag1, O22 <sup>b</sup> 122,09(7)	Ag2—O12 <sup>c</sup> 2,190(2)	O12 <sup>c</sup> , Ag2, O22 133,30(8)
Ag1—O22 <sup>b</sup> 2,332(3)	O11, Ag1, O21 <sup>a</sup> 132,50(7)	Ag2—O22 2,336(2)	O12 <sup>c</sup> , Ag2, O21 <sup>b</sup> 109,60(8)
Ag1—O21 2,521(2)	O21 <sup>a</sup> , Ag1, O22 <sup>b</sup> 102,48(6)	Ag2—O21 <sup>b</sup> 2,531(2)	O11, Ag2, O22 108,35(7)
	O21, Ag1, O21 <sup>a</sup> 88,87(6)		O11, Ag2, O21 <sup>b</sup> 120,28(6)
	O22 <sup>b</sup> , Ag1, O21 <sup>a</sup> 84,68(6)		O21 <sup>b</sup> , Ag2, O22 84,63(6)
Planos	Ângulos diedros	Planos	Ângulos diedros
O11, Ag1, O21	86,756(6)	O11, Ag2, O12 <sup>c</sup>	75,705(6)
O22 <sup>b</sup> , Ag1, O21 <sup>a</sup>		O21 <sup>b</sup> , Ag2, O22	
O11, Ag1, O22 <sup>b</sup>	80,887(9)	O11, Ag2, O21 <sup>b</sup>	78,401(7)
O21, Ag1, O21 <sup>a</sup>		O12 <sup>c</sup> , Ag2, O22	
O11, Ag1, O21 <sup>a</sup>	83,585(1)	O11, Ag2, O12 <sup>c</sup>	65,800(6)
O21, Ag1, O22 <sup>b</sup>		O12 <sup>c</sup> , Ag2, O21 <sup>b</sup>	
[operador de simetria: <sup>a</sup> 1-x, 1-y, 1-z; <sup>b</sup> -x, 1-y, 1-z; <sup>c</sup> -1+x, y, z.]			

Tabela 9. Resultados da comparação com as bases pelo programa Mogul.<sup>17</sup>

Fragmento	Ângulo observado (°) no <b>1</b>	Referências comparadas	Valor médio das referências (°)	Z-score	Observação em outros compostos
O22—P2—C211	106,78(4)	3	108,88(4)	5,875	Raramente
P1—C11—C112	123,28(10)	16	120,592(10)	2,717	Seguidamente
O22—P2—C221	108,14(4)	3	108,88(4)	2,064	Raramente
O11—P1—O12	133,30(8)	—	—	—	Não observado
O21—P2—C211	108,94(12)	—	—	—	Não observado
O21—P2—C221	109,02(13)	—	—	—	Não observado

#### 4.5.2. Polímero de coordenação $[Ag(O_2PPh)]_n$ , **2**

O polímero de coordenação, *phyllo*-poli[prata(I)- $\mu$ -fenilfosfinato], forma-se na superfície do solvente com aparência de placas a medida que vai complexando o fenilfosfinato durante o curso reacional ao centro metálico. A morfologia dos cristais sugere que o polímero cresce em duas dimensões visto que, as imagens feitas do seu precipitado reacional mostram placas, Figura 4. A bidimensionalidade é sugerida pelo ligante que tem dois sítios coordenantes e o metal que pode ser coordenado por mais de um ligante. Pela análise de raio X em pó a bidimensionalidade também é sugerida, pois há mais de um conjunto de três picos que se repetem a medida que aumenta o ângulo, ou seja, a planos diferentes de crescimento do polímero, Figura 29. Este composto não é relatado pela literatura, mas outros semelhantes vêm sendo estudados pelo grupo de pesquisa. A estrutura cristalina do fenilfosfinato de sódio, que é monovalente como a prata(I), é um polímero de coordenação bidimensional, Tabela 1. Também foram listados os polímeros fosfinatos com valência diferente como: bário, estrôncio e magnésio, são todos bidimensionais e estão referenciados na Tabela 2.

#### 4.5.3. Estruturas cristalinas $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , $3 \cdot H_2O$ e $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$

As estruturas cristalinas dos complexos de coordenação  $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(OH_2)]$ ,  $3 \cdot H_2O$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  compõem-se por um ligante difenilfosfinato, de duas trifenilfosfinas e uma água coordenadas a um centro metálico de prata(I) com moléculas de solvatação diferentes, sendo água e  $\frac{1}{2}$  água/acetona, respectivamente. Nas duas estruturas, a parte assimétrica é composta por duas unidades mínimas. Entre estas unidades mínimas há uma pseudo-simetria de inversão discutida no decorrer. Foram obtidas duas estruturas, resolvidas no grupo espacial monoclinico *Cc*, com diferentes solventes e são mostradas pela Figura 15 e Figura 16. Os cristais de  $3 \cdot H_2O$  foram medidos à temperatura ambiente no difratômetro de monocristal e os cristais de  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  foram medidos à baixa temperatura. A baixa temperatura causa uma diminuição dos elipsoides térmicos e a movimentação dos átomos da última estrutura em relação a primeira. As estruturas dos compostos  $3 \cdot H_2O$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  são quirais e o parâmetro de Flack foi refinado mostrando mistura racêmica nas duas estruturas. Para o composto  $3 \cdot H_2O$ , 96% do isômero corresponde à estrutura apresentada e o outro isômero corresponde aos outros 4%. Para o composto  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , o enantiômero apresentado correspondente a 20% e é isoestrutural ao composto  $3 \cdot H_2O$ . Os outros 80% corresponde ao outro isômero.

A solução da estrutura foi no grupo espacial *Cc* pois existe uma pseudo-simetria de inversão entre duas unidades mínimas. A pseudo-inversão dos compostos  $3 \cdot H_2O$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  entre as moléculas com os átomos Ag1 e Ag2 e os demais átomos de ambas as estruturas. As moléculas foram sobrepostas e a assimetria é vista, sendo que a parte central das moléculas tem aproximadamente simetria, enquanto as fenilas não têm, Figura 17. As figuras em modelo ORTEP são mostradas no anexo na página 105.

A comparação da geometria a fragmentos similares de outras estruturas pelo programa Mogul<sup>17</sup> não encontrou anormalidades em nenhuma dos complexos. Todos os fragmentos comparados tem *z*-score menor que dois. Nos compostos  $3 \cdot H_2O$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , as distâncias Ag—O são mais curtas quando o átomo de oxigênio é do difenilfosfinato comparadas

à distância quando o átomo de oxigênio pertence da molécula de água. A diferença pode ser atribuído devido ao oxigênio do difenilfosfinato ter uma carga parcial negativa fazer uma ligação com caráter mais covalente com o átomo de prata(I), enquanto a água está coordenada ao centro metálico por um pares de elétrons isolados do átomo de oxigênio sendo assim a ligação é dativa.

As moléculas de água do complexo  $3 \cdot H_2O$  se comportam diferentes aos átomos próximos dentro da estrutura. A molécula de solvatação com átomo O2W tem uma ligação de hidrogênio forte entre átomo H2WB da molécula de solvatação e o átomo O41 que une o difenilfosfinato a prata Ag2, enquanto a outra molécula com átomo O1W não tem nenhuma distância menor que 4,0 Å entre os átomos de hidrogênio com os átomos mais próximos de oxigênio do difenilfosfinato, considerado o limite de uma ligação de hidrogênio fraca.<sup>21</sup> No complexo  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  a molécula de acetona e a de água de solvatação não fazem ligações de hidrogênio clássicas. Os hidrogênios da água de solvatação não foram localizados. Ligações de hidrogênio intermoleculares formam pseudo-dímeros com as moléculas do complexo, Figura 18(a) e (b). Todas as ligações de hidrogênio são formadas entre o oxigênio livre do fosfinatos e um dos hidrogênios da água. Ambas as ligações intra e intermoleculares são consideradas fortes, com distâncias de 1,857(3) Å e 2,010(2) Å para  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  e 1,951(3) Å e 2,139(2) Å para  $3 \cdot H_2O$ , respectivamente. Três anéis são formados pelas ligações de hidrogênio – dois anéis de seis membros, entre os átomos H1A—O1—Ag1—O11—P1—O12 e H2A—O2—Ag2—O41—P4—O42, com as ligações de hidrogênio intramoleculares e um anel de oito membros, entre os átomos O1—H1A—O12—H2A—O2—H2B—O42—H1B, com as ligações de hidrogênio intermoleculares, para cada um dos compostos. Os anéis de seis membros na mesma estrutura dos compostos têm conformações diferentes entre si tanto para  $3 \cdot H_2O$  como para  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , um *boat* e *twist-boat*.<sup>43</sup> Os parâmetros da avaliação da conformação destes anéis estão listados na Tabela 12.

A geometria dos átomos de prata de cada uma das estruturas é tetraédrica distorcida comprovada pelos ângulos diedros entre os planos do tetraedro, Tabela 11. O valor volume ideal do tetraedro foi estimado pela média das ligações e comparado ao valor do volume obtido por cálculos do programa Platon.<sup>41</sup> Esta comparação mostra uma ocupação de 90,16% no átomo Ag1 e de 93,94% no átomo Ag2 do composto  $3 \cdot H_2O$ , de 92,61 % no átomo Ag1 e de 93,16% no átomo Ag2 do composto  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ . Confrontando a geometria dos dois compostos é proposto que o solvato menos volumoso interfere menos na distorção do tetraedro.

Tabela 10. Ligações de hidrogênio nos compostos  $3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

$3 \cdot \text{H}_2\text{O}$				
X—H...Y	d(X—H) (Å)	d(H...Y) (Å)	d(X...Y) (Å)	<(XHY) (°)
O1—H1A...O12	0,82	2,04	2,782(3)	151,0
O2—H2B...O42	0,82	1,95	2,759(4)	169,4
O2W—H2WB...O41	0,82	1,87	2,606(5)	148,9
$3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$				
X—H...Y	d(X—H) (Å)	d(H...Y) (Å)	d(X...Y) (Å)	<(XHY) (°)
O1—H1A...O42	0,83(3)	1,90(3)	2,7093(17)	165(2)
O1—H1B...O12	0,75(2)	2,01(2)	2,7403(16)	164(2)
O2—H2A...O42	0,92(3)	1,86(3)	2,7587(16)	166(2)
O2—H2B...O12	0,79(3)	1,95(3)	2,7317(17)	173(3)

Tabela 11. Ângulos diedros dos poliedros Ag1 e Ag2 dos complexos  $3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  calculados pelo programa Diamond<sup>40</sup>

$3 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
O1, Ag1, O11	81,860(6)	O2, Ag2, O41	85,845(7)
P, Ag1, P3		P5, Ag2, P6	
O1, Ag1, P2	88,352(6)	O2, Ag2, P5	88,164(6)
O11, Ag1, P3		O41, Ag2, P6	
O1, Ag1, P3	84,930(6)	O2, Ag2, P6	85,179(6)
O11, Ag1, P2		O41, Ag2, P5	
$3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$			
Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
O1, Ag1, O11	79,872(2)	O2, Ag2, O41	85,904(4)
P2, Ag1, P3		P5, Ag2, P6	
O1, Ag1, P2	88,704(3)	O2, Ag2, P5	86,251(3)
O11, Ag1, P3		O41, Ag2, P6	
O1, Ag1, P3	82,879(3)	O2, Ag2, P6	83,286(3)
O11, Ag1, P2		O41, Ag2, P5	

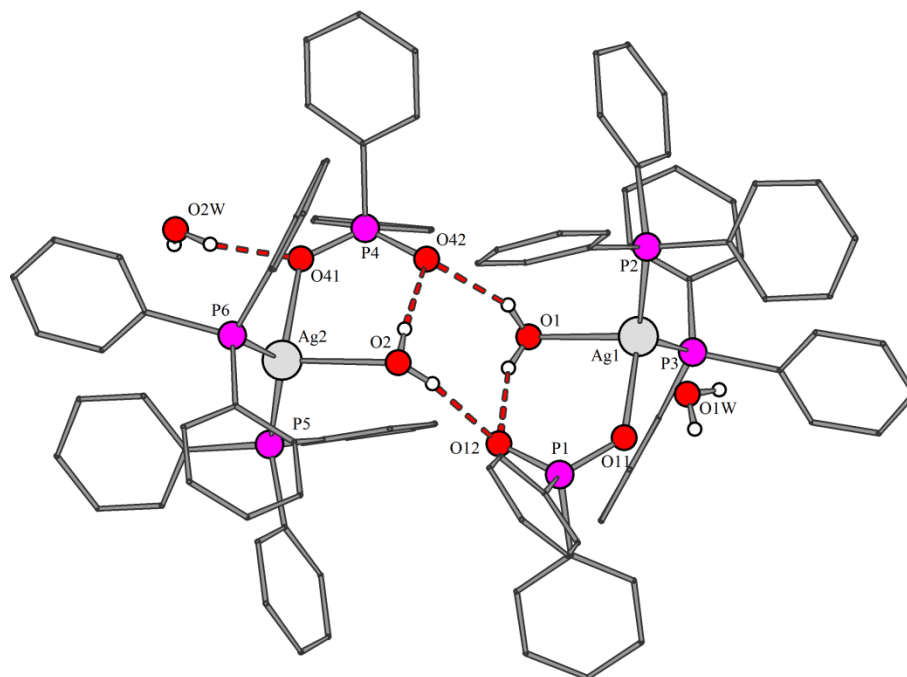


Figura 15. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}, 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

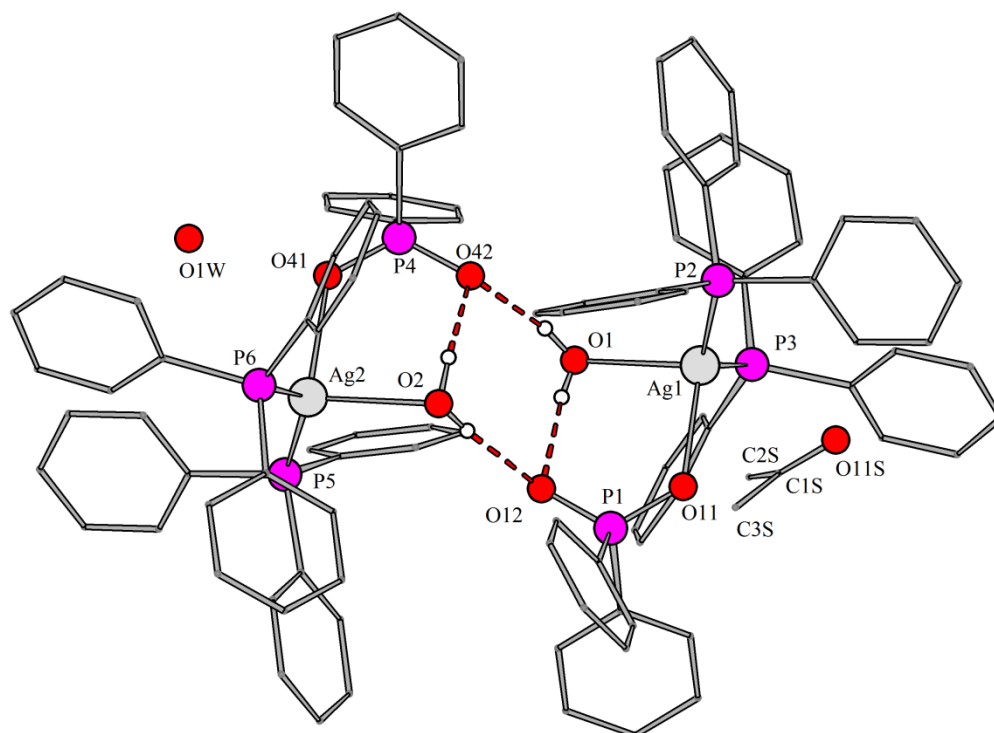


Figura 16. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)] \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}, 3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

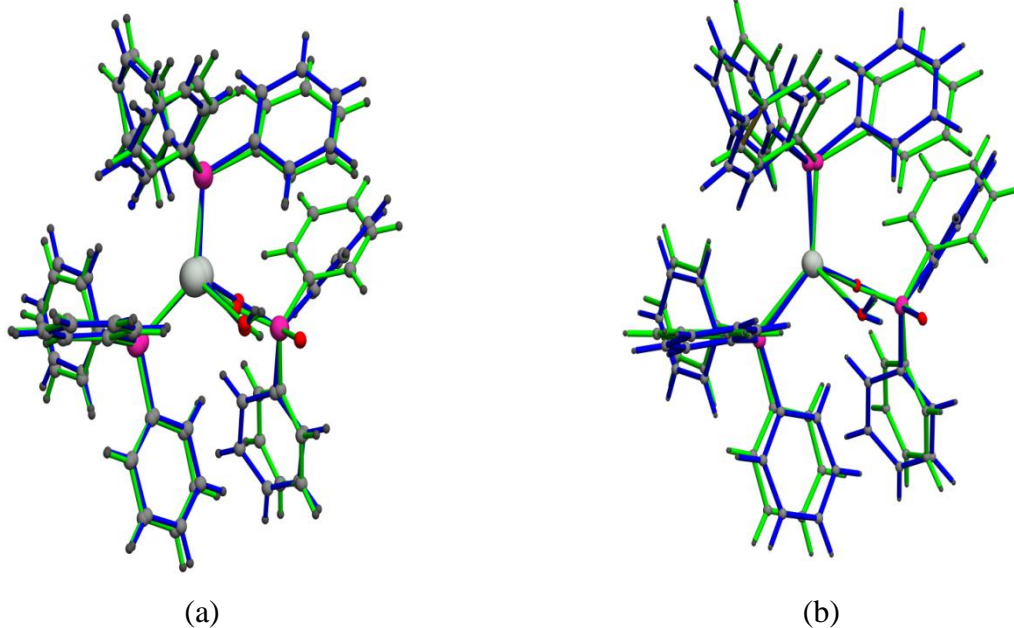


Figura 17. Sobreposição das unidades assimétricas do complexo  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , pseudo inversão, (a)  $3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e (b)  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

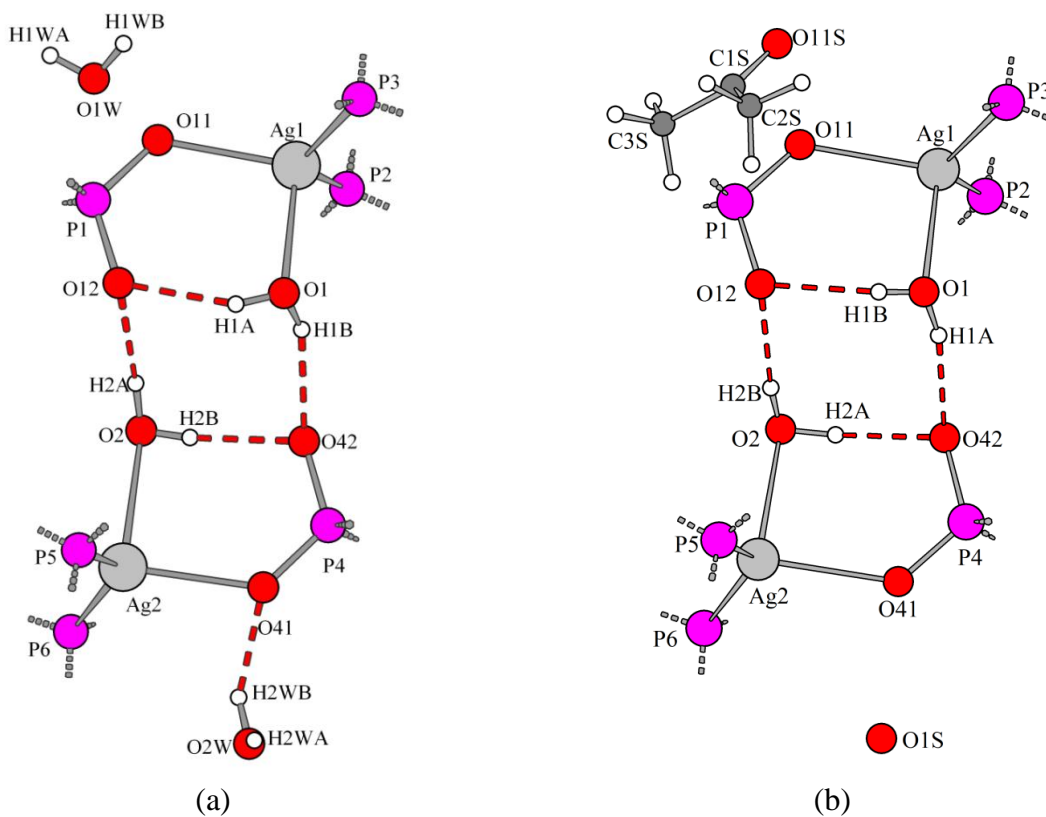


Figura 18. Ligações de hidrogênio inter e intramolecular e com os solvatos dos complexos  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , a)  $3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e b)  $3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , as fenilas foram omitidas para maior clareza.



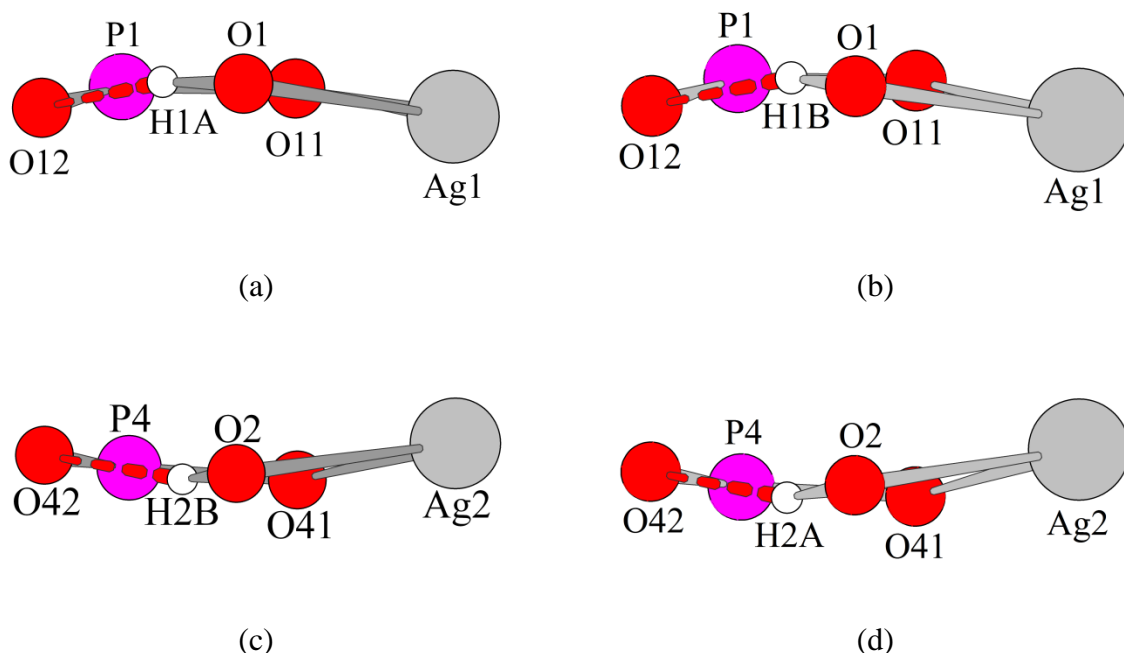


Figura 19. Anéis de seis membros dos complexos  $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(OH_2)]$ ,  $3 \cdot H_2O$  — a) Ag1, c) Ag2 — e  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$  — b) Ag1, d) Ag2 —, com conformações *boat* para a) e b) e *twist-boat* para c) e d).<sup>43</sup>

Tabela 12. Parâmetros para determinação da conformação dos anéis de seis membros, do complexo  $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(OH_2)]$ ,  $3 \cdot H_2O$  e  $3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

Complexo	Anel	$Q_2$ (Å)	$Q_3$ (Å)	$\phi_2$ (°)	Conformação
$3 \cdot H_2O$	O12—P1—O11— Ag1—O1—H1A	0,262(8)	0,007(6)	177,6(6)	<i>boat</i>
	O42—P4—O41— Ag2—O2—H2B	0,306(2)	-0,013(2)	333,7(4)	<i>twist-boat</i>
$3 \cdot \frac{1}{2}C_3H_6O \cdot \frac{1}{2}H_2O$	O12—P1—O11— Ag1—O1—H1B	0,302(8)	-0,008(11)	172(2)	<i>boat</i>
	O42—P4—O41— Ag2—O2—H2B	0,314(10)	-0,037(12)	338(2)	<i>twist-boat</i>

#### 4.5.4. Estrutura cristalina $[Ag(O_2PPh)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , **4**

A estrutura do composto de coordenação  $[Ag(O_2PPh)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , **4**, resolvida grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$ , é formada por um ligante fenilfosfinato, dois ligantes trifenilfosfina e uma água, todos coordenados ao centro metálico de prata(I), que corresponde à unidade assimétrica da estrutura, Figura 20. Um pseudo-dímero é formado por duas moléculas do complexo **4** situadas através de um centro de inversão cristalográfico e unidas por ligações de hidrogênio intermoleculares entre um átomo de hidrogênio da água de uma molécula de **4** e o átomo de oxigênio livre do ligante fenilfosfinato da outra molécula do composto **4**. A molécula de água, também, forma uma ligação de hidrogênio intramolecular com o átomo de oxigê-

nio livre do ligante fenilfosfinato da mesma molécula de **4**, Figura 21. As ligações de hidrogênio são considerados fortes,<sup>21</sup> sendo as mais curtas 2,002(15) Å e 2,155(15) Å para interações intermoleculares e intramoleculares, respectivamente. Dois anéis são formados pelas ligações de hidrogênio – um anel de seis membros com as ligações de hidrogênio intramoleculares, constituído pelos átomos O12—P1—O11—Ag1—O1—H1A e um anel de oito membros O12—H1A—O1—H1B—O12<sup>a</sup>—H1A<sup>a</sup>—O1<sup>a</sup>—H1B<sup>a</sup> onde <sup>a</sup> = -x, -y, -z, com as ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares, constituído pelos átomos . O anel de seis membros, tem conformação *twist-boat*, avaliada pelos parâmetros  $Q_2 = 0,528(9)$  Å,  $Q_3 = -0,316(10)$  Å e  $\phi_2 = 324,8(11)$  °, Figura 22.<sup>43</sup>

A comparação da geometria do complexo com fragmentos similares foi feita pelo programa Mogul<sup>17</sup> na base C.S.D, Tabela 14. Encontrou uma distância Ag1—P2 = 2,4877(6) Å maior que a média = 2,433(14) Å dos compostos similares. A trifenilfosfina com átomo P2 sofre menor efeito do empacotamento permitindo uma distância de ligação mais alongada. A distância entre duas moléculas geradas por um centro de inversão entre átomos vizinhos P2 tem distância 12,30 Å, enquanto distância entre duas moléculas geradas por um centro de inversão os átomos vizinhos P3 tem distância 10,30 Å; estas distâncias foram calculadas pelo programa Mercury<sup>44-45</sup> com cálculo de potenciais intermoleculares. Ainda duas distâncias de ligação P1—O11 e P1—O12 são mais curtas que a média em fragmentos similares, 1,497(16) Å e 1,478(18) Å, respectivamente. As estruturas **4** e **5**, [Ag(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>PrOH)] que será discutida no próximo item, sofrem redução da distância de ligação pelo empacotamento, sendo que no **5** (média P—O = 1,4835(6) Å) com o grupo maior (fenílico) tem as ligações pouco mais curtas que no composto **4** (média P—O = 1,4875(2) Å). A distância de ligação P—O também sofre a influência se comparado o hidreto, doador de elétrons, do complexo **4** ao grupo fenílico, retirador de elétrons do composto **5**. O hidreto comparado ao grupo fenílico tende deixar o fósforo com carga parcialmente mais eletropositiva o que permite que a distância de ligação P—O seja mais longa.

O átomo de prata(I) sofre distorção em sua geometria na espera de coordenação tetraédrica. O ângulo mínimo de 79,57(7) ° entre o átomo de oxigênio da água e o átomo de oxigênio ligado ao átomo de prata do fenilfosfinato e máximo de 123,37(2) ° entre os fósforos das trifenilfosfina. A distorção pode ser atribuída à repulsão estérica entre os grupos fenílicos dos ligantes trifenilfosfina, cujo ângulo cônico de Tolman é de 145 °.<sup>46</sup> Os ângulos diedros entre os planos do tetraedro, Tabela 15, confirmam a distorção da geometria ao redor do átomo de prata, sendo que o mais aproximado do ideal é 80,599(4) ° entre os planos formados pelos átomos O1—Ag1—P2 e O11—Ag1—P3. O volume do tetraedro ao redor do átomo de prata, calculado pelo programa Platon,<sup>41</sup> mostra uma ocupação de 88,53% do volume ideal do poliedro estimado pela média das ligações.

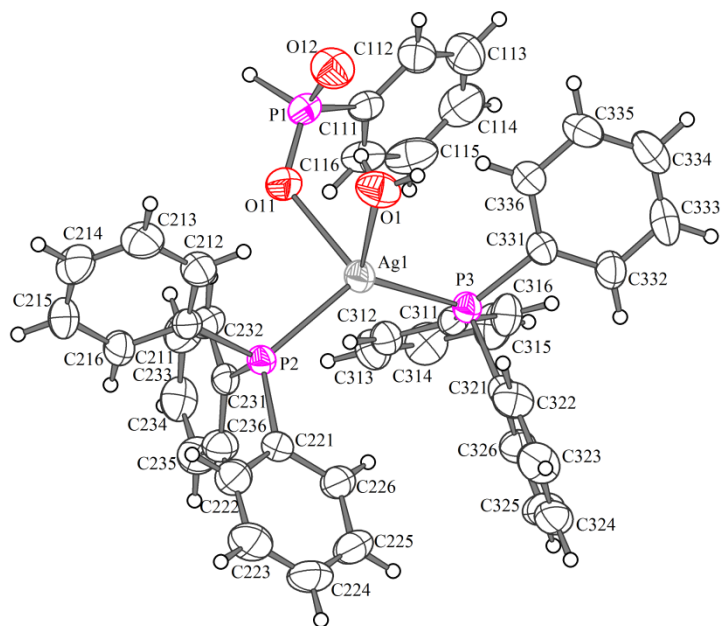


Figura 20. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , **4**, mostrando a numeração dos átomos.

Tabela 13. Ligações de hidrogênio do complexo  $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{PPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{OH}_2)]$ , **4**.

	X—H(Å)	H···Y (Å)	X···(Å)	<(XHY) (°)
O1—H1A···O12	0,818(9)	2,157(11)	2,966(3)	170(2)
O1—H1B···O12 <sup>b</sup>	0,824(9)	2,000(12)	2,800(3)	164(3)

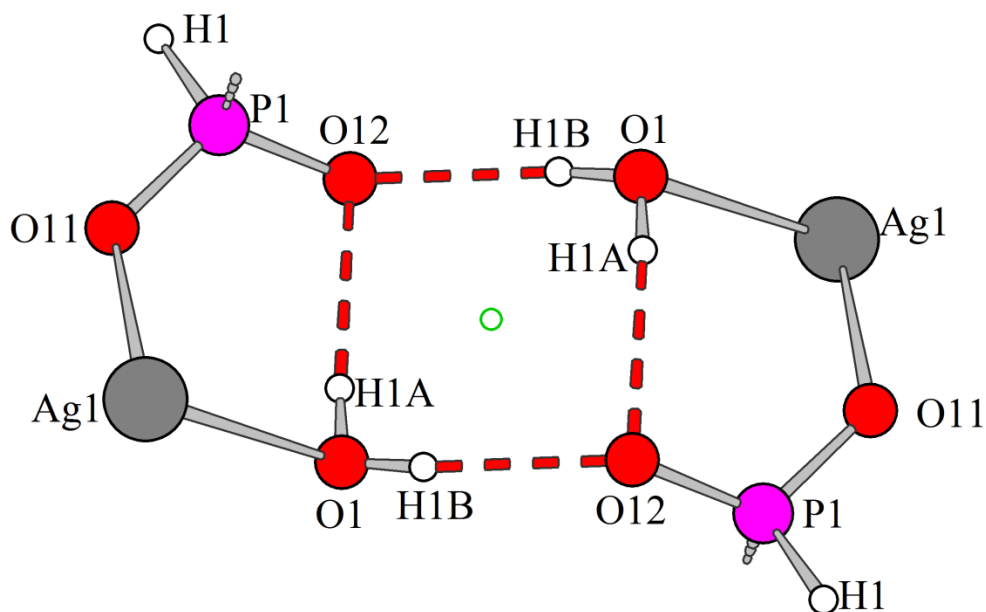


Figura 21. Interações intra e intermoleculares no complexo  $[Ag(O_2PPh)(PPh_3)_2(OH_2)]$ , **4**, as fenilas foram omitidas para maior clareza. Operador de simetria  $-x, -y, -z$ , inversão localizada na origem da célula unitária.

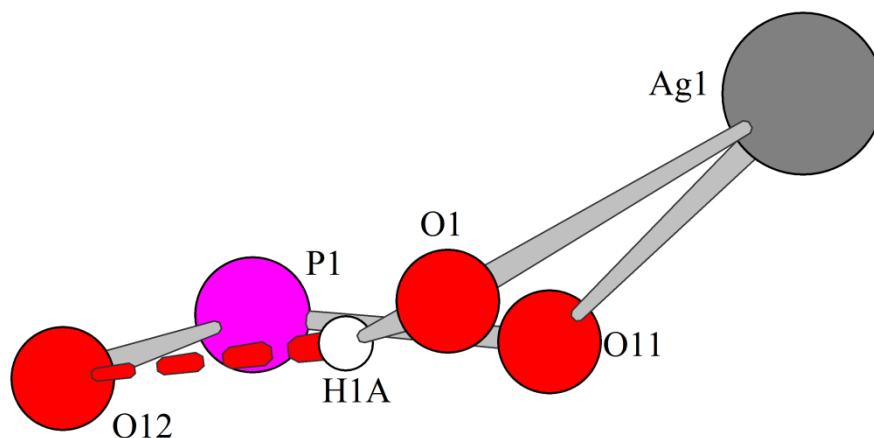


Figura 22. Anel de seis membros em **4** com átomos Ag1, O1, H1A, O12, P1 e O11, formando com a ligação de hidrogênio intramolecular, conformação *twist-boat*.<sup>43</sup>

Tabela 14. Distâncias de ligação no composto **4** que diferem de fragmentos comparados pelo programa Mogul.<sup>17</sup>

Fragmento	Distância de ligação observada (Å)	Referências comparadas	Valor médio das referências (Å)	Z-score	Observação em outros compostos
P2—Ag1	2,4877(6)	29	2,433(14)	3,991	Seguidamente
P1—O11	1,4970(18)	—	—	—	Não observado
P1—O12	1,478(2)	—	—	—	Não observado

Tabela 15. Ângulos diedros do tetraedro do composto **4**.

Plano dos átomos	Ângulo (°)
O1, Ag1, O11	75,846(5)
P2, Ag1, P3	
O1, Ag1, P2	80,599(4)
O11, Ag1, P3	
O1, Ag1, P3	69,160(5)
O11, Ag1, P2	

#### 4.5.5. Estruturas cristalinas [Ag(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>PrOH)], **5**

O complexo de coordenação [Ag(O<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<sup>i</sup>PrOH)], **5** compõe-se por um ligante difenilfosfinato, de dois ligantes trifenilfosfinas e um ligante isopropanol coordenados a um centro metálico de prata(I), Figura 23. O ligante isopropanol não tem uma ligação efetiva com o centro metálico, mas tem uma interação atrativa entre o par de elétrons do átomo de oxigênio e o sítio livre no átomo de prata. A interação atrativa com 2,647(8) Å é significativamente maior que a soma dos raios Ag—O covalentes = 2,36 Å e iônicos = 2,54 Å, porém é significativamente menor que os raios da interação de van der Waals = 3,24 Å. A atração pode ser vista no mapa de densidade eletrônica no plano da ligação, C1—O1—Ag1, calculado pelo programa Platon, Figura 24. O mapa mostra baixa densidade indicada pela área em verde e as áreas em vermelho indicam densidade eletrônica negativa que não existem no plano desses átomos. Por não caracterizar uma ligação efetiva a molécula de isopropanol pode ser facilmente perdida da esfera de coordenação pela evaporação do solvente. Isso é observado na imagem do MEV que apresenta rachadura na superfície do cristal devido ao vácuo feito durante a metalização, Figura 6. E também a perda de cristalinidade que reduziu a qualidade dos dados desta estrutura. O TGA como já apresentado anteriormente comprova que há perda de massa similar, ≈3%, do ligante isopropanol em torno de 93 °C.

Na esfera de coordenação do centro metálico é observada a formação de um anel de seis membros com uma ligação de hidrogênio, Figura 25. O anel de seis membros é formado entre os átomos O12—P1—O11—Ag1—O1—H1, e tem conformação *boat*, avaliada pelos parâmetros Q<sub>2</sub> = 0,334(5) Å, Q<sub>3</sub> = -0,158(5) Å e φ<sub>2</sub> = 131,8(8) °.<sup>43</sup> Este anel mantém auxilia na estabilidade da atração do isopropanol ao centro metálico. A ligação de hidrogênio moderada intermolecular, O···H 2,06(8) Å; O···O 2,628(8) Å e O—H···O 126,5(8) ° é observada entre o hidrogênio do isopropanol e o oxigênio livre do ligante difenilfosfinato.

A geometria do centro metálico comparada a fragmentos similares em outras estruturas pelo programa Mogul<sup>17</sup> apontou algumas anormalidades, Tabela 17. A distância de ligação entre os átomos O11—P1 é curta e essa diminuição atribuída ao empacotamento da estrutura cristalina, que sofre encolhimento devido ao volume dos dois grupamentos fenílicos do difenilfosfinato. A distância de ligação curta entre os átomos C1—C2 no isopropanol e os ângulos maiores entre os átomos O1—C1—C2, C333—C332—C331 e C3—C1—C2, são relacionados à grande fluxionalidade destes átomos e a qualidade dos dados dessa estrutura não foram obtidos completamente.

A geometria do átomo de prata é tetraédrica distorcida. Os ângulos diedros entre os planos do tetraedro são na faixa 86 ° uma redução de 4 ° de um tetraedro perfeito. Os ângulos P2—Ag1—P3, O11—Ag1—P2 e O11—Ag1—P3, 125,01(6) °, 117,86(13) ° e 112,60(13) °, respectivamente são maiores que o esperado para um tetraedro, devido ao ângulo de Tolman<sup>46</sup> das trifenilfosfina e também a coordenação fraca do isopropanol que permite o afastamento dos demais ligantes na esfera de coordenação da prata. O volume do tetraedro ao redor do átomo de prata calculado pelo Platon<sup>41</sup> mostra ocupação de 93,45 % comparada ao volume ideal do tetraedro estimado pela média das ligações.

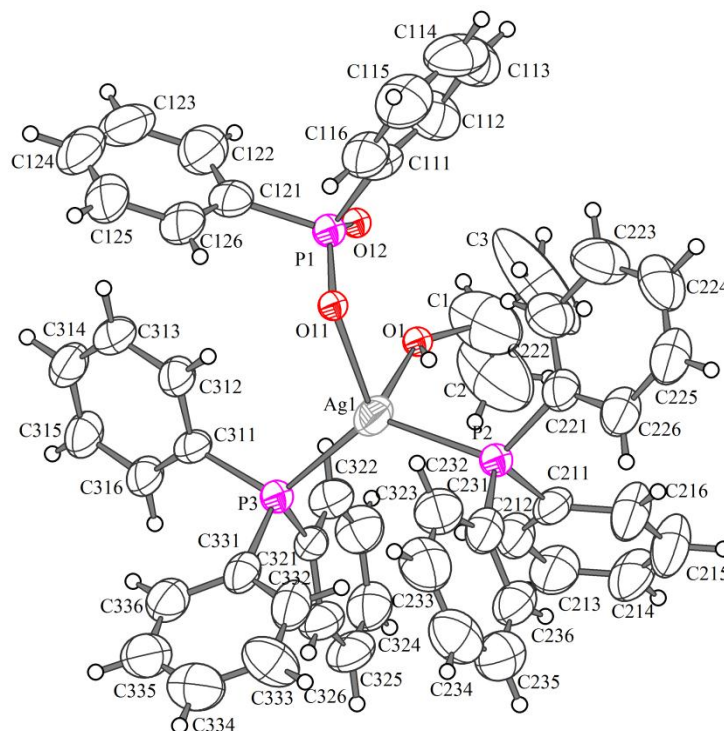


Figura 23. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[Ag(O_2PPh_2)(PPh_3)_2(iPrOH)]$ , **5**.

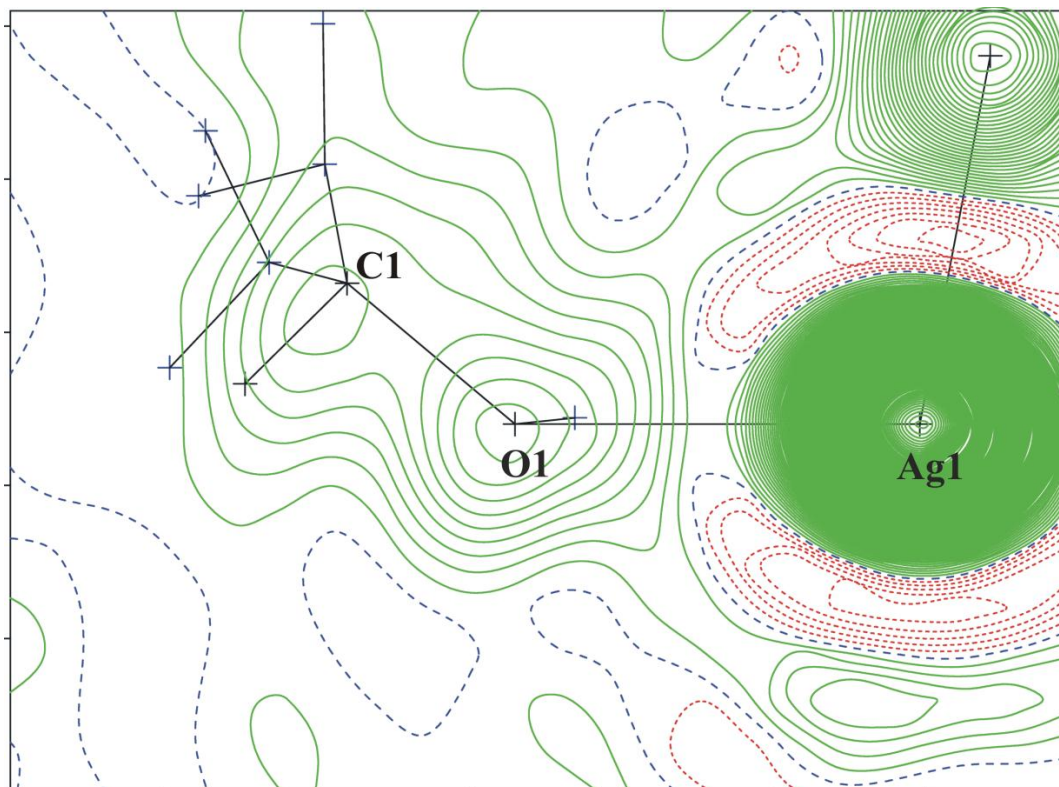


Figura 24. Mapa da densidade eletrônica  $2F_o-F_c$  no plano dos átomos C1, O1 e Ag1 do complexo 5.

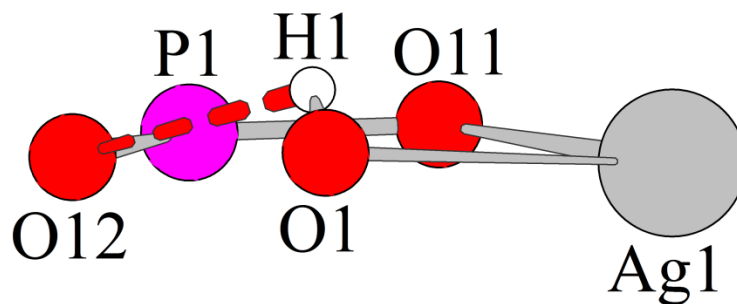


Figura 25. Anel de seis membros formado pela ligação de hidrogênio entre o oxigênio livre do difenilfosfato e o hidrogênio do isopropanol, com conformação *boat*.<sup>43</sup>

Tabela 16. Ângulos diedros do tetraedro do composto 5.

Plano dos átomos	Ângulo (°)
O1, Ag1, O11	87,45(12)
P2, Ag1, P3	
O1, Ag1, P2	85,87(15)
O11, Ag1, P3	
O1, Ag1, P3	88,06(13)
O11, Ag1, P2	

Tabela 17. Distâncias de ligação e ângulos diferentes da normalidade no complexo 5 encontradas na comparação com as bases pelo programa Mogul.<sup>17</sup>

Fragmento	Distância (Å) / Ângulos (°) no <b>5</b>	Referências comparadas	Valor médio das referências (Å) / (°)	Z-score	Observação em outros compostos
C2—C1	1,305(18)	574	1,481(18)	2,941	Seguidamente
O1—C1—C2	118,413(3)	16	109,817	3,596	Seguidamente
C333—C332— C331	124,156(16)	1000	120,25(16)	2,443	Seguidamente
C3—C1—C2	128,646(7)	287	114,275(7)	2,288	Seguidamente

#### 4.5.6. Estrutura cristalina $[Ag_3(Cl)_2(dppe)_3(O_2PPh_2)] \cdot 2H_2O$ , **6**

A estrutura do composto  $[Ag_3(Cl)_2(dppe)_3(O_2PPh_2)] \cdot 2H_2O$ , **6** resolvida no sistema monoclínico grupo espacial  $P2_1/c$ , foi obtido a partir de reação de complexação do bis(difenilfosfino)etano e cloreto de prata com polímero difenilfosfinato de prata, Figura 26. A unidade assimétrica é composta pela metade da fórmula molecular. A outra metade da molécula é gerada pela operação de simetria 2 que passa no meio do átomo Ag1 e entre Ag2 e Ag2<sup>a</sup> (simetria <sup>a</sup> $1/2-x$ ,  $1/2+y$ ,  $1/2-z$ ). O átomo de prata Ag1 é coordenado por um ligante difenilfosfinato quelatado, e dois ligantes dppe distintos em pontes com os outros átomos de prata Ag2 e Ag2<sup>a</sup>, estes unidos por um terceiro ligante dppe e dois átomos de cloro em ponte dupla entre eles.

A estrutura possui uma água de solvatação porém seus hidrogênios não foram localizados. A desordem entre átomo de oxigênio e os demais átomos da molécula é discrepante, comparada pelo tamanho dos elipsóides e se deve à movimentação do hidrato que localiza-se entre fenilas, sem interações fortes, e o oxigênio dos difenilfosfinato. Foram calculados as cavidades na cela unitária, retirando os átomos de oxigênio dos hidratos, pelo programa Mercury 3.1<sup>47-50</sup>, Figura 27, e comparados as posições das cavidades com as posições dos átomos de oxigênio da águas de solvatação, Tabela 20. Os cálculos de volume das cavidades do programa Platon<sup>41</sup> mostram também cada uma delas tem 86 Å<sup>3</sup> e é maior que o dobro do volume de 40 Å<sup>3</sup> esperado para uma molécula de água solvatada.<sup>39</sup> No entanto, não acomodaria duas moléculas de água deixando a molécula dentro dessa cavidade da estrutura girar livremente. As distâncias menores que 4,5 Å entre átomos próximos, carbonos e oxigênio, e o centro das cavidades foram calculadas também pelo programa Platon e mostram que estas cavidades estão entre nove átomos de diferentes unidades assimétricas, Tabela 21.

O ligante difenilfosfinato está ligado ao átomo de prata pelos dois átomos de oxigênio, formando um quelato. A quelação implicou em anormalidades na comparação com a base C.S.D. pelo programa Mogul<sup>17</sup> nos comprimentos de ligação e ângulos, que significativamente diferentes da média com fragmentos similares, Tabela 18. Os comprimentos de ligação P1—O11 = 1,510(5) Å e P2—Ag1 = 2,3897(12) Å são mais curtos. A quelação também implica na distorção dos ângulos onde o ângulo O11—P1—O11 = 115,3(4) ° é maior e o ângulo O11—Ag1—O11 = 61,3(2) ° é menor que o esperado. Os outros dois ângulos não observados na comparação com as bases são entre os átomos O11—P1—C111 = 108,269(3) e



108,487(3) do mesmo difenilfosfinato que diminuem para compensar o aumento do anterior, O11—P1—O11. A geometria em torno dos átomos de prata é tetraédrica distorcida.<sup>39</sup> No centro Ag1 é um tetraedro bastante distorcido, devido a quelação do difenilfosfinato, e no centro Ag2 a distorção é menor. A quelação do difenilfosfinato a um centro metálico foi obtida somente neste complexo devido formar um anel de quatro membros que é pouco estável. Também devido a forçar a distorção do tetraedro com ângulo e ligações menores comparados ao difenilfosfinato não quelatado. Os ângulos diedros entre os planos do tetraedro confirmam a distorção da geometria ao redor dos átomos de prata com média de 68 ° para Ag1 e 86 ° para Ag2, Tabela 19. O volume do tetraedro ao redor do átomo de prata, calculado pelo programa Platon,<sup>41</sup> mostra uma ocupação apenas 58,10 % para Ag1 e 93,94 % para Ag2 do volume ideal do poliedro estimado pela média das ligações.

Tabela 18. Distâncias de ligação e ângulos no complexo de coordenação **6**, que são diferentes das encontradas na comparação com as bases pelo programa Mogul.<sup>17</sup>

Fragmento	Distância (Å) / Ângulos (°) em <b>6</b>	Referências comparadas	Valor médio nas referências (Å)	Z-score	Observação em outros compostos
Ag1—P2	2,3897(12)	28	2,42(1)	2,152	Seguidamente
P1—O11	1,510(5)	4	1,56(0,3)	17,604	Raramente
O11—P1—C111	108,3(3)	—	—	—	Não observado
O11—P1—O11 <sup>a</sup>	115,3(4)	—	—	—	Não observado
O11 <sup>a</sup> —P1—C111 <sup>a</sup>	108,5(3)	—	—	—	Não observado

Tabela 19. Ângulos diedros dos tetraedros do composto **6**, evidenciando maior distorção para Ag1.

Ag1		Ag2	
Plano dos Átomos	Ângulo (°)	Plano dos Átomos	Ângulo (°)
O11, Ag1, O11 <sup>d</sup>	87,891(13)	Cl1, Ag2, Cl1 <sup>d</sup>	86,839(4)
P2, Ag1, P2 <sup>d</sup>		P3, Ag2, P4	
O11, Ag, P2	59,676(11)	Cl1, Ag2, P3	87,238(3)
O11, Ag1, P3		Cl1 <sup>d</sup> , Ag2, P4	
O11 <sup>d</sup> , Ag1, P2 <sup>d</sup>	58,699(13)	Cl1, Ag2, P4	84,723(3)
Cl1 <sup>d</sup> , Ag2, P3		Cl1 <sup>d</sup> , Ag2, P3	

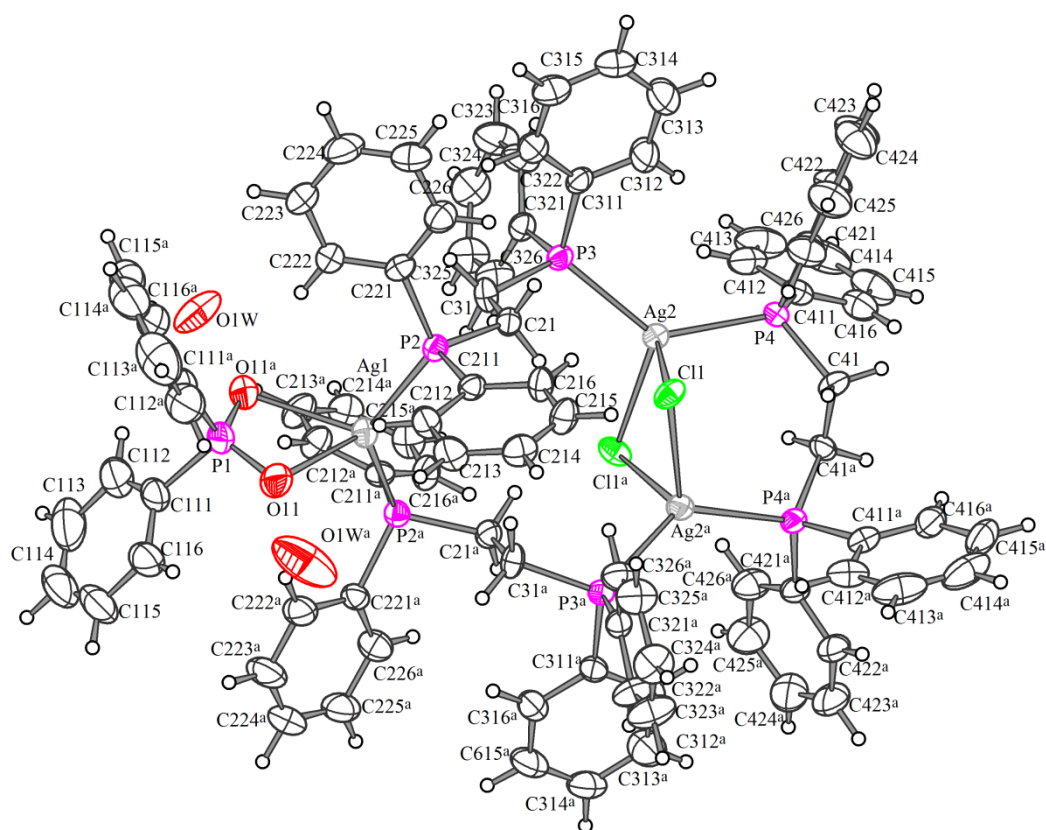


Figura 26. Projeção da estrutura molecular do complexo  $[Ag_3(Cl)_2(dppe)_3(O_2PPh_2)] \cdot 2H_2O$ , **6**, operador de simetria  $a-x, y, 1/2-z$ .

Tabela 20. Comparação dos espaços vazios com as moléculas de solvente livres na estrutura cristalina.

Cavidade	Volume ( $\text{\AA}^3$ )	Coordenadas x y z <sup>41</sup>	O (solvato)	Coordenadas x y z <sup>47-50</sup>
1	86(9.4)	0.133 0.313 0.086	O1W	0,0933(4) 0,3911(6) 0,0940(4)
2	86(9.4)	0.133 0.687 0.586	O1W <sup>a</sup>	0,0933(4) 0,6089(6) 0,5940(4)
3	86(9.4)	0.367 0.813 0.414	O1W <sup>b</sup>	0,4067(4) 0,8911(6) 0,4060(4)
4	86(9.4)	0.633 0.813 0.086	O1W <sup>c</sup>	0,5933(4) 0,8911(6) 0,0940(4)
5	86(9.4)	0.867 0.687 0.914	O1W <sup>d</sup>	0,9067(4) 0,6089(6) 0,9060(4)
6	86(9.4)	0.867 0.313 0.414	O1W <sup>e</sup>	0,9067(4) 0,3911(6) 0,4060(4)
7	86(9.4)	0.367 0.187 0.914	O1W <sup>f</sup>	0,4067(4) 0,1089(6) 0,9060(4)
8	86(9.4)	0.633 0.187 0.586	O1W <sup>g</sup>	0,5933(4) 0,1089(6) 0,5940(4)

<sup>a</sup> $x, 1-y, 1/2+z$ ; <sup>b</sup> $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; <sup>c</sup> $1/2+x, 1/2+y, z$ ; <sup>d</sup> $1-x, 1-y, 1-z$ ;  
<sup>e</sup> $1-x, y, 1/2-z$ ; <sup>f</sup> $1/2-x, 1/2-y, 1-z$ ; <sup>g</sup> $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ .

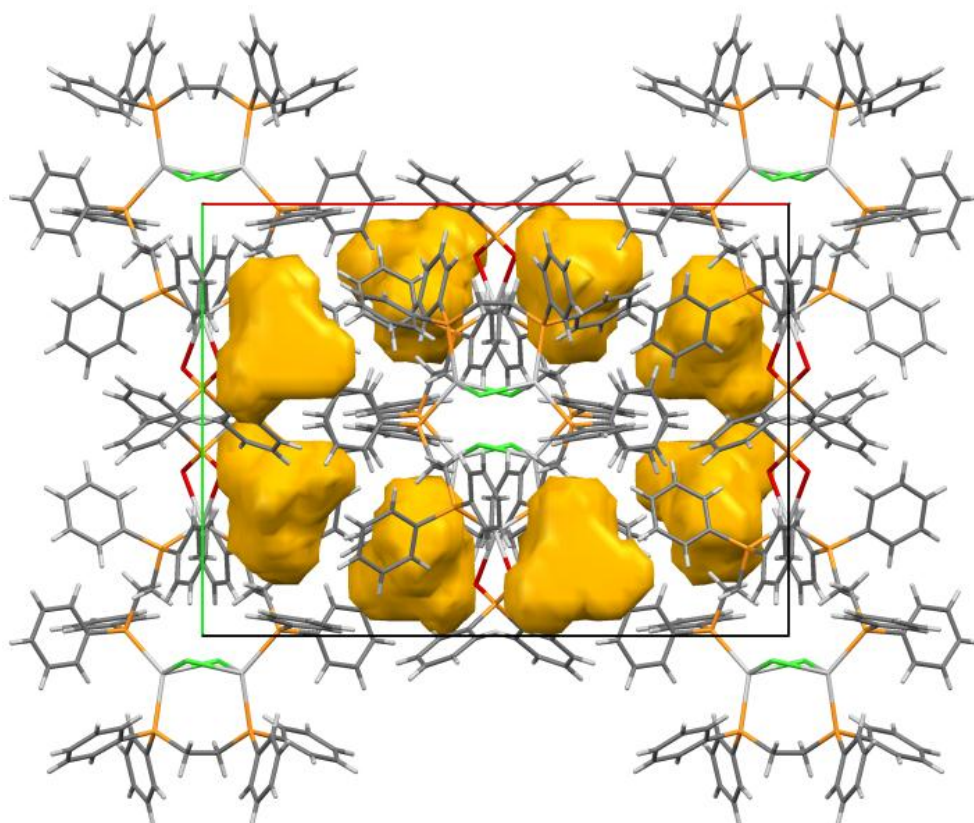


Figura 27. Cavidades na cela unitária do complexo de coordenação **6**, cálculo feito com a retirada do átomo de oxigênio da água de solvatação.

Tabela 21. Distâncias entre os átomos mais próximos ao centro da cavidade calculada do complexo de coordenação **6**.

Cavidade 1 – 8	
Contato mais curto (excl. H)	Distância Å
C213	3,53
C313	3,63
O11	3,71
C424	3,72
C212	3,78
C314	3,84
C425	4,00
C423	4,05
C214	4,39

#### 4.6. Difração por raio X de pó

A técnica de difração de raio X em pó tem essencialmente dois propósitos: comprovar a identidade de fases existente entre os cristais e os pós, e calcular a distância entre dois planos

de átomos ou camadas adjacentes. A lei de Bragg,  $n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$  é aplicada ao ângulo fornecendo as distâncias. Com subsídio do programa TOPAS<sup>24</sup> relacionaram-se os difratogramas experimentais e simulados pelo programa Mercury 3.1.<sup>47-50</sup> O difratograma do polímero de coordenação **1** mostra a existência de apenas uma fase no produto microcristalino. A distância interplanar calculada pela intensidade é 13,2077(9) Å e corresponde ao plano (0 1 1). O refinamento dos dados pelo método de Rietveld<sup>24</sup> apresentou  $R_{\text{wp}} = 13,41\%$ , Figura 28. A maior discrepância está nas intensidades e pode-se considerar que é devido à incidência do feixe dos raios X sobre a amostra durante a medida, onde em baixo ângulo o feixe de raio X ilumina uma área de superfície maior aumentando a intensidade e em alto ângulo a superfície iluminada é menor diminuindo a intensidade. O polímero de coordenação **2** não foi possível averiguar a pureza, não há nenhum arquivo com dados de um fenilfosfinato de metal monovalente a ser comparado, todavia sugeriu um composto cristalino e com distância interplanar calculada em 15,73(2) Å, calculada pela equação de Bragg com valor do ângulo  $\theta$ , Figura 29. E apresenta um pico principal que indica o produto é provavelmente só uma fase. O complexo de coordenação **6** tem precipitado microcristalino. Havendo difratograma picos diferentes dos picos simulados pelos Mercury comparou-se com o banco de dados dos difratômetro de raios X em pó. No precipitado aproximadamente 0,71% de chloroargyrite, identificado com a simulação feita pelos dados da difração em raio X de monocristal são sobrepostas a difratogramas de raio X em pó de reagentes inorgânicos obtidos na base de programa Eva<sup>51</sup>, e ainda mais alguma impureza que não foi identificada, Figura 30. O primeiro pico mostra a distância interplanar do plano (1 1 0) correspondente a 14,64(3) Å pelo ângulo  $2\theta$ .

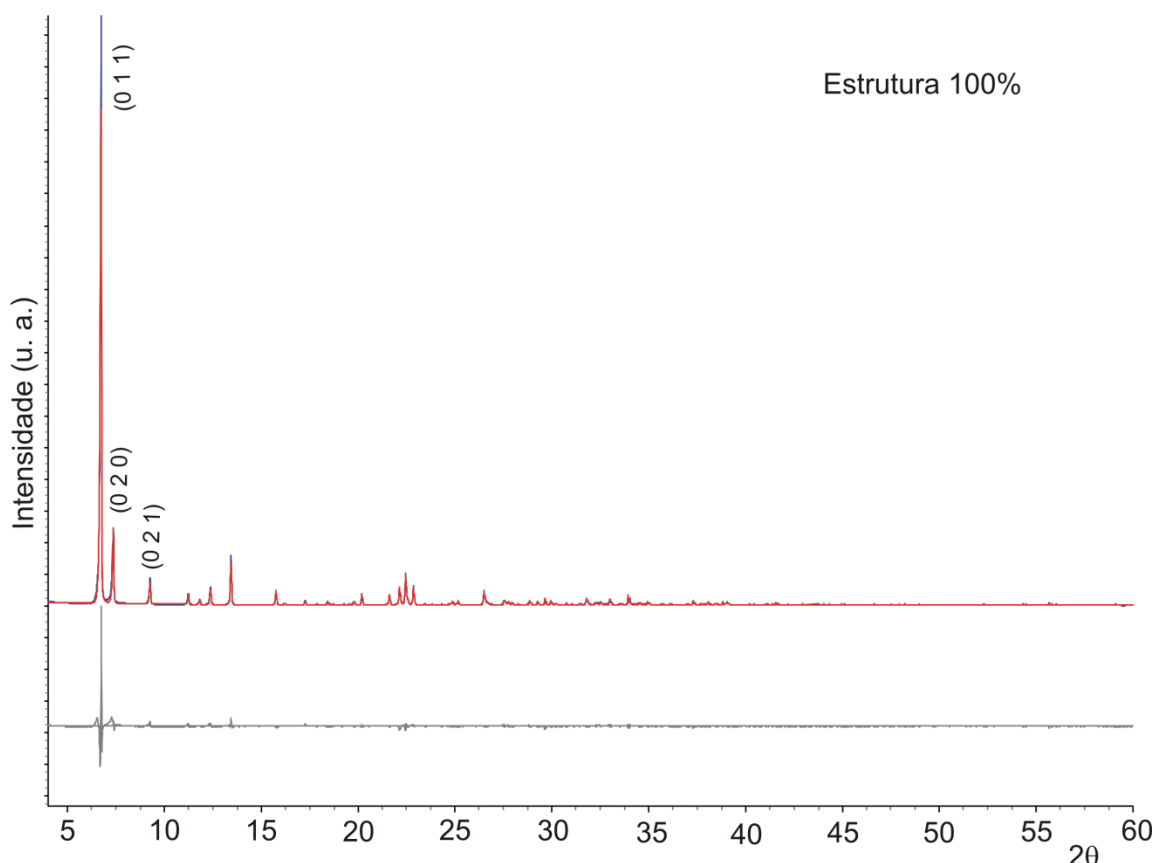


Figura 28. Refinamento de Rietveld, *catena*-poli[prata(I)- $\mu$ -difenilfosfinato], **1** entre o PXRD e o arquivo cif da SCXRD.

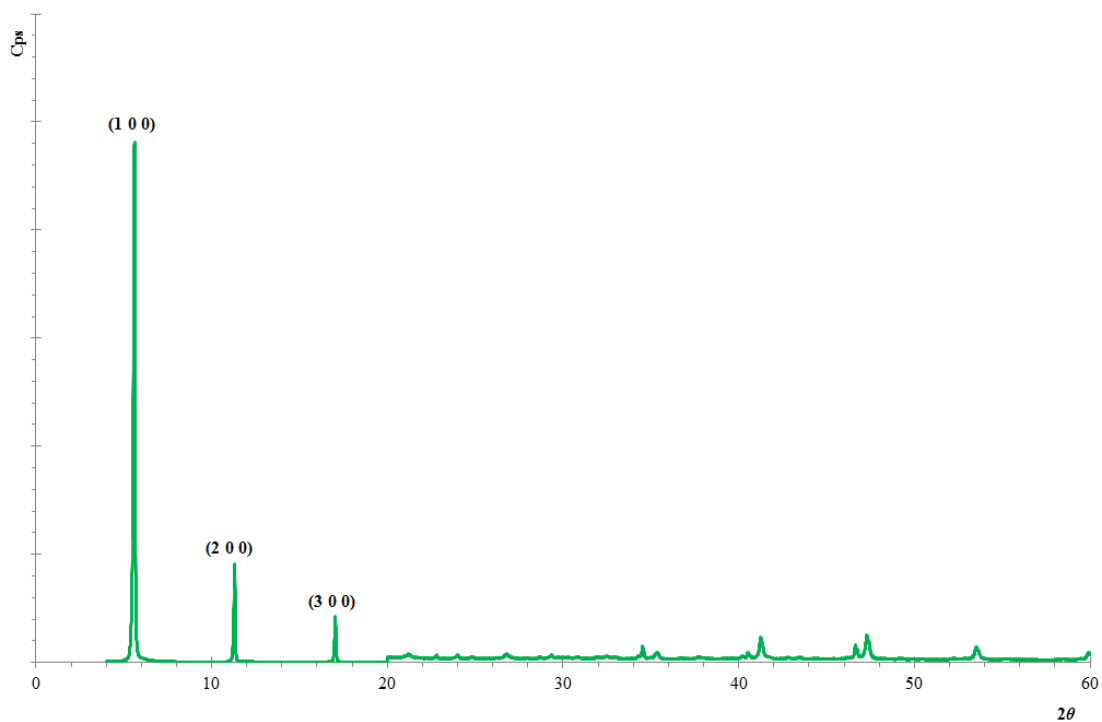


Figura 29. Difratoograma do raio X em pó do polímero **2**, a partir de  $20^\circ$  as intensidades foram aumentadas em 20 vezes.

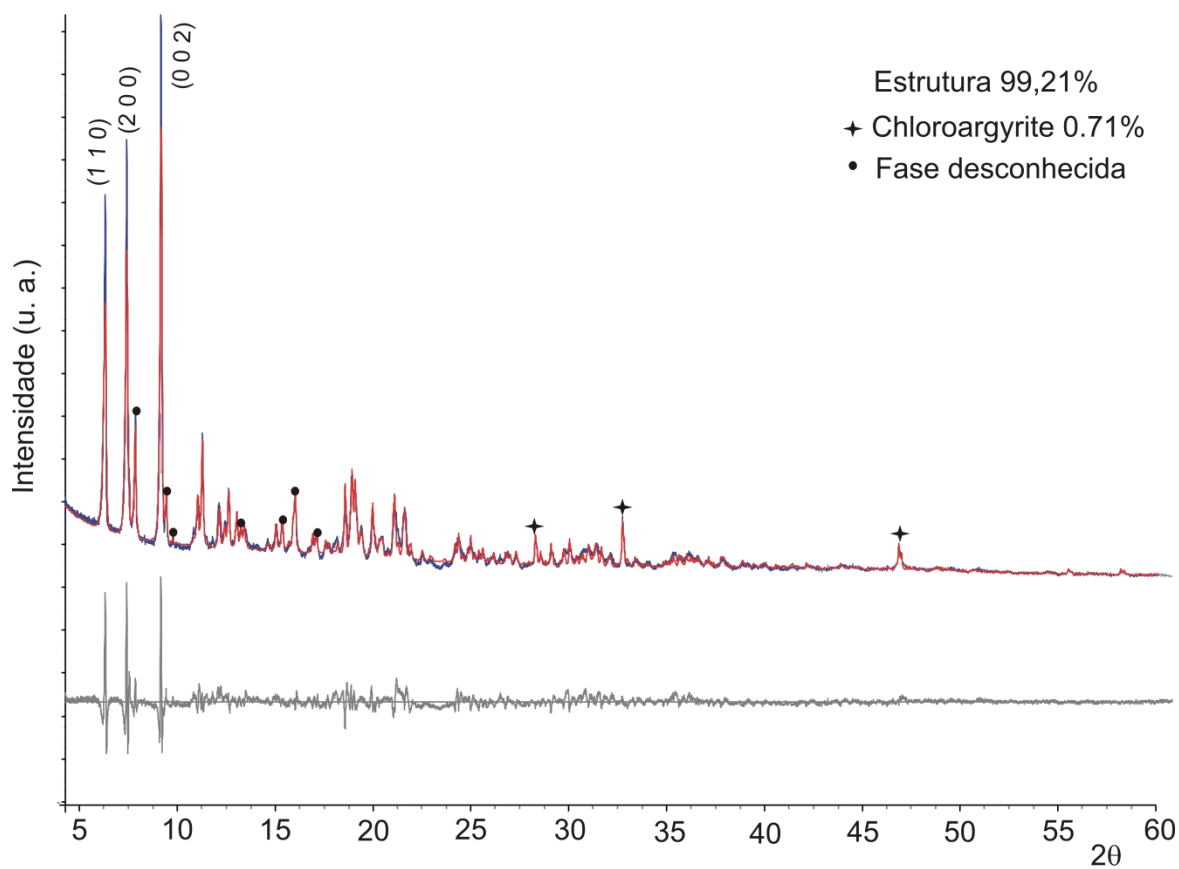


Figura 30. Refinamento de Rietveld,  $[\text{Ag}_3(\text{Cl})_2(\text{dppe})_3(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , **6** entre o PXRD e o arquivo cif da SCXRD, os pontos pretos corresponde a uma fase não identificada do refinamento.

## 5. Conclusão e perspectivas futuras

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

- I. Realizou-se a síntese e a análise estrutural de dois novos polímeros de coordenação, sendo eles: *catena*-poli[prata(I)- $\mu$ -difenilfosfinato], **1** e *phyllo*-poli[prata(I)- $\mu$ -fenilfosfinato], **2** e cinco novos complexos de coordenação: aqua- $\kappa O$ -difenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(trifenilfosfina- $\kappa P$ )prata(I), **3**·H<sub>2</sub>O e **3**·½H<sub>2</sub>O·½C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, aqua- $\kappa O$ -fenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(trifenilfosfino- $\kappa P$ )prata(I), **4**, isopropanol- $\kappa O$ -difenilfosfinato- $\kappa O$ -bis(trifenilfosfina- $\kappa P$ )prata(I), **5** e di- $\mu$ -cloro-2:3 $\kappa^2 Cl$ -difenilfosfinato-1 $\kappa^2 O, O'$ -tris{ $\mu$ -bis(difenilfosfino)etano}-1:2 $\kappa P, P'$ ;1:3 $\kappa P, P'$ ;2:3 $\kappa P, P'$ -triprata(I), **6**.
- II. A geometria do centro metálico prata(I) em todos os compostos é um tetraedro distorcido. Tendo hibridização  $sp^3$  e com os orbitais  $d$  completos seu caroço torna-se mais esférico, permitindo as distorções mais facilmente. E sofrendo a influência das ligações adotada pelo ligante e das ligações de hidrogênio feitas pela água coordenada na própria esfera de coordenação.
- III. As distâncias de ligação em geral estão dentro da média nas buscas feitas nas bases de compostos inorgânicos. As ligações que ficaram fora da média foram forçadas pela geometria e o empacotamento dos compostos.
- IV. A inserção de alguns ligantes auxiliares foi obtida com sucesso para alguns deles, porém há trabalho a ser realizado com ligantes bidentados como o dppe e dppm, os quais houve dificuldade de cristalização e purificação.
- V. O polímero de coordenação **2** é instável e de difícil cristalização, mas com outras técnicas de caracterização como MEV e PXR, é possível dizer que é um polímero bidimensional. O complexo de coordenação a partir deste precursor já é bem mais estável. A instabilidade é devido ao caráter básico do hidrogênio ligado ao fenilfosfinato que tende a reduzir o centro metálico.

Em sequência a este trabalho, pretende-se verificar a ressonância magnética nuclear, que já está em estudo. Sintetizar novos complexos com os ligantes auxiliares que ainda não foram possíveis. E desenvolver uma metodologia que permita a obtenção de compostos organofosforados com características úteis no estado sólido.

## 7. Referências

1. A. Vioux; J. L. Bideau; H. Mutin; D. Leclercq. *Top Curr. Chem.* **2004**, 232, 145-174.
2. J. M. Lehn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304-1319.
3. C. Columinas; J. Teixidó; J. Cemelf; F. J. Luque; M. J. Orozco. *Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 2269-2276.
4. L. C. Pauling. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* 3, **1968**, 1170, 125-131.
5. P. L. Orioli; W. D. Benzinger; H. D. Gillman. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 800-804.
6. R. A. Burrow; D. H. Farrar; A. J. Lough; M. R. Siqueira, F. Squizani. *Acta Crystallogr. Sect C*, **2000**, C56, e357-e358.
7. G. Siasios; E. R. T. Tiekink. *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 547.
8. Block, B. P.; *Inorganic Macromolecules Reviews*, **1970**, 1, 115-125.
9. A. Vioux; J. L. Bideau; H. Mutin; D. Leclercq. *Top Curr. Chem.* **2004**, 232, 145-174.
10. R. K. Hocking; T. W. Hambley. *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2833-2835.
11. A. Bino; L. Sissman. *Inorg. Chem. Acta.* **1987**, 128, L21-L22.
12. M. R. S. Cardoso. Tese de doutorado, UFSM, **2007**.
13. R. M. S. da Silva. Dissertação de mestrado, UFSM, **2006**.
14. M. R. Siqueira. Dissertação de mestrado, UFSM, **2003**.
15. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, USA, 1945.
16. A. Castiñeiras; I. Santos; S. Dehnen; P. Sevillano. *Polyhedron*, **2006**, 25, 3653-3660.
17. I. J. Bruno; J. C. Cole; M. Kessler; J. Luo; W. D. S. Motherwell; L. H. Purkis; B. R. Smith; R. Taylor; R. I. Cooper; S. E. Harris; A. G. Orpen. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44, 2133-2144.
18. F. H. Allen. *Acta Cryst.* **2002**, B58, 308-388.
19. E. Arunan; G. R. Desiraju; R. A. Klein; J. Sadlej; S. Scheiner; I. Alkorta; D. C. Clary; R. H. Crabtree; J. J. Dannenberg; P. Hobza; H. G. Kjaergaard; A. C. Legon; B. Mennucci; D. J. Nesbitt. *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 83, 1619-1636.
20. C. L. Perrin; J. B. Nielson. *Ann. Ver. Phys. Chem.* **1997**, 48, 511-544.
21. G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York, 1997.
22. Bruker (Versão 1.3 2010). APEX2 (Versão 2012.10.0), XS (Versão 6.3.1), XL (Versão 2008/4) SAINT (Versão 7.06A) e SADABS (Versão 2.10). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
23. H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, **1969**, 2, 65-71.
24. Bruker AXS (2008): TOPASV4: *General profile and structure analysis software for powder diffraction data*. User's Manual, Bruker AXS, Karkruhe, Germany.



25. Gaussian 09, Revision C.1, M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Caricato; X. Li; H. P. Hratchian; A. F. Izmaylov; J. Bloino; G. Zheng; J. L. Sonnenberg; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; J. A. Montgomery, Jr.; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. Bearpark; J. J. Heyd; E. Brothers; K. N. Kudin; V. N. Staroverov; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; J. Tomasi; M. Cossi; N. Rega; J. M. Millam; M. Klene; J. E. Knox; J. B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; V. G. Zakrzewski; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; S. Dapprich; A. D. Daniels; Ö. Farkas; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; J. Cioslowski; D. J. Fox. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
26. N. B. Colthup. *Introduction to Infrared e Raman Spectroscopy*, 3<sup>o</sup> Ed, Academic Press, 1990.
27. R. M. Silverstein; G. C. Bassler; T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. **1979**, 98.
28. C. S. Francisco; E. Stucchi; E. M. Abreu. *Jornal of Alloys and Compounds*, **2006**, 418, 234-237.
29. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V. 1 e V. 2, 5<sup>o</sup> Ed, Oxford University press, Oxford, 1984.
30. A. P. Scott; L. Radom. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16502-16513.
31. A. Bondi. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 44.
32. J. E. Huheey; E. A. Keiter; R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, HarperCollins, New York, USA, 1993.
33. W. W. Porterfield. *Inorganic chemistry, a unified approach*, Addison Wesley Publishing Co., Reading Massachusetts, USA, 1984.
34. A. M. James, M. P. Lord. *Macmillan's Chemical and Physical Data*, Macmillan, London, UK, 1992.
35. P. Pyykkö; N. Runeberg; F. Mendizabal. *Chem.Eur.J.* **1997**, 3(9), 1451-1457.
36. R. Meijboom, *Acta Cryst.* **2006**, E62, m2698-m2700.
37. O. Kristiansson. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5058-5059.
38. P. I. Tordjman; A. Boudjad; J. C. Guitel; R. Masse. *Acta Cryst.* **1978**, B34, 3723-3725.
39. J. Cirera; E. Ruiz; S. Alvarez. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2871-2889.
40. Diamond -Visual Crystal Structure Information System, V2.1C, Crystal Impact, Germany, 2000.
41. R. T. Sanderson. *Chemical Periodicity*, Reinhold, New York, USA, 1962.

42. L. E. Sutton (ed.). *Table of interatomic distances and configuration in molecules and ions*, Supplement 1956-1959, Special publication No. 18, Chemical Society, London, UK, 1965.
43. D. Cremer; J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1354-1358.
44. A. Gavezzotti. *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 309-314.
45. A. Gavezzotti; G. Filippini. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 18, 4831-4837.
46. C. A. Tolman. *Chem. Rev.*, **1977**, 77, No. 3, 313-348.
47. C. F. Macrae; I. J. Bruno; J. A. Chisholm; P. R. Edgington; P. McCabe; E. Pidcock; L. Rodriguez-Monge; R. Taylor; J. van de Streek e P. A. Wood. *J. Appl. Cryst.* **2008**, 41, 466-470.
48. C. F. Macrae; P. R. Edgington; P. McCabe; E. Pidcock; G. P. Shields; R. Taylor; M. Towler e J. van de Streek. *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453-457.
49. I. J. Bruno; J. C. Cole; P. R. Edgington; M. Kessler; C. F. Macrae; P. McCabe; J. Pearson e R. Taylor. *Acta Cryst.* **2002**, B58, 389-397.
50. R. Taylor e C. F. Macrae. *Acta Cryst.* **2001**, B57, 815-827.
51. S. Grazulis; D. Chateigner; R. T. Downs; A. T. Yokochi; M. Quirós; L. Lutterotti; E. Manakova; J. Butkus; P. Moeck e A. Le Bail. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 726-729.