

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

**Análise das ligações de hidrogênio em sais
complexos e polímeros de coordenação do íon
dicionato.**

DISSERTAÇÃO

Rafael Duarte

Santa Maria, RS, Brasil.

Análise das ligações de hidrogênio em sais complexos e polímeros de coordenação do íon ditionato.

Por

RAFAEL DUARTE

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

SANTA MARIA, RS – BRASIL

Agosto de 2013

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

Dissertação de Mestrado

Análise das ligações de hidrogênio em sais complexos e polímeros de coordenação do íon ditionato.

elaborada por:

Rafael Duarte

como requisito parcial para a obtenção do grau de

Mestre em Química

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Departamento de Química – UFSM

Profa. Dra. Vanessa Carratu Gervini

Departamento de Química – FURG

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Departamento de Química – UFSM

Santa Maria, agosto de 2013.

Agradecimentos

- A Deus, pela saúde e oportunidades que me deu.
- A meus pais, Levi e Joana, por todo o apoio, incentivo e condições dados em todos os momentos para que eu prosseguisse em minha formação e, mesmo a distância, se fazendo presentes em todos os momentos em que que precisei. Amo vocês.
- A minha namorada Aline, amor da minha vida, pelo apoio e compreensão nos momentos difíceis, além de todo o incentivo nesses anos que estamos juntos. Te amo muito.
- Ao meu irmão pelo apoio e incentivo dados.
- Aos “filhos”, Lôlo, Nina e Joaquim pelos momentos de alívio de stress e descontração.
- Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow, pela orientação e ensinamentos passados ao longo do mestrado.
- Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, a Profa. Dra. Vanessa Carratú Gervini e a Profa. Dra. Fátima Squizani, que aceitaram fazer parte da banca examinadora e pelas valorosas contribuições ao meu trabalho.
- Aos colegas de laboratório Giancarlo e Joice, pelo apoio e pelo tempo gastos me ajudando, além dos momentos de descontração.
- Aos colegas de outros laboratórios e demais amigos, Cristina, Paulo, Augusto, Priscila, Gustavo, Vanessa, Guilherme, Catilene, Fernando, Dieisson, Tanize, Diana e Felipe pelos momentos divertidos.
- Aos funcionários da UFSM pela atenção e dedicação, Maria de Fátima, Rosângela, Ademir e Valéria.
- A CAPES e ao CNPQ pela concessão da bolsa de mestrado.

“Se vi mais longe, foi por estar em pé sobre ombros de gigantes.”

- Isaac Newton, 1676

“Quem mata o tempo não é um assassino mas sim um suicida.”

- Millôr Fernandes

RESUMO

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

ANÁLISE DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO EM SAIS COMPLEXOS E POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DO ÍON DITIONATO.

AUTOR: RAFAEL DUARTE

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERT ALAN BURROW

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 12 de agosto de 2013.

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados seis aquacomplexos dos metais de transição Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , contendo o íon ditionato, através de reações de metátese em solução aquosa entre $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o sulfato do metal. Monocristais apropriados para a difração de raios X foram obtidos a partir dos filtrados das reações, sendo as estruturas de quatro sais complexos, ditionato de hexaaquaferro(2+) hidratado, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1**, ditionato de hexaaquacobalto(2+), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **2**, ditionato de hexaaquaníquel(2+), $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **3** e ditionato de hexaaquazinc(2+), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **5** e de dois polímeros de coordenação, *catena*-poli- $[\text{trans}$ -tetraaquacobre- μ -ditionato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$] ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$) **4** e *catena*-poli- $[\text{trans}$ -tetraaquacádmio- μ -ditionato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$] ($[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$) **6**, todos resolvidos em sistema triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X de monocristal e difração de raios X em pó. A superfície de Hirshfeld e a densidade eletrônica foram mapeadas com ponto de corte $0,002 \text{ e}^- \text{ au}^{-3}$ e bases $6\text{-}31\text{G}^{**}$ para **1** a **5** e bases $3\text{-}21\text{G}^*$ para **6**, ambas as bases em nível Hartree-Fock, revelando 79% e 75% de contatos $\text{O} \cdots \text{H}$, 19% e 11% de contatos $\text{H} \cdots \text{H}$ e 2% e 9% de contatos $\text{O} \cdots \text{O}$, para os sais complexos e polímeros de coordenação, respectivamente. Com a superfície de Hirshfeld também foi possível determinar o volume das moléculas, determinando o empacotamento cúbico distorcido, segundo as regras de Pauling.

Palavras-chave: ditionatos, ligação de hidrogênio, superfície de Hirshfeld.

ABSTRACT

Master Course Dissertation
Graduation Program in Chemistry
Federal University of Santa Maria

HYDROGEN BONING ANALYSIS OF COMPLEX SALTS AND COORDINATION POLYMERS CONTAINING THE DITHIONATE ION.

AUTHOR: RAFAEL DUARTE

ADVISER: PROF. DR. ROBERT ALAN BURROW

Defense Place and Date: Santa Maria, August 12th, 2013.

In this work six aqua complexes of the transition metals Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} containing the dithionate ion were synthesized and characterized through metathesis reactions in aqueous solution between $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and the sulfate of the metal. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained from the filtrates of the reactions and the structures of four complex salts, hexaaquairon(2+) dithionate hydrate, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1**, hexaaquacobalt(2+) dithionate, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **2**, hexaaquanickel(2+) dithionate, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **3** and hexaaquazinc(2+) dithionate $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **5**, and of two coordination polymers, *catena-poli-[trans-tetraaquacopper- μ -dithionato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]* ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$) **4** and *catena-poli-[trans-tetraaquacadmium- μ -dithionato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$]* ($[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$) **6**, all in triclinic system, space group $P\bar{1}$. The products were characterized by infrared spectroscopic, thermogravimetric, single crystal X-ray diffraction and powder X-ray diffraction analyses. The Hirshfeld surface and the electron density were mapped with a cutoff $0.002 \text{ e}^- \text{ au}^{-3}$ and basis 6-31G** for **1** to **5** and basis 3-21G* to **6**, both basis in the Hartree-Fock method, revealing 79% and 75% of the contacts $\text{O} \cdots \text{H}$, 19% and 11% of contacts $\text{H} \cdots \text{H}$ and 2% and 9% of the contacts $\text{O} \cdots \text{O}$, for salts and complex coordination polymers, respectively. With the Hirshfeld surface, it was also possible to determine the volume of the molecules, determining the distorted cubic packing, according to the rules of Pauling.

Keywords: dithionates, hydrogen bonds, Hirshfeld surface.

Lista de Figuras

Figura 1. Modos de coordenação do ânion ditionato ao metal. ²	12
Figura 2. Distorção nos eixos. a) alongamento e compressão; b) exemplo do fluoreto de cobre.	18
Figura 3. Diagrama de orbitais de Cu ²⁺ octaédrico com e sem efeito Jahn-Teller.....	18
Figura 4. Contornos de $w_a(r)$ em uma molécula de benzeno no cristal.....	21
Figura 5. Superfície de Hirshfeld em uma molécula de formaldeído, em modo transparente a esquerda e as distâncias d_i e d_e em relação à superfície.	22
Figura 6. Diagrama de dispersão (fingerprint plot) gerado por contatos d_i e d_e . Escala de cor: vermelho, muitos contatos, verde, quantidade média de contatos e azul, poucos contatos.	22
Figura 7. Projeção da estrutura do sal complexo 1 . Probabilidade de elipsoides: 30%.	30
Figura 8. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 1	31
Figura 9. Projeção de parte da estrutura do sal complexo 2 evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cobalto. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a 1-x, 1-y, 1-z; ^b -x, -y, 1-z; ^c x, y, -1+z.....	35
Figura 10. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 2	35
Figura 11. Projeção de parte da estrutura do sal complexo 3 evidenciando a geometria de coordenação do átomo de níquel. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a 1-x, 1-y, 1-z; ^b -x, -y, 1-z; ^c x, y, -1+z.....	36
Figura 12. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 3	36
Figura 13. Projeção de parte da estrutura do sal complexo 5 evidenciando a geometria de coordenação do átomo de zinco. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a 1-x, 1-y, 1-z; ^b -x, -y, 1-z; ^c x, y, -1+z.....	37
Figura 14. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 5	37
Figura 15. Projeção de parte da estrutura polimérica do polímero de coordenação 4 evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cobre. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a -x, -y, -z; ^b 1-x, 1-y, 1-z; ^c 1+x, 1+y, 1+z; ^d -1+x, -1+y, -1+z.....	40
Figura 16. Projeção de parte da cadeia polimérica de 4	40
Figura 17. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 4	41
Figura 18. Projeção de parte da estrutura polimérica do polímero de coordenação 6 evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cádmio. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a -x, -y, -z; ^b 1-x, 1-y, 1-z; ^c 1+x, 1+y, 1+z; ^d -1+x, -1+y, -1+z.....	42
Figura 19. Projeção de parte da cadeia polimérica de 6	42

Figura 20. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 6 .	43
Figura 21. Sal complexo 1 . (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.	53
Figura 22. 2D Fingerprint plot (diagrama de dispersão) do sal complexo 1 . (a) contatos totais; (b) contatos O···H; (c) contatos H···H; (d) contatos O···O.	54
Figura 23. Sal complexo 2 . (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.	55
Figura 24. 2D Fingerprint plot (diagrama de dispersão) do sal complexo 2 . (a) contatos totais; (b) contatos O···H; (c) contatos H···H; (d) contatos O···O.	56
Figura 25. Polímero de coordenação 4 . (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld em um dos cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld em alguns dos ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.	57
Figura 26. 2D Fingerprint plot (diagrama de dispersão) dos Polímeros de coordenação 4 e 6 . (a) contatos totais; (b) contatos O···H; (c) contatos H···H; (d) contatos O···O; (e) contatos S···O.	59
Figura 27. Eletronegatividade dos contatos S—O para 4 .	59
Figura 28. Poliedros de cátions e ânions de 1 representando o empacotamento.	62
Figura 29. Poliedros de cátions e ânions em 2 , 3 e 5 representando o empacotamento.	62
Figura 30. Poliedros dos polímeros 4 e 6 representando as cadeias no empacotamento.	63
Figura 31. Termograma do sal complexo 2 .	66
Figura 32. Espectro de infravermelho dos sais complexos 1 (marrom), 2 (rosa), 3 (verde) e 5 (azul), expandido entre 1400—400 cm^{-1} .	69

Figura 33. Espectro de infravermelho dos polímeros de coordenação **4** (azul) e **6** (cinza), expandido entre 1400—400 cm⁻¹. 69

Lista de tabelas

Tabela 1. Relação dos raios de cátions e ânions e números de coordenação.	15
Tabela 2. Características das ligações de hidrogênio.	19
Tabela 3. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.....	27
Tabela 4. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.....	28
Tabela 5. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para 1	32
Tabela 6. Ângulos de torção selecionados para 1 (°).	32
Tabela 7. Comparação dos parâmetros cristalográficos de 3 com dados publicados.	34
Tabela 8. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para 2, 3 e 5	38
Tabela 9. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para 4 e 6	44
Tabela 10. Raios iônicos e distâncias médias de ligação de hidrogênio (Å).	46
Tabela 11. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para 1-6 (Å, °).	47
Tabela 12. Eletronegatividade e % do caráter iônico das ligações M—O ($\chi_P O$: 3,44). ¹⁴	48
Tabela 13. Determinação do raio iônico de M ²⁺ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd) para 1 a 6 , através da distância M—O (Å).	49
Tabela 14. Distâncias e ângulos de ligação médios para 1-6 (Å, °).	50
Tabela 15. Dados do cálculo de empacotamento para 1 a 6	61
Tabela 16. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó e índice de discordância R _{wp} . ..	65
Tabela 17. Equações de decomposição para 2, 3, 5 e 6	67
Tabela 18. Valores para saída de água e decomposição para os sais complexos 1, 2, 3 e 5 e polímeros de coordenação 4 e 6	67
Tabela 19. Principais bandas vibracionais da espectroscopia de infravermelho.	68

Lista de abreviaturas

IV	Infravermelho
v_s	Estiramento simétrico
v_{as}	Estiramento assimétrico
F	Forte
m	Média
f	Fraca
δ	Deformação angular
TGA	Análise Termogravimétrica
α, β, γ	Ângulos cristalográficos: alfa, beta, gama
θ	Ângulo teta
λ	Comprimento de onda
μ	Ligação de um mesmo átomos em ponte
κ	Átomo da ligação
ρ	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 Strutral Database

Lista de esquemas

Esquema 1. Rota de obtenção dos sais complexos e dos polímeros de coordenação com o ânion ditionato.	29
--	----

Lista de gráficos

Gráfico 1. Tendência do efeito sinérgico nas ligações de hidrogênio em relação ao raio iônico do metal.	46
---	----

1. Introdução

O ânion ditionato, $S_2O_6^{2-}$, consiste em dois poliedros SO_3 conectados por uma ligação S—S, com átomos de enxofre no estado de oxidação +5. São geralmente estáveis, principalmente em solução.¹ Existem vários compostos contendo o ânion ditionato, sendo que na maioria o ânion ditionato não está coordenado ao metal² e nos compostos em que ele está coordenado, diferentes modos de coordenação são possíveis e exemplos desses modos de coordenação podem ser vistos na Figura 1. Existem 126 estruturas no C.S.D.³ que contém o ânion ditionato, com distância média S—S de 2,13(4) Å e distância S—O média de 1,45(3) Å. Destas, somente em 19 estruturas o ânion ditionato está coordenado ao metal, sendo na maioria compostos de cobre. São conhecidos aquacomplexos com o ânion ditionato de metais alcalinos e alcalinos terrosos,^{4,5} mas somente duas estruturas são conhecidas de aquacomplexos contendo metais de transição.⁶

Esses aquacomplexos possuem grande influência de ligações de hidrogênio em suas estruturas. Dentre os fatores dependentes para a formação dessas ligações em sólidos,⁷ uma das condições para a realização deste tipo de ligação é a capacidade doadora e receptora dos átomos envolvidos, que é muito favorável para os cátions hexaaqua (receptores) e os ânions ditionatos, ricos em oxigênios (doadores).⁸ Outros fatores também influenciam na força e demais características das ligações de hidrogênio e serão discutidas na seção 2.6. Devido a sua natureza eletrostática, porém com caráter covalente especialmente em ligações fortes, as ligações de hidrogênio são um dos fenômenos mais importantes em ligações intermoleculares em sólidos inorgânicos. Por isso, o estudo das ligações de hidrogênio são de grande interesse atualmente nos campos da engenharia molecular e da química e física do estado sólido,⁹ e desta dissertação.

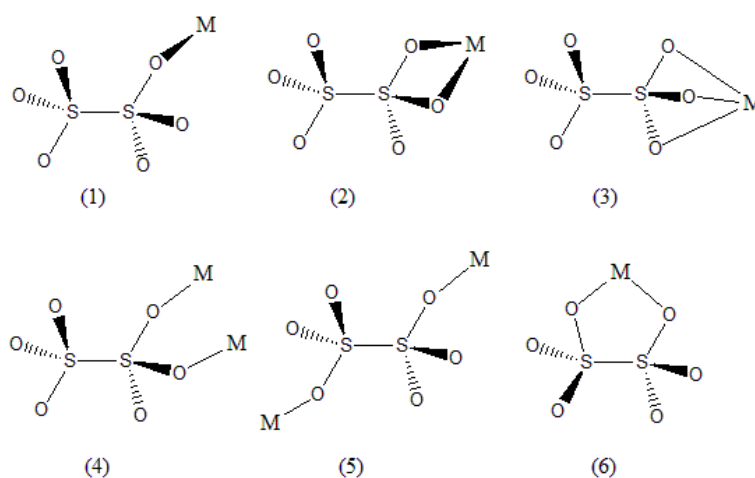


Figura 1. Modos de coordenação do ânion ditionato ao metal.²

1.1. Objetivos

A proposta deste trabalho está centrada na síntese, na caracterização e na avaliação de modificações estruturais no estado sólido em compostos obtidos a partir da interação entre centros metálicos de ferro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinco(II) e cádmio(II) com um íon ditionato.

São objetivos específicos deste trabalho:

I – Sintetizar novos compostos supramoleculares contendo ligações de hidrogênio e polímeros de coordenação com alta dimensionalidade;

II - Caracterizar os novos compostos de coordenação sintetizados utilizando espectroscopia de infravermelho, difração de raios X em pó e termogravimetria.

III – Avaliar a influência do ditionato na formação de estruturas com alta dimensionalidade, a partir da análise estrutural por difração de raios-X em monocristal.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Estruturas de complexos contendo o ânion ditionato

Com a finalidade de os parâmetros do ânion ditionato, se efetuou uma busca no C.S.D. (5.34, 2012),³ encontrando-se 126 estruturas que contêm o ânion ditionato. Os valores de distâncias e ângulos de ligação entre os átomos de enxofre e oxigênio do ânion ditionato e as distâncias e ângulos de ligação de hidrogênio dessas estruturas foram utilizados na confecção de histogramas para o levantamento dos parâmetros dessas ligações. Nessas estruturas, há 177 distâncias de ligação S—S, com distância média de 2,125(3) Å, A que é maior do que a soma dos raios covalentes dos átomos de enxofre envolvidos, 2,06 Å.¹⁰ Há 1062 distâncias de ligação S—O, com distância média de 1,445(2) Å. que é menor do que a soma dos raios covalentes para ligações duplas em átomos de enxofre e oxigênio, 1,51 Å.¹⁰ O ângulo médio das ligações O—S—O e da ligação S—S—O é de 113,83(9) ° e 104,55(8) °, respectivamente, devido ao caráter do orbital hibridizado do átomo de enxofre, que será discutido na seção 4.6, página 49. O valor médio dos ângulos de torção é de 61,1(5) ° (a busca foi limitada entre zero e 100 °), correspondendo a geometria gauche, mas a variedade de valores encontrada sugere uma alta flexibilidade do ânion, como nas estruturas OHOFIA, OHOFEW e OHOFOG, com

ângulos de torção de 25,979(10), 93,739(10) e 93,252(10) °, respectivamente.¹¹ Essas três estruturas foram suprimidas do histograma para um cálculo melhor do ângulo de torção médio, pois diferem muito das demais estruturas. Essas estruturas demonstram a alta flexibilidade do ânion ditionato frente ao ambiente de coordenação, pois se aproximam da geometria eclipsada, que pode ser possível para o ânion ditionato.

As ligações de hidrogênio são encontradas em apenas 45 das 126 estruturas encontradas. Há um total de 160 ligações de hidrogênio nessas estruturas. A busca no C.S.D. foi feita para contatos intermoleculares com distância igual ou menor que a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos (O: 1,52 Å; H: 1,2 Å), com normalização da posição do átomo de hidrogênio na ligação com o oxigênio, utilizando o padrão do programa *ConQuest*,³ 0,993 Å. A distância média de ligação de hidrogênio $D\cdots H-A$ e $D\cdots A$ é de 1,994(22) Å e 2,833(7) Å, respectivamente. Os ângulos da ligação de hidrogênios destas estruturas tem um valor médio de 148,5(2,1) °. Esses valores correspondem a ligações de hidrogênio moderadas, conforme a classificação de Jeffrey, mostrada na seção 2.6, página 18. Os histogramas das estruturas encontradas estão no material suplementar, Anexo E.

2.2. Reações de dupla troca – Metátese

As reações de dupla-troca ou de metátese se caracterizam por haver trocas entre os elementos de cada molécula envolvida na reação, ou seja, determinados átomos, íons ou radicais mudam de posição passando para a outra molécula substituindo o átomo, íon ou radical que estava naquela posição, como demonstrado genericamente abaixo na equação 1:



onde AB e CD deve ser uma combinação do tipo líquido-líquido ou líquido-sólido e ao mesmo tempo, como característica de uma reação de dupla-troca, os produtos devem ser diferentes dos reagentes em pelo menos um quesito, como solubilidade (onde um dos produtos deve ser menos solúvel no solvente utilizado), ionização (onde um dos produtos deve ser menos ionizável e assim um pior condutor de eletricidade) ou como volatilidade (onde um dos produtos é mais volátil ou é um gás). Os reagentes de reações de dupla-troca podem ser um ácido e uma base (neutralização), dois sais (com um insolúvel), um sal e um ácido (formando outro sal e outro ácido) ou um sal e uma base (formando outro sal e outra base). Dentre todos os indicadores de reação de dupla-troca, a formação do precipitado é o

mais fácil de ser identificado, uma vez que a detecção de produtos mais voláteis ou menos ionizáveis só é possível através de experimentos complementares.¹²

2.3. *Empacotamento de cristais de complexos iônicos pelas Regras de Pauling*

As regras de Pauling foram publicadas por Linus Pauling¹³ no ano de 1929 para a determinação da estrutura cristalina de complexos iônicos. A primeira regra determina que um poliedro coordenado de ânions seja formado ao redor de cada cátion, sendo a distância cátion-ânion determinada pela soma dos raios dos íons e o número de coordenação do cátion é dado pela razão entre os raios dos íons (r^+/r^-). Cada cátion vai atrair um número de ânions a uma distância estabelecida pelas forças repulsivas dos íons, onde essa distância pode ser determinada pela soma dos raios dos íons. Se muitos ânions se aproximam de um cátion, a repulsão ânion-ânion fica forte o suficiente para prevenir que outros ânions cheguem muito próximos ao cátion, chegando-se a limites mínimos na razão entre os raios que levam a uma estrutura estável onde o número de coordenação pode ser calculado geometricamente. A faixa para a razão entre os raios de cátion e ânion para os tipos de empacotamento empacotamentos é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Relação dos raios de cátions e ânions e números de coordenação.

Poliedro	Número de coordenação	Relação dos raios
Tetraédrico	4	0,414 – 0,225
Octaédrico	6	0,732 – 0,414
Cúbico	8	1,0 – 0,732
Cúbico ou hexagonal compacto	12	>1,0

A segunda regra determina que uma estrutura iônica será estável na medida em que a soma das forças de ligações eletrostáticas que atingem um íon seja igual à carga do íon, preservando assim a eletroneutralidade. A terceira regra descreve que o compartilhamento de aresta ou faces por dois ânions diminui a estabilidade da estrutura iônica, uma vez que os cátions tendem a ficarem os mais afastados possíveis. A quarta regra descreve que um cristal contendo diferentes cátions, aqueles com alta valência e baixo número de coordenação tende a não compartilhar elementos poliedros com outros, se a força da ligação eletrostática entre cátion e ânion seja mais da metade da carga do ânion. A quinta regra, a regra da parcimônia, descreve que o número de diferentes tipos de constituintes tende a ser pequeno no cristal. As

unidades repetidas tendem a ser idênticas porque cada átomo é mais estável na estrutura em determinado ambiente.

2.4. *Eletronegatividade de Pauling e caráter iônico das ligações covalentes*

Ligações químicas iônicas e covalentes são conceitos fundamentais em química.¹⁴ A determinação experimental dessas ligações é um processo complexo, pois as ligações não são na maioria das vezes totalmente covalentes ou iônicas e as cargas também podem ficar deslocalizadas, sob o efeito de ressonância. A eletronegatividade dos átomos da ligação pode ser usada para se estimar o percentual do caráter iônico ou covalente da ligação,¹⁵ através da teoria proposta por Pauling em 1940,¹⁴ quando se subtrai uma eletronegatividade de outra ($\chi_a - \chi_b$) e aplica-se na equação 2.

$$\text{Caráter iônico} \quad i = 1 - \exp[-(\chi_a - \chi_b)^2 / 4] \quad (2)^{16}$$

As distâncias de ligação entre metal e oxigênios variam conforme as características do metal em questão e são levadas em consideração na comparação com os resultados obtidos e para comparação pelo programa Mogul¹⁷, que fornece informações sobre os valores preferenciais de comprimentos de ligação e ângulos da geometria preferida do sistema, através de uma busca indexada usada para recuperar todas as entradas da C.S.D.¹⁸, que possuem a mesma característica molecular (ligações, ângulos, ângulos de torção ou anéis com o mesmo conjunto de valores). Um teste estatístico gera os dados z-score através da 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. O programa também fornece informação de distâncias que não foram encontradas, encontradas raramente, ou ainda encontradas seguidamente apesar de não ser consideradas normais.

2.5. *Efeito Jahn-Teller*

O efeito Jahn-Teller descreve a distorção geométrica de moléculas ou íons com determinada configuração eletrônica,¹⁹ onde qualquer molécula não linear com configuração eletrônica degenerada espacialmente irá sofrer uma distorção geométrica que remova a degenerância, pois diminui a energia global da espécie.²⁰ Esse efeito é mais encontrado em complexos octaédricos de metais de transição, sendo mais pronunciado quando um número

ímpar de elétrons ocupa os orbitais e_g , como em complexos com configuração d^9 , d^7 de spin baixo ou d^4 de spin alto, uma vez que os orbitais e_g envolvidos na degenerância apontam diretamente para os ligantes, resultando então que a distorção nesses orbitais produza uma energia de estabilização.²¹ Também é possível que esse efeito ocorra quando há degenerância nos orbitais t_{2g} , como em configurações d^1 ou d^2 , entretanto o efeito é menos pronunciado porque há menos energia de repulsão dos ligantes, pois esses orbitais não apontam diretamente para os ligantes, assim como em complexos tetraédricos.²²

Em complexos hexacoordenados de cobre(II), o efeito Jahn-Teller é bastante comum. A configuração d^9 do íon possui três elétrons nos dois orbitais degenerados e_g , levando a um estado eletrônico degenerado. Esses complexos distorcem ao longo dos eixos, onde o efeito gerado remove a degenerância eletrônica do orbital e diminuiu a energia global.²³ A distorção geralmente se dá pelo alongamento das ligações com os ligantes situados no eixo z (axial) e pelo encurtamento das ligações com os ligantes situados nos eixos x e y (equatorial), mas ocasionalmente pode haver um encurtamento das ligações no eixo z , pois o teorema não prevê a direção da distorção (Figura 2).²⁴ Esse alongamento faz os orbitais d_z^2 ficarem em um estado de mais baixa energia devido a menor repulsão dos ligantes e assim os elétrons situados em e_g ocupariam esse orbital, deixando o orbital $d_{x^2-y^2}$, de mais alta energia, vazio ou parcialmente ocupado (Figura 3).²¹ Para aquacomplexos de cobre, estudos teóricos de hidratação de Cu^{2+} através do programa COSMO foram feitos por Bryantsev e coautores²⁵ e constataram que em complexos hidratados de Cu^{2+} , a ligação de duas moléculas de água nas posições axiais é menos favorável energeticamente se comparada com interações por ligações de hidrogênio de outras moléculas de água com as moléculas de água nas posições equatoriais. Essa interação menos favorável nas posições axiais é devida a ocupação dupla no orbital $3d_z^2$, segundo os autores.

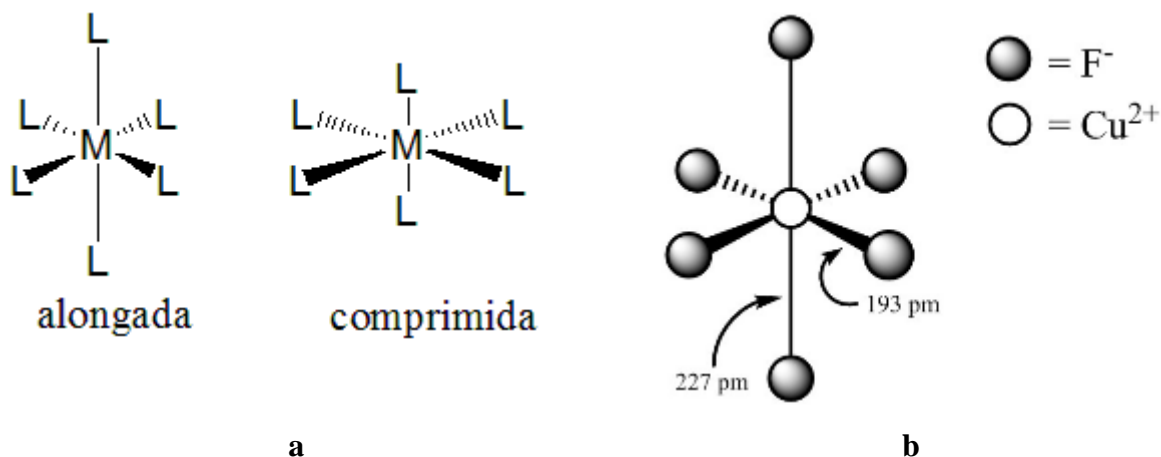


Figura 2. Distorção nos eixos. a) alongamento e compressão; b) exemplo do fluoreto de cobre.²⁶

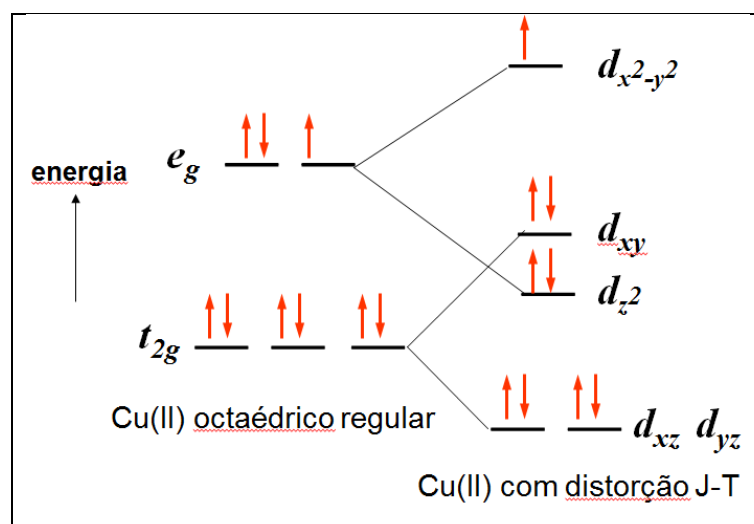


Figura 3. Diagrama de orbitais de Cu²⁺ octaédrico com e sem efeito Jahn-Teller.

2.6. Ligações de hidrogênio

Uma característica importante na química estrutural é a formação de ligações de hidrogênio, sendo que estas podem ser intramoleculares ou intermoleculares. Por definição, uma ligação de hidrogênio é uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula X—H, em que X é mais eletronegativo que H, e um átomo ou grupo de átomos na mesma molécula ou em uma molécula diferente.²⁷ As ligações de hidrogênio podem ser classificadas também como clássicas, quando o doador e o receptor são elementos eletronegativos como o nitrogênio, oxigênio e halogênios, e não clássicas quando o doador é um carbono (sp, sp² ou sp³) e o receptor é um elemento eletronegativo. Se observa que para ligações de hidrogênio fortes as distâncias H...A variam em torno de 2,5 Å (menores que os

raios de van der Waals dos átomos envolvidos), e para as mais fracas aproximadamente 3,2 Å. Na Tabela 2 estão listadas as características das ligações de hidrogênios fortes, moderadas e fracas segundo a classificação de Jeffrey.²⁸

Tabela 2. Características das ligações de hidrogênio.

	Forte	Moderado	Fraco
Interação D–H···A	Predominantemente covalente	Predominantemente eletrostática	Eletrostática
Distância de Ligação	D–H \approx H···A	D–H < H···A	D–H \ll H···A
Distância <i>d</i> H···A (Å)	~ 1,2 – 1,5	~ 1,5 – 2,2	~ 2,2 – 3,2
Distância <i>D</i> D···A (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
Ângulo de ligação (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Energia de ligação (kcal mol⁻¹)	14 – 40	4 – 15	< 4

A força da ligação de hidrogênio em cristais hidratos é regulada pela força do átomo doador e pela capacidade receptora do átomo receptor.²⁹ Interações entre os doadores e receptores com outras moléculas na estrutura podem modificar essa força de ligação, como interações metal-água (efeito sinérgico), efeito cooperativo (moléculas de água como doadoras e receptoras em ligações de hidrogênio), efeito competitivo e forças repulsivas potenciais nos respectivos sítios de rede (volume da cela unitária). No caso do efeito sinérgico, em ligações de água a íons metálicos, as ligações O—H das moléculas de água são enfraquecidas e polarizadas com o aumento da força de ligação $M—OH_2$, aumentando a acidez do átomo de hidrogênio. O efeito sinérgico aumenta com o aumento da carga ou a diminuição do tamanho do íon metálico, e também com o aumento da covalência na ligação $M—OH_2$.³⁰

2.7. Superfície de Hirshfeld

O conceito de superfície de Hirshfeld surgiu da tentativa de extrair propriedades moleculares de dados da difração por raios X,³¹ tentando-se definir o espaço ocupado por uma molécula em um cristal com a finalidade de dividir a densidade eletrônica em fragmentos moleculares individuais,³² se tornando uma valiosa ferramenta na análise de interações intermoleculares.³³ O esquema de particionamento de Hirshfeld é baseado em uma ideia simples, introduzida em 1977,³⁴ que define uma função de onda para cada átomo em uma molécula, dado por

$$w_A(\mathbf{r}) = \rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r}) / \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i^{\text{at}}(\mathbf{r}) \quad (3)$$

onde $\rho_a^{\text{at}}(\mathbf{r})$ são as densidades eletrônicas esféricas médias de vários átomos, sendo assim desta maneira definida a densidade eletrônica de um fragmento como

$$\rho_a(\mathbf{r}) = w_a(\mathbf{r}) \rho^{\text{mol}}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

onde $\rho^{\text{mol}}(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica molecular. Por causa da densidade eletrônica atômica estar próxima ao núcleo e decair exponencialmente, o peso da função para o átomo a , $w_a(\mathbf{r})$ na equação 3, é uma função escalar contínua em três dimensões ligadas por valores de 1,0 no núcleo a e zero em distâncias longe do núcleo. O denominador da equação 3 é o somatório das densidades eletrônicas atômicas esféricas para a molécula, referido como *promolecule*, que aplicado ao cristal, referido como *procrystal*, não é mais do que o modelo atômico para densidade eletrônica usado para solução e refinamento de estruturas. A *promolecule* é uma excelente aproximação da densidade eletrônica real.

Em analogia com a ideia de Hirshfeld, uma definição do peso da função para uma molécula A em um cristal, representa a razão entre somatório da densidade eletrônica dos átomos da molécula de interesse, a *promolecule*, e o denominador é o mesmo somatório sobre todo o cristal, o *procrystal*, mostrado na equação 5.³⁵

$$w_A(\mathbf{r}) = \rho^{\text{promolecule}}(\mathbf{r}) / \rho^{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Na partição, $w_a(\mathbf{r})$ é uma função continua com $0 < w_a(\mathbf{r}) < 1$, onde a *isosurface* visualizada dessa função é definida por $w_a(\mathbf{r}) = 0,5$ (Figura 4), denominada então superfície de Hirshfeld, que não só envolve a molécula, mas também define o volume de espaço onde a densidade eletrônica da *promolecule* excede para todas as moléculas vizinhas, garantindo o máximo de proximidade com o volume molecular vizinho. As superfícies de Hirshfeld e os volumes das moléculas são maiores do que as de outros métodos, geralmente preenchendo pelo menos 95% do volume do cristal, comparando-se com outros coeficientes de empacotamento com valores entre 0,65 e 0,80, e deixa pequenos vazios intermoleculares, onde a densidade eletrônica é baixa e não pode ser definida para nenhuma molécula. Portanto, a superfície de Hirshfeld define o volume ao redor da molécula de uma maneira similar a superfície de van der Waals³⁶ por exemplo, onde a superfície molecular é definida pela própria molécula, mas na superfície de Hirshfeld é completamente diferente, pois é definida

pela molécula e pelos seus vizinhos mais próximos e por isso codifica informações sobre interações intermoleculares.

A superfície de Hirshfeld é então uma superfície em três dimensões da superfície molecular medida quantitativamente do tamanho molecular e da forma global da molécula. Na prática, uma superfície de Hirshfeld é representada por dezenas de milhares de pontos de superfície obtidos por triangulação, entre os átomos fora e dentro da superfície criada, utilizando-se o programa *CrystalExplorer*³⁷ para a criação dessas superfícies. A superfície de Hirshfeld é mapeada em d_{norm} , onde d_{norm} é uma função de simetria das distâncias d_i , distância da superfície até o átomo mais próximo em seu interior e d_e , distância da superfície ao átomo mais próximo em seu exterior, relativo aos seus respectivos raios de van der Waals,³³ se utilizando de uma escala de cor, onde na cor vermelha a distância é mais curta que a separação de van der Waals, na cor branca a distância é igual à separação de van der Waals e na cor azul a distância é mais longa que a separação de van der Waals. Os parâmetros d_i e d_e (Figura 5), transmitem informações sobre as distâncias de contato relevantes para cada ponto gerando um diagrama de dispersão chamado *fingerprint plot*, onde é mostrado os contatos entre os átomos, onde cada ponto representa um conjunto de intervalos entre d_i e d_e com largura de 0,01 Å nessas distâncias, e as cores são conjuntos de pontos indo do azul (poucos pontos), passando pelo verde (quantidade média de pontos) até o vermelho (muitos pontos) como mostrado na Figura 6.^{38,39}

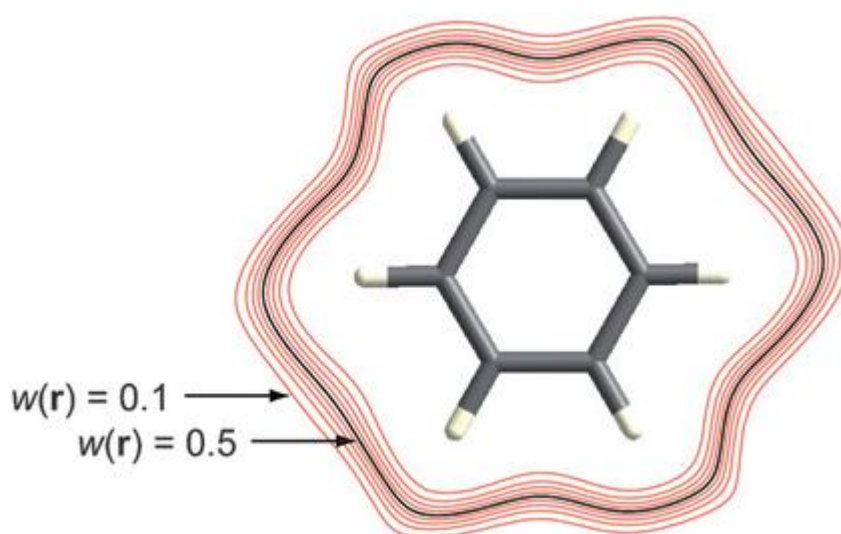


Figura 4. Contornos de $w_a(r)$ em uma molécula de benzeno no cristal.

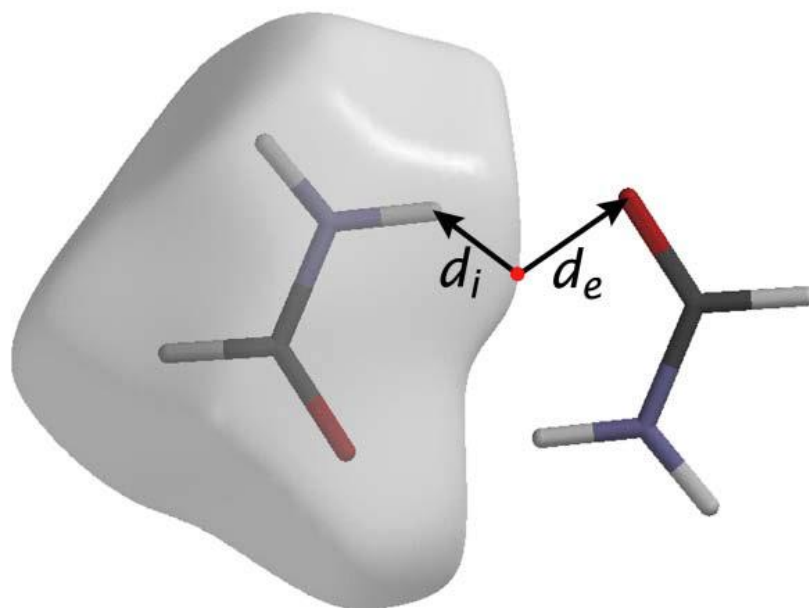


Figura 5. Superfície de Hirshfeld em uma molécula de formaldeído, em modo transparente a esquerda e as distâncias d_i e d_e em relação à superfície.

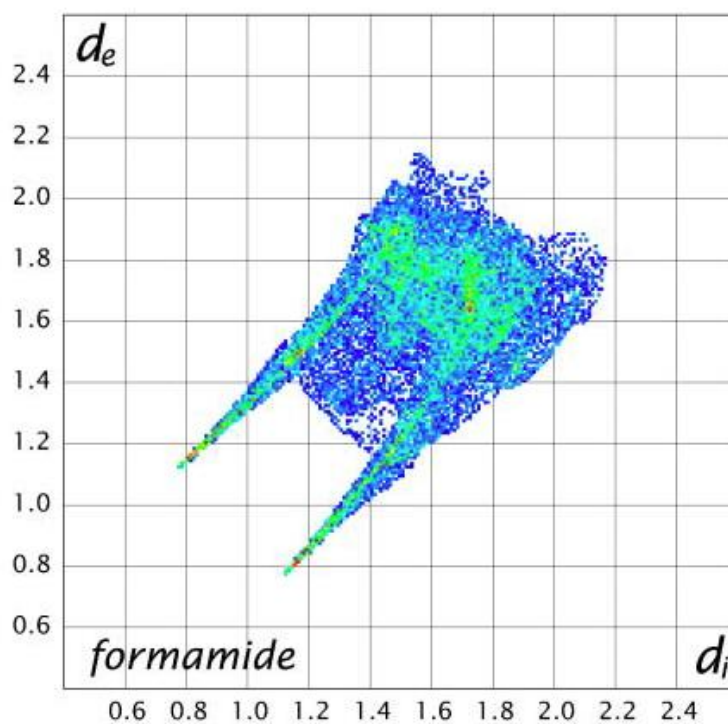


Figura 6. Diagrama de dispersão (*fingerprint plot*) gerado por contatos d_i e d_e . Escala de cor: vermelho, muitos contatos, verde, quantidade média de contatos e azul, poucos contatos.

3. Métodos experimentais

3.1. *Materiais*

Todos os reagentes e solventes citados foram adquiridos da Vetec Química Fina LTDA (Rio de Janeiro, Brasil) e utilizados sem nenhum tratamento prévio. O ditionato de bário, $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizado como descrito na literatura.⁴⁰ Os cristais dos sais complexos $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **3** e do polímero de coordenação $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$ **4**, foram sintetizados previamente por Jeverton W. S. da Silva e as estruturas definidas, sendo as análises cristalográficas baseada nos dados obtidos destas estruturas, entretanto não foram feitas as análises e discussão das estruturas ou da difração de raios X dos pós, por isso foram sintetizados novamente para completar estas análises.

3.2. *Caracterização*

3.2.1. *Espectroscopia de infravermelho*

Os espectros de absorção do infravermelho na região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ dos produtos das reações na forma de pó e também na forma de cristais quando possível foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em pastilha sólida de brometo de potássio utilizando um espectrofotômetro Bruker Tensor 27.

3.2.2. *Termogravimetria*

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TGA Q5000 da marca TA Instruments Inc. na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), utilizando-se $5 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto como taxa de aquecimento e atmosfera inerte de N_2 (50 mL min^{-1}).

3.2.3. *Difração de raios X do pó*

Os dados referentes à difração de raios X em pó foram coletados em um difratômetro da marca Bruker, modelo X8 Advance, com tubo de cobre e radiação $\text{K}\alpha = 1,540598 \text{ \AA}$ (com monocromatização de filtro de Ni ou espelho de Göbel) no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os dados foram coletados na faixa de $4-60^\circ$ para 2θ com passo igual a $0,01^\circ$ e velocidade de 1 s por passo, empregando-se 40 kV e 30 mA .

3.2.4. Difração de raios X de monocristal

Os dados da coleta de difração de raios X em monocristal dos produtos foram obtidos na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os cristais foram selecionados manualmente com o auxílio de uma lupa e colados em fios de vidro afixados em pinos de diâmetro de $\frac{1}{8}$ de polegada de alumínio ou cobre. Os cristais foram fixados na cabeça do goniômetro do difratômetro e centralizados ópticamente. Devido à instabilidade dos cristais, foram feitas recristalizações pouco antes da medição e a medida foi feita sobre fluxo de N_2 , que baixa a temperatura do cristal até 100 K, evitando a absorção de água pelo cristal devido ao fluxo contínuo e diminui o efeito de libração dos átomos, podendo assim definir com mais precisão os parâmetros de ligação entre os átomos que compõe as estruturas dos referidos cristais. O experimento de difração de raios X foi feito usando uma fonte de radiação de molibdênio, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, 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 8. As imagens das reflexões do cristal foram coletadas por um detector de área acoplado ao equipamento de difração de raios X usando varreduras ω e ϕ 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.⁴¹ As correções de absorção foram feitas com o programa SADABS⁴¹ 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.⁴¹ Nos ciclos subsequentes de refinamento usando XL⁴¹, os demais átomos foram sendo localizados pela densidade eletrônica diferencial e incluídos no refinamento da estrutura. Em todas as estruturas, as moléculas de água coordenadas ao metal foram restringidas pela instrução DFIX/DANG para a distância de ligação O—H e ângulo de ligação, para aproximar os valores obtidos a $0,82 \text{ \AA}$ e $103,33^\circ$, respectivamente, com desvio padrão de $0,01 \text{ \AA}$ para DFIX e $0,02^\circ$ para DANG.

3.2.5. Superfície de Hirshfeld

Utilizado o programa *Crystal Explorer*,³⁷ que investiga as interações intermoleculares e o empacotamento em materiais cristalinos, entre outras propriedades da estrutura, usando o mapeamento e análise da superfície de Hirshfeld. A superfície de Hirshfeld é mapeada a partir da inserção dos dados do arquivo .cif (*crystallographic information file*, gerado no

refinamento dos dados da difração de raios X de monocristal) no programa. O programa *CrystalExplorer*³⁷ corrige automaticamente as distâncias O—H para os valores obtidos pela difração de nêutrons, 1,00 Å, para a definição correta de volume de molécula baseando-se na posição dos átomos, pois a difração de raios X de monocristal mede a densidade eletrônica da ligação, que está localizada próxima ao átomo de oxigênio, mais eletronegativo e assim o valor da distância O—H obtida fica em torno de 0,82 Å, gerando uma definição incorreta do volume da molécula. A densidade eletrônica foi calculada na superfície de Hirshfeld utilizando-se como ponto de corte 0,002 e⁻ au⁻³ e bases 6-31G** em nível Hartree-Fock para **1** a **5** e bases 3-21G* para **6**.⁴² Os cálculos foram feitos diretamente no programa *Crystal Explorer*,³⁷ que utiliza as bases do programa Gaussian 09,⁴³ que fornece uma série de recursos para a modelagem de estruturas eletrônicas.

3.3. Síntese

3.3.1. Síntese do ditionato de hexaaquaferro(2+) hidrato, $[Fe(H_2O)_6](S_2O_6) \cdot H_2O$ **1**.

O ditionato de hexaaquaferro(+2) foi preparado pela mistura de BaS₂O₆·2H₂O (1,0091 g, 3,0041 mmol) e solução de FeSO₄·7H₂O (0,8339 g, 3,000 mmol), solubilizados em 5 mL de água deionizada cada. A solução de FeSO₄·7H₂O é vertida gota a gota sobre a solução de BaS₂O₆·2H₂O. Após 20 minutos de agitação a solução é filtrada e o precipitado branco de BaSO₄ descartado. Obtidos cristais irregulares incolores do filtrado, por evaporação lenta e secos em dessecador. Rendimento 93%. Decomposição: 160 °C. I.V. (cm⁻¹) 3399,36(F) (ν O—H (água)); 1242,74(F) (ν_{as} S—O); 995,87(F) (ν_s S—O); 572,45(m) (δ O—S—O); 520,18(f) (ν S—S).⁴⁴

Utilizado o mesmo procedimento de **1** para a síntese dos demais sais complexos.

3.3.2. Ditionato de hexaaquacobalto(2+), $[Co(H_2O)_6](S_2O_6)$ **2**.

Foram utilizados 1,0151 g (3,0440 mmols) de BaS₂O₆·2H₂O e 0,8433 g (3,000 mmols) de CoSO₄·7H₂O e obtidos cristais em forma de placas róseas. Rendimento 84%. Decomposição: 193 °C. I.V. (cm⁻¹) 3412,86(F) (ν O—H (água)); 1243,89(F) (ν_{as} S—O); 992,06(F) (ν_s S—O); 584,87(F) (δ O—S—O); 516,79(m) (ν S—S).

3.3.3. *Ditionato de hexaaquaníquel(2+), [Ni(H₂O)₆](S₂O₆) 3.*

Foram utilizados 1,0091 g (3,0260 mmols) de BaS₂O₆·2H₂O e 0,7886 g (3,000 mmols) de NiSO₄·6H₂O e obtidos cristais na forma de placas verdes. Rendimento 91%. Decomposição: 194 °C. I.V. (cm⁻¹) 3396,15(F) (v O—H (água)); 1245,29(F) (v_{as} S—O); 992,93(F) (v_s S—O); 584,85(F) (δ O—S—O); 518,48(m) (v S—S).

3.3.4. *Catena-poli-[trans-tetraaquacobre-μ-ditionato-κ²O,O'], catena-poli-[trans-Cu(H₂O)₄(S₂O₆)] 4.*

Foram utilizados 1,0003 g (2,9996 mmols) de BaS₂O₆·2H₂O e 0,7490 g (2,9998 mmols) de CuSO₄·5H₂O e obtidos cristais em forma de blocos azuis. Rendimento 79%. Decomposição: 125 °C. I.V. (cm⁻¹) 3476,65(F) (v O—H (água)); 1241,71(F) (v_{as} S—O); 991,66(F) (v_s S—O); 582,57(F) (δ O—S—O); 515,60(m) (v S—S).

3.3.5. *Ditionato de hexaaquazinc(2+), [Zn(H₂O)₆](S₂O₆) 5.*

Foram utilizados 1,0078 g (3,0221 mmols) de BaS₂O₆·2H₂O e 0,8627 g (3,0001 mmols) de ZnSO₄·7H₂O e obtidos cristais em forma de placas incolores. Rendimento 87%. Decomposição: 153 °C. I.V. (cm⁻¹) 3533,19(F) (v O—H (água)); 1246,78(F) (v_{as} S—O); 994,86(F) (v_s S—O); 582,42(F) (δ O—S—O); 519,60(m) (v S—S).

3.3.6. *Catena-poli-[trans-tetraaquacádmio-μ-ditionato-κ²O,O'], catena-poli-[trans-Cd(H₂O)₄(μ-S₂O₆)] 6.*

Foram utilizados 1,0095 g (3,0272 mmols) de BaS₂O₆·2H₂O e 0,7695 g (3,000 mmols) de CdSO₄·⁸/₃H₂O e obtidos cristais em forma de placas incolores. Rendimento 82%. Decomposição: 220 °C. I.V. (cm⁻¹) 3557,22(F) (v O—H (água)); 1244,52(F) (v_{as} S—O); 991,33(F) (v_s S—O); 584,05(F) (δ O—S—O); 514,58(m) (v S—S).

Tabela 3. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas

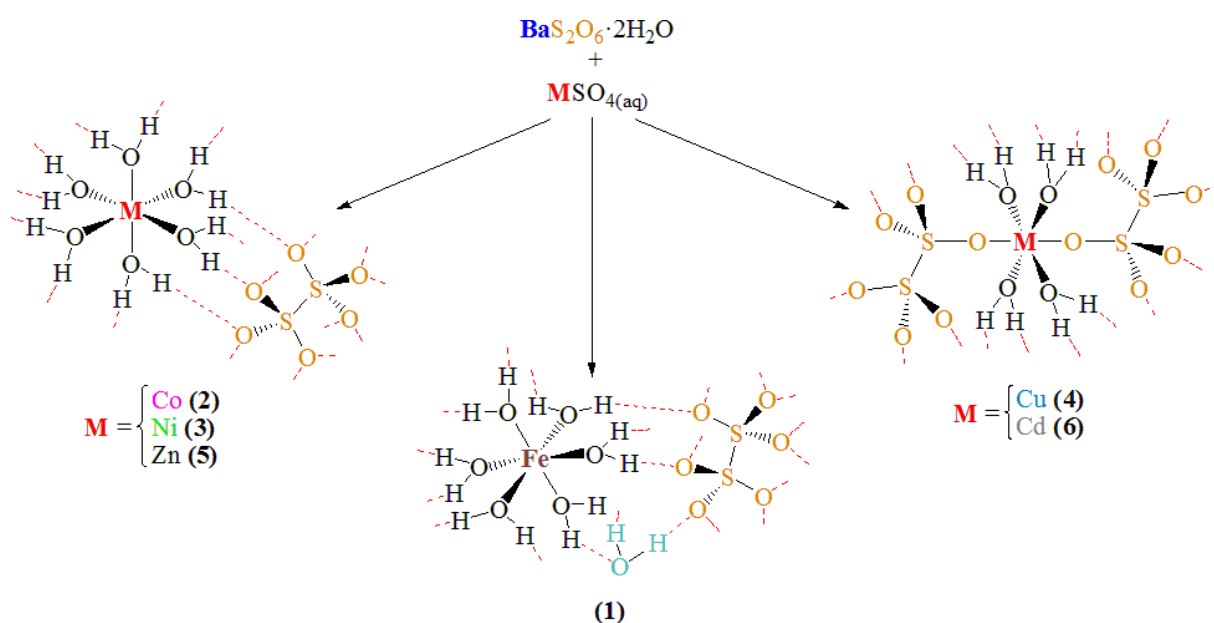
	1	2	3
Fórmula	FeH ₁₄ S ₂ O ₁₃	CoH ₁₂ S ₂ O ₁₂	NiH ₁₂ S ₂ O ₁₂
Peso molecular	342,08	327,16	326,92
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	6,5025(14)	6,4657(6)	6,4341(2)
<i>b</i> (Å)	8,8254(18)	6,7251(5)	6,6747(3)
<i>c</i> (Å)	10,969(2)	6,7718(6)	6,7448(3)
α (°)	77,712(9)	101,560(3)	101,237(2)
β (°)	78,627(10)	96,077(3)	96,317(2)
γ (°)	86,305(10)	94,250(3)	94,654(2)
<i>V</i> (Å ³)	602,82(21)	285,48(4)	280,81(2)
<i>Z</i>	2	1	1
Densidade calculada (g·cm ⁻³)	1,885	1,903	1,933
Coefficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	1,654	1,917	2,148
<i>F</i> (000)	352	167	168
Tamanho do cristal (mm)	0,275 x 0,241 x 0,096	0,294 x 0,255 x 0,080	0,590 x 0,160 x 0,100
Temperatura (K)	296(2)	100(2)	100(2)
Faixa de θ (°)	1,93 - 30,72	3,09 - 30,53	3,11 - 30,60
Reflexões coletadas	33670	9919	9175
Reflexões independentes	3692	1746	1709
<i>R</i> _{int}	0,0326	0,0237	0,0208
<i>R</i> _{sigma}	0,0246	0,0174	0,0167
Goodness (<i>F</i> ²)	1,047	1,077	1,268
<i>R</i> ₁ final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0293	0,0226	0,0187
<i>wR</i> ₂ final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0663	0,0494	0,0431
<i>R</i> ₁ (todos os dados)	0,0435	0,0273	0,0223
<i>wR</i> ₂ (todos os dados)	0,0718	0,0515	0,0606
<i>T</i> _{min}	0,6525	0,6484	0,500
<i>T</i> _{max}	0,7461	0,7461	0,820
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Numérico

Tabela 4. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas

	4	5	6
Fórmula	CuH ₈ S ₂ O ₁₀	ZnH ₁₂ S ₂ O ₁₂	CdH ₈ S ₄ O ₁₆
Peso molecular	295,73	333,62	344,60
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	5,9767(2)	6,4551(5)	6,1154(10)
<i>b</i> (Å)	6,0881(3)	6,7148(4)	6,3974(11)
<i>c</i> (Å)	6,2753(3)	6,7750(5)	6,4416(10)
α (°)	106,010(2)	101,364(3)	108,360(4)
β (°)	102,410(2)	96,314(4)	104,641(5)
γ (°)	93,959(3)	94,596(4)	94,853(5)
<i>V</i> (Å ³)	212,341(16)	284,59(4)	227,69(6)
<i>Z</i>	1	1	1
Densidade calculada (g·cm ⁻³)	2,313	1,946	2,513
Coefficiente de absorção, μ (mm ⁻¹)	3,096	2,573	2,887
<i>F</i> (000)	149	170	168
Tamanho do cristal (mm)	0,310 x 0,240 x 0,110	0,381 x 0,064 x 0,056	0,430 x 0,368 x 0,211
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
Faixa de θ (°)	3,48 - 30,56	3,09 - 30,57	3,41 - 30,59
Reflexões coletadas	4584	10001	5785
Reflexões independentes	1294	1737	1376
<i>R</i> _{int}	0,0216	0,0275	0,0282
<i>R</i> _{sigma}	0,0185	0,0262	0,0303
Goodness (<i>F</i> ²)	1,119	1,169	1,078
<i>R</i> ₁ final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0225	0,0264	0,0213
<i>wR</i> ₂ final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0,0620	0,0547	0,0430
<i>R</i> ₁ (todos os dados)	0,0230	0,0332	0,0225
<i>wR</i> ₂ (todos os dados)	0,0623	0,0563	0,0437
<i>T</i> _{min}	0,477	0,5354	0,5883
<i>T</i> _{max}	0,719	0,9125	0,7461
Correção de absorção	Numérico	Numérico	Multi-scan

4. Resultados e discussão

Foram obtidos cristais de quatro sais complexos e de dois polímeros de coordenação de fórmulas $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$ **1**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **2**, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **3**, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$ **4**, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **5** e $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$ **6**, através de reação de metátese com ditionato de bário, $\text{BaS}_2\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e com os sulfatos dos metais, onde pela diferença da solubilidade entre reagentes e produtos o precipitado de sulfato de bário é retirado por filtração e o produto é obtido pela evaporação lenta de suas soluções, ilustrado no Esquema 1. As estruturas desses sais complexos são desconhecidas, com exceção das estruturas de **3** e **5** que já foram publicadas.⁶



Esquema 1. Rota de obtenção dos sais complexos e dos polímeros de coordenação com o ânion ditionato.

4.1. Estrutura cristalina do sal complexo ditionato de hexaaquaferro(2+) hidratado,

1

A estrutura cristalina de **1**, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$, resolvida no grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, é composta de um cátion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de um ânion ditionato $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, ambos localizados em posições gerais, e uma molécula de H_2O solvatada. No cátion, o átomo de Fe^{2+} possui uma geometria octaédrica através da coordenação de seis átomos de oxigênio provenientes de seis moléculas de água, apresentando ângulos um pouco distorcidos, variando de 85,29(7) a 93,71(6) ° e de 173,76(7) a 178,50(7) °, devido à presença da molécula de água

solvatada. O ânion ditionato se encontra na conformação gauche, apresentando uma pequena distorção nos ângulos de torção O—S—S—O que variam de 56,61(9) a 63,49(9) °, também devido à presença da molécula de água solvatada, conforme Tabela 6. As distâncias de ligação S—O e S—S serão discutidas na seção 4.6. Cada átomo de oxigênio do ânion ditionato participa de duas ligações de hidrogênio, formando assim uma rede extensiva de ligações de hidrogênio que reúne os componentes em uma estrutura tridimensional, Figura 8. As distâncias dessas ligações de hidrogênio se encontram na Tabela 11 e serão discutidas na seção 4.4. As demais distâncias e ângulos de ligação encontram-se na Tabela 5.

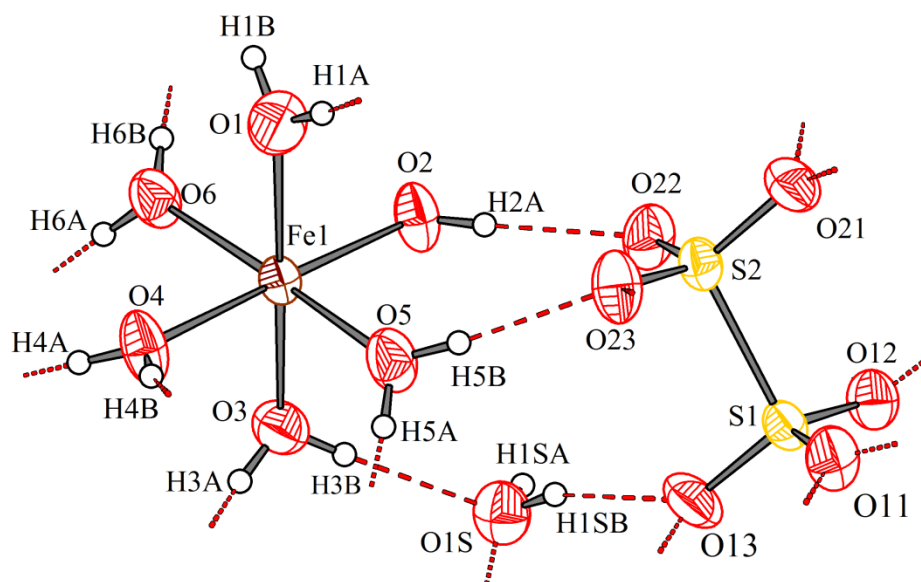


Figura 7. Projeção da estrutura do sal complexo **1**. Probabilidade de elipsoides: 30%.

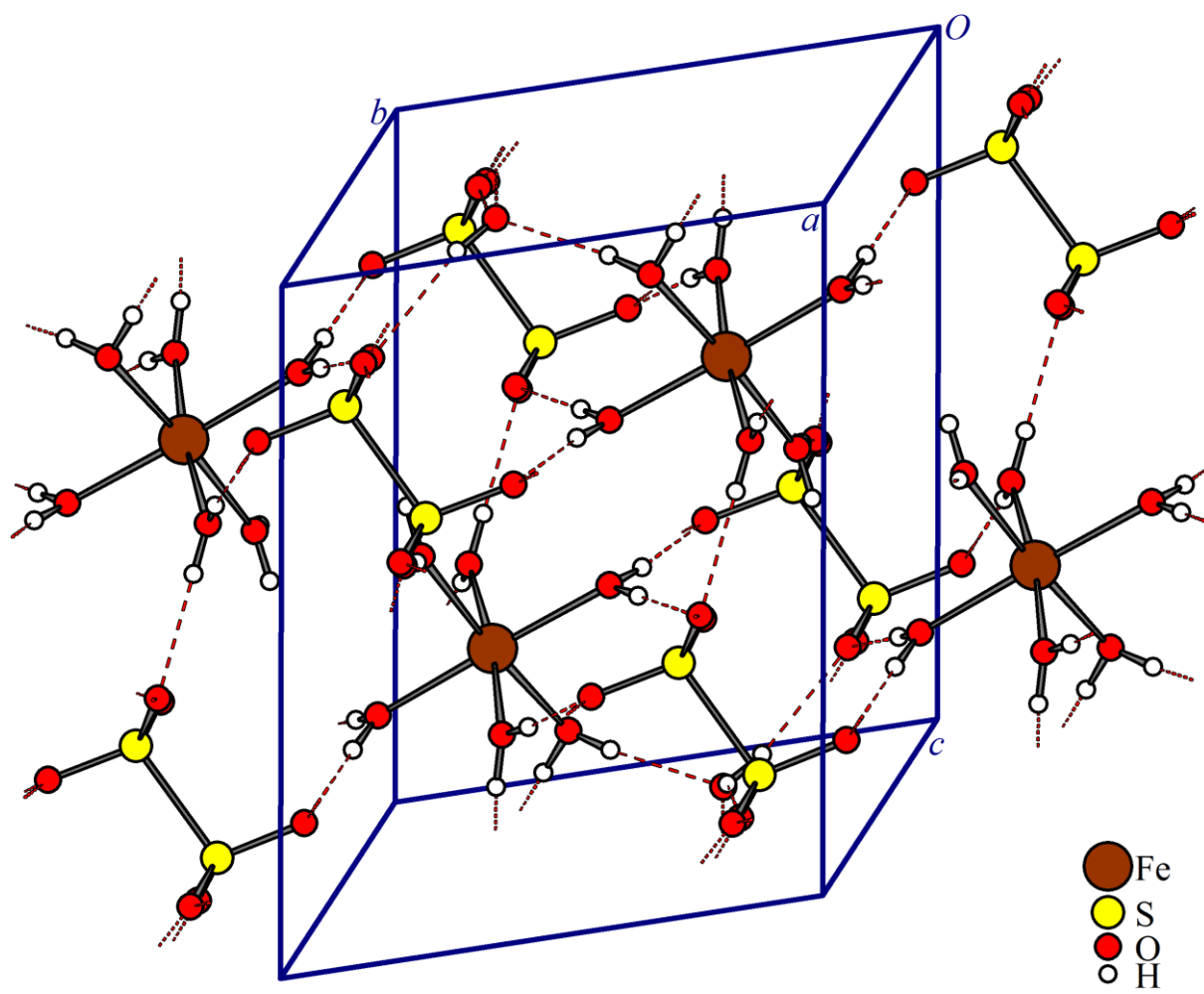


Figura 8. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para **1**.

Tabela 5. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para **1**.

Comprimentos de ligação (Å)			
Fe—O1	2,1173(16)	S1—O11	1,4431(14)
Fe—O2	2,0966(13)	S1—O12	1,4452(13)
Fe—O3	2,1164(16)	S1—O13	1,4433(15)
Fe—O4	2,0993(14)	S2—O21	1,4467(15)
Fe—O5	2,1092(15)	S2—O22	1,4401(14)
Fe—O6	2,1030(15)	S2—O23	1,4490(14)
		S1—S2	2,1233(8)
Ângulos de ligação (°)			
O1—Fe—O2	90,47(7)	O11—S1—S2	105,48(7)
O1—Fe—O3	174,88(7)	O12—S1—S2	104,14(6)
O1—Fe—O4	90,87(7)	O13—S1—S2	103,64(7)
O1—Fe—O5	91,74(8)	O21—S2—S1	104,97(7)
O1—Fe—O6	85,29(7)	O22—S2—S1	104,04(7)
O2—Fe—O3	86,40(6)	O23—S2—S1	104,79(7)
O2—Fe—O4	178,50(7)	O11—S1—O12	113,74(9)
O2—Fe—O5	93,71(6)	O11—S1—O13	113,97(9)
O2—Fe—O6	91,80(6)	O12—S1—O13	114,34(9)
O3—Fe—O4	92,31(7)	O21—S2—O22	113,64(9)
O3—Fe—O5	92,50(7)	O21—S2—O23	113,81(9)
O3—Fe—O6	90,76(7)	O22—S2—O23	114,15(9)
O4—Fe—O5	85,57(6)		
O4—Fe—O6	88,99(6)		
O5—Fe—O6	173,76(7)		

Tabela 6. Ângulos de torção selecionados para **1** (°).

O11—S1—S2—O22	176,91(8)	O12—S1—S2—O21	56,61(9)
O13—S1—S2—O22	56,85(10)	O11—S1—S2—O23	56,76(9)
O12—S1—S2—O22	-63,05(9)	O13—S1—S2—O23	-63,31(10)
O11—S1—S2—O21	-63,43(9)	O12—S1—S2—O23	176,79(9)
O13—S1—S2—O21	176,50(9)		

4.2. Estruturas cristalinas dos sais complexos de ditionato de hexaaquacobalto(2+) **2**, ditionato de hexaaquaníquel(2+) **3** e ditionato de hexaaquazínco(2+) **5**

Os isomorfos de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **2**, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **3** e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **5**, resolvidas no grupo espacial triclínico $P\bar{1}$, são compostas por um cátion $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ e Zn) e de um ânion $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$; Figura 9 para **2**, Figura 11 para **3** e Figura 13 para **5**. Nos cátions, os centros metálicos possuem geometria octaédrica através da coordenação de seis átomos de oxigênio provenientes de seis moléculas de água, com ângulos O—M—O que correspondem bem ao ideal para esta geometria, aproximadamente 90° . Os centros metálicos estão situados sobre centros de inversão cristalográficos e as moléculas de água são geradas por operação de inversão $(1-x, 1-y, 1-z)$ completando a esfera de coordenação do metal. Os ânions possuem uma conformação gauche e são situados em cima de outro centro de inversão cristalográfico, localizado no centro da ligação S—S $(-x, -y, -z)$. Estes sais complexos formam redes cristalinas tridimensionais através de ligações de hidrogênio, que podem ser vistas em Figura 10 para **2**, Figura 12 para **3** e Figura 14 para **5**, e os valores podem ser observados na Tabela 11, seção 4.4, nas quais os átomos de oxigênio do ânion ditionato são receptores para ligações de hidrogênio de duas moléculas de água coordenadas aos centros metálicos, reunindo assim cátion e ânion. Cada aresta é paralela a cadeias similares formadas por ligações M—O e ligações de hidrogênio $\text{OH}\cdots\text{O}$, resultando que todas as arestas da cela unitária tenham valores de comprimento similares (Tabela 3 e Tabela 4). Os demais comprimentos e ângulos de ligação são sumarizados na Tabela 8.

As estruturas de **3** e **5** já foram publicadas⁶ em 1975 e foram medidas novamente a baixa temperatura (100 K) para comparação e para melhoramento dos dados, devido ao menor efeito de libração das moléculas, ou seja, uma menor oscilação das ligações e posições dos átomos, e assim, as distâncias entre os átomos podem ser mais bem definidas, obtendo-se valores com erros menores, observados na nova medida. Os autores também não fizeram a análise de ligações de hidrogênio. Comparando-se a cela unitária de **3** e **5** com as celas unitárias da publicação, os eixos cristalográficos tiveram diferenças significativas, mas as diferenças dos ângulos cristalográficos se mantiveram dentro do erro da medida, com probabilidade de 95%. O volume não foi fornecido na publicação e foi calculado com bases nos parâmetros cristalográficos e o erro (e.e.s.d.) determinado a partir dos valores máximos e mínimos dos parâmetros de cela. Os valores calculados apresentam uma diferença significativa em relação aos valores obtidos experimentalmente. As ligações M—O, S—O e

S—S ficaram dentro do erro experimental da medida ao comparar as estruturas deste trabalho com as estruturas já publicadas. Os valores médios das ligações de hidrogênio também ficaram dentro de erro experimental da medida, 2,809(5) Å para **3** e 2,816(5) Å para a estrutura já publicada, respectivamente, e 2,808(5) Å e 2,822(8) Å para **5** e para a estrutura já publicada, respectivamente. Os valores comparativos das estruturas publicadas e das estruturas deste trabalho estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7. Comparação dos parâmetros cristalográficos de **3** com dados publicados.

	3 ^a	NiS ₂ O ₆ ·6H ₂ O ^b	5 ^a	ZnS ₂ O ₆ ·6H ₂ O ^b
T de medição	100 K	295 K	100 K	295K
Grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Triclínico, $P\bar{1}$	Triclínico, $P\bar{1}$	Triclínico, $P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	6,4341(2)	6,451(3) ^c	6,4551(5)	6,491(4) ^c
<i>b</i> (Å)	6,6747(3)	6,699(3)	6,7148(4)	6,752(3)
<i>c</i> (Å)	6,7448(3)	6,751(3) ^c	6,7750(5)	6,799(2) ^c
α (°)	101,237(2)	101,28(3) ^c	101,364(3)	101,47(2) ^c
β (°)	96,317(2)	96,30(4)	96,314(4)	96,20(2)
γ (°)	94,654(2)	94,53(4) ^c	94,596(4)	94,58(4) ^c
<i>V</i> (Å ³)	280,81(2)	282,868(18) ^d	284,59(4)	288,748(18) ^d
M—O média (Å)	2,042(3)	2,040(5)	2,074(2)	2,078(3)
S—O média (Å)	1,453(2)	1,45(6)	1,451(2)	1,451(3)
S—S (Å)	2,1253(8)	2,123(1)	2,1267(9)	2,127(1)

^aeste trabalho; ^bref. ⁶; ^ceixos e ângulos foram invertidos para melhor comparação; ^dvalor calculado.

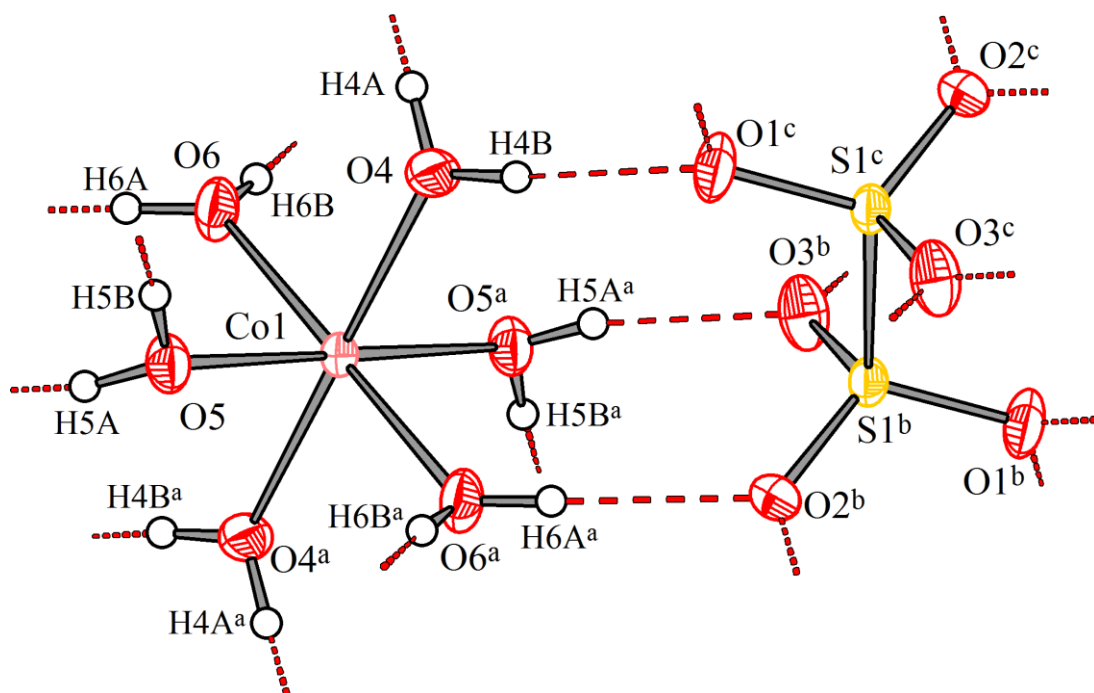


Figura 9. Projeção de parte da estrutura do sal complexo **2** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cobalto. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a1-x, 1-y, 1-z; ^b-x, -y, 1-z; ^cx, y, -1+z.

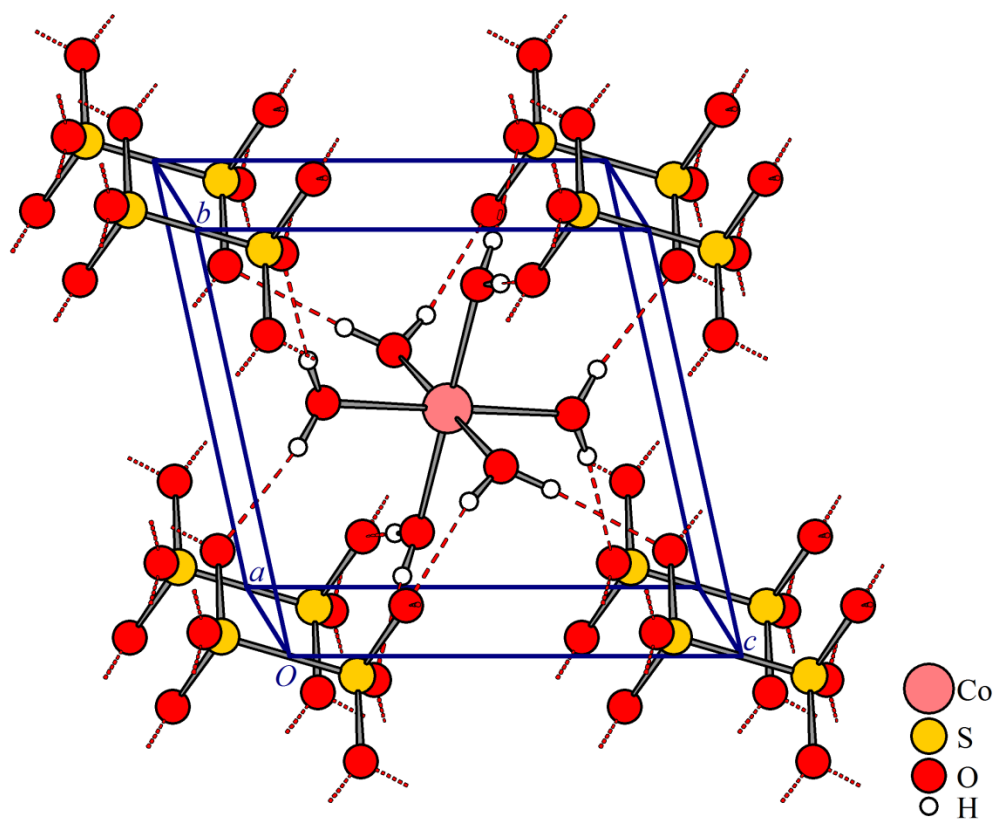


Figura 10. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para **2**.

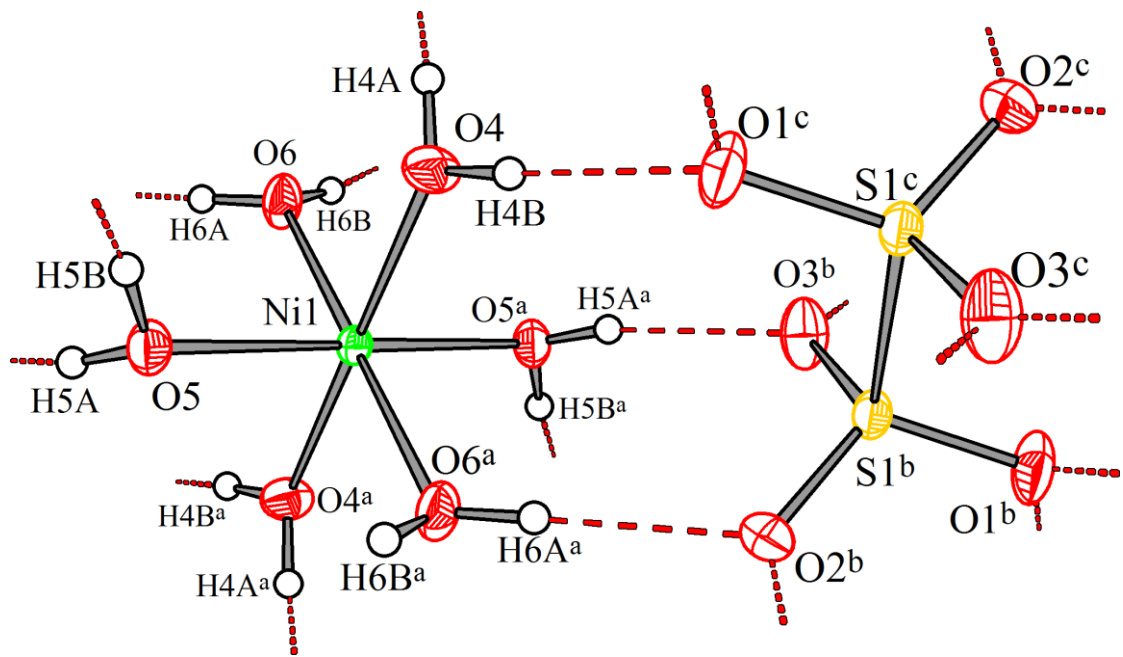


Figura 11. Projeção de parte da estrutura do sal complexo **3** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de níquel. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a1-x, 1-y, 1-z; ^b-x, -y, 1-z; ^cx, y, -1+z.

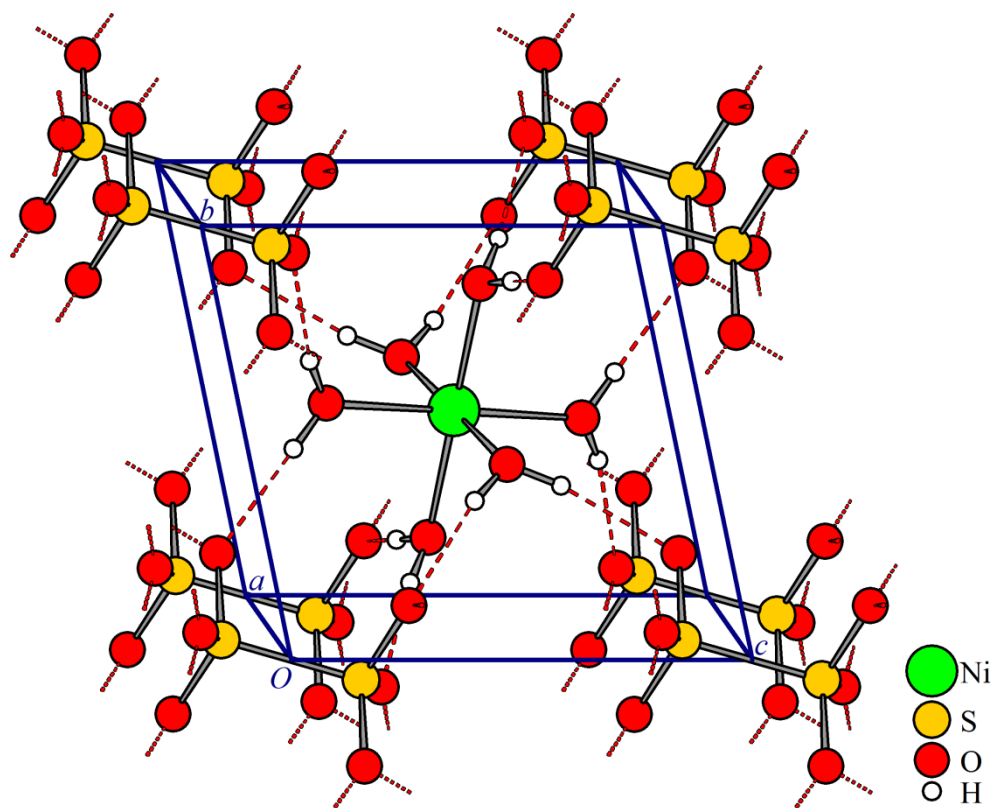


Figura 12. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para **3**.

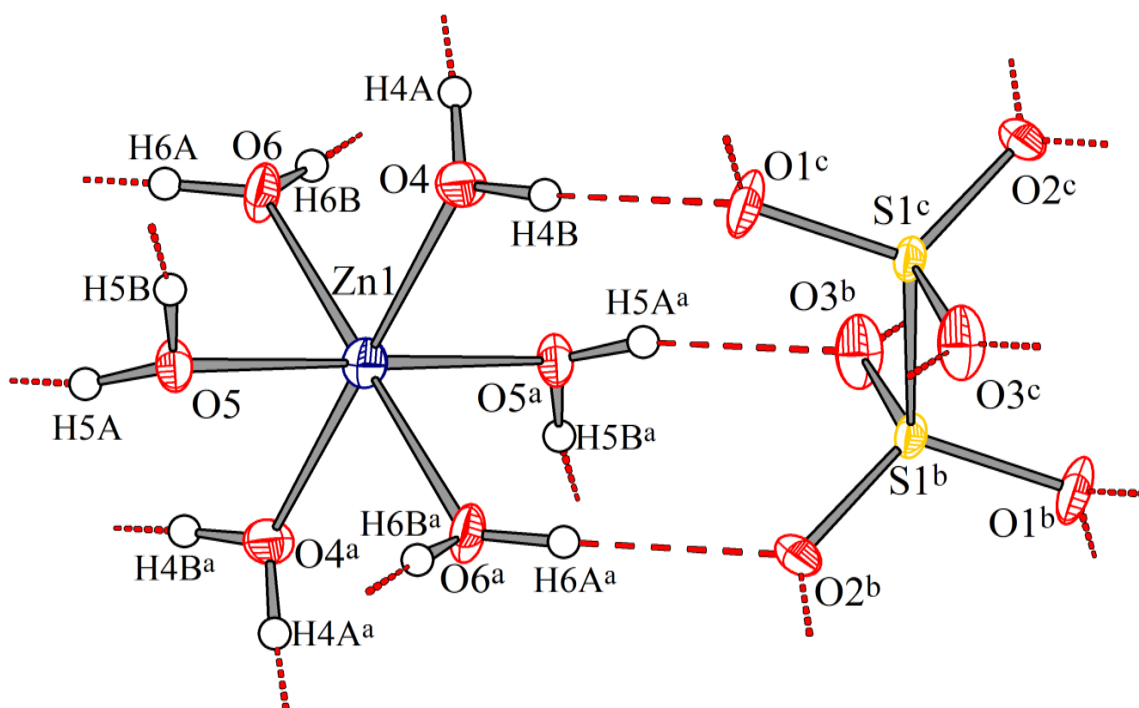


Figura 13. Projeção de parte da estrutura do sal complexo **5** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de zinco. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a1-x, 1-y, 1-z; ^b-x, -y, 1-z; ^cx, y, -1+z.

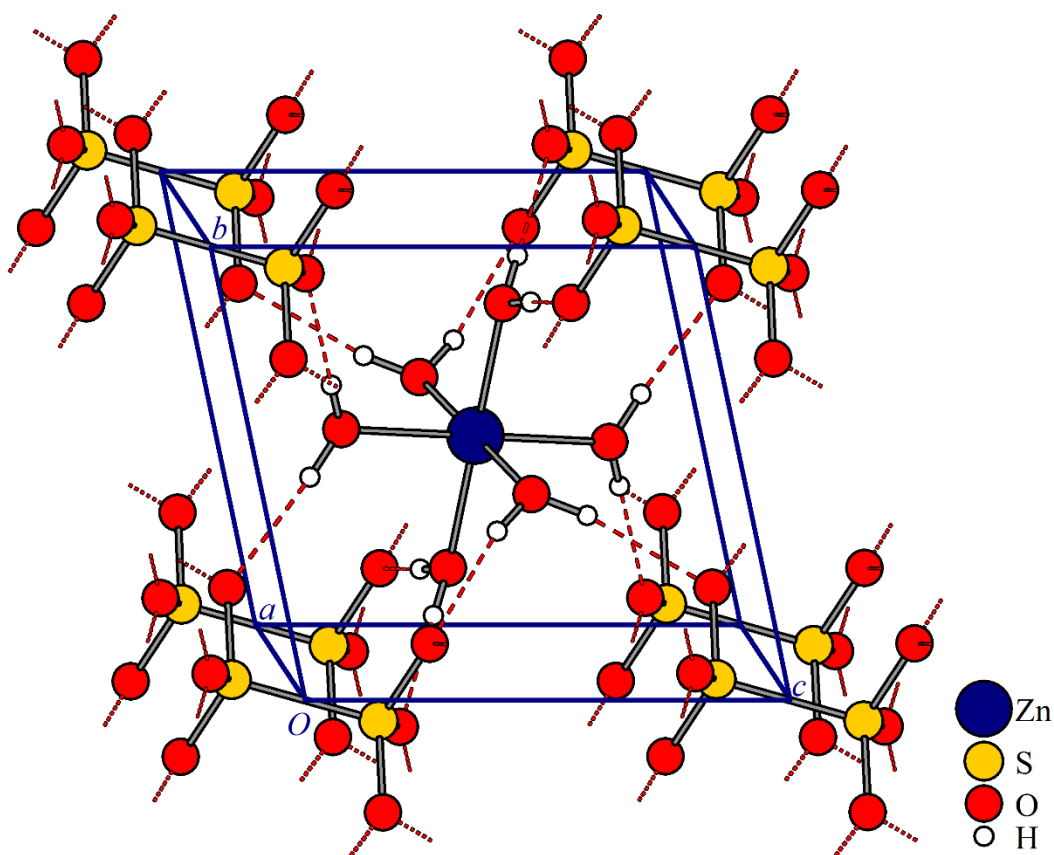


Figura 14. Projeção de célula e rede de ligações de hidrogênio para **5**.

Tabela 8. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para **2**, **3** e **5**.

	2	3	5
	[Co(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	[Ni(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	[Zn(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)
Comprimentos de ligação (Å)			
M—O4	2,0763(11)	2,0385(13)	2,0848(14)
M—O5	2,0687(10)	2,0380(13)	2,0696(14)
M—O6	2,0846(10)	2,0496(13)	2,0683(14)
M—O média	2,0765(18)	2,042(2)	2,074(2)
S1—O1	1,4541(11)	1,4536(14)	1,4502(15)
S1—O2	1,4519(11)	1,4525(14)	1,4521(15)
S1—O3	1,4531(11)	1,4517(14)	1,4514(15)
S1—O média	1,4530(19)	1,453(2)	1,451(2)
S1—S1 ^{a(i)}	2,1268(6)	2,1267(9)	2,1267(9)
Ângulos de ligação (°)			
O4—M—O5	91,35(4)	88,11(5)	91,10(6)
O4—M—O6	89,66(4)	91,60(5)	88,79(6)
O5—M—O6	89,16(4)	88,45(5)	88,34(6)
O1—S1—S1 ^a	104,53(5)	104,59(6)	104,70(7)
O2—S1—S1 ^a	104,66(5)	104,68(7)	104,77(7)
O3—S1—S1 ^a	104,48(5)	104,26(7)	104,26(7)
O1—S1—O2	114,28(7)	114,33(9)	114,28(9)
O1—S1—O3	113,92(7)	113,84(9)	113,63(9)
O2—S1—O3	113,52(6)	113,67(8)	113,75(9)

Simetria: ^a-x, -y, -z.

4.3. Estruturas cristalinas dos polímeros de coordenação catena-poli-[trans-tetraaquacobre- μ -ditionato- κ^2 O,O'] **4** e catena-poli-[trans-tetraaquacádmio- μ -ditionato- κ^2 O,O'] **6**

Os polímeros de coordenação isomorfos **4**, [Cu(H₂O)₄(S₂O₆)] e **6** [Cd(H₂O)₄(S₂O₆)], que foram resolvidas no grupo espacial triclinico $P\bar{1}$, são compostos por um centro metálico com geometria octaédrica através da coordenação de átomos de oxigênio provenientes de quatro moléculas de água e da interação de dois átomos de oxigênio de dois ânions ditionato. O átomo de Cu²⁺ se encontra situado em cima de um centro de inversão cristalográfico (1-x, 1-y, 1-z). Os ângulos de coordenação ao redor do metal no cátion se aproximam dos ideais para a geometria octaédrica, variando de 86,16(5) a 90,63(6) ° para **4** e variando de 85,96(6) a

91,58(7) ° para **6**. Para estes polímeros de coordenação, o centro da ligação S—S do ânion ditionato se encontra situado em cima de um centro de inversão cristalográfico. O íon completo é gerado por operação de inversão ($-x, -y, -z$).

No polímero de coordenação **4**, há uma ligação covalente entre o átomo de Cu^{2+} e o átomo de oxigênio do ânion ditionato no eixo z , onde a geometria do cobre sofre distorção tetragonal do efeito Jahn-Teller, comum a metais de transição com configuração d^9 , como é o caso do Cu^{2+} , ocasionando um alongamento das distâncias axiais aos átomos de oxigênio do ânion ditionato.⁴⁵ Para comparar a geometria em **4** com as estruturas conhecidas, foi feita uma busca no C.S.D.^{3,46} de compostos de CuO_6 , contendo ligação Cu—O—S— axial. Foram encontradas 12 estruturas similares, ou seja, que contém ligações Cu—O—S— , com valor médio para a distância cobre e oxigênio (Cu—O—S—) de 2,40(7) Å e com valor médio da distância para a ligação Cu—OH_2 das posições equatoriais de 1,97(3) Å, o que corresponde bem ao polímero de coordenação **4**, que possui um valor da distância Cu—O—S— de 2,3681(12) Å nas posições axiais e um valor médio da distância Cu—OH_2 de 1,9477(17) Å nas posições equatoriais. Esse tipo de coordenação do cobre é chamada (4+2), segundo outros autores^{47,48} e é consistente com a distorção Jahn-Teller. Outro dado que corrobora esta ligação é o raio iônico do Cu^{2+} na posição axial onde esta coordenado o átomo de oxigênio do ânion ditionato, que ao se subtrair o raio iônico de Pauling do O^- do ânion ditionato, 1,76 Å,¹⁰ se obtém o valor de 0,61 Å, confirmado pelo raio iônico do cobre já calculado na seção 4.5. A estrutura de **4** forma então um polímero de coordenação, onde o ânion ditionato faz uma ponte interligando os centros metálicos através dos átomos de oxigênio, formando cadeias poliméricas crescendo na direção (1 1 1) da cela triclinica (Figura 16), sendo estas cadeias interligadas através de ligações de hidrogênio. O mesmo tipo de polímero é observado em **6** (Figura 19), que é isoestrutural a **4**. As maiores distâncias Cd—OH_2 , com valor médio 2,226(2) Å, permitem a coordenação direta do ânion ditionato ao metal. Essas distâncias estão de acordo com busca feita no C.S.D., que encontrou oito estruturas de compostos CdO_6 , com quatro moléculas de água coordenadas e duas ligações Cd—O—S— , com valor médio para a distância Cd—OH_2 de 2,25(2) Å. A distância de ligação Cd—O—S em **6**, com valor de 2,3061(15) Å também está totalmente de acordo com as outras oito estruturas encontradas no C.S.D., com valor médio de distância de ligação Cd—O—S de 2,29(3) Å.

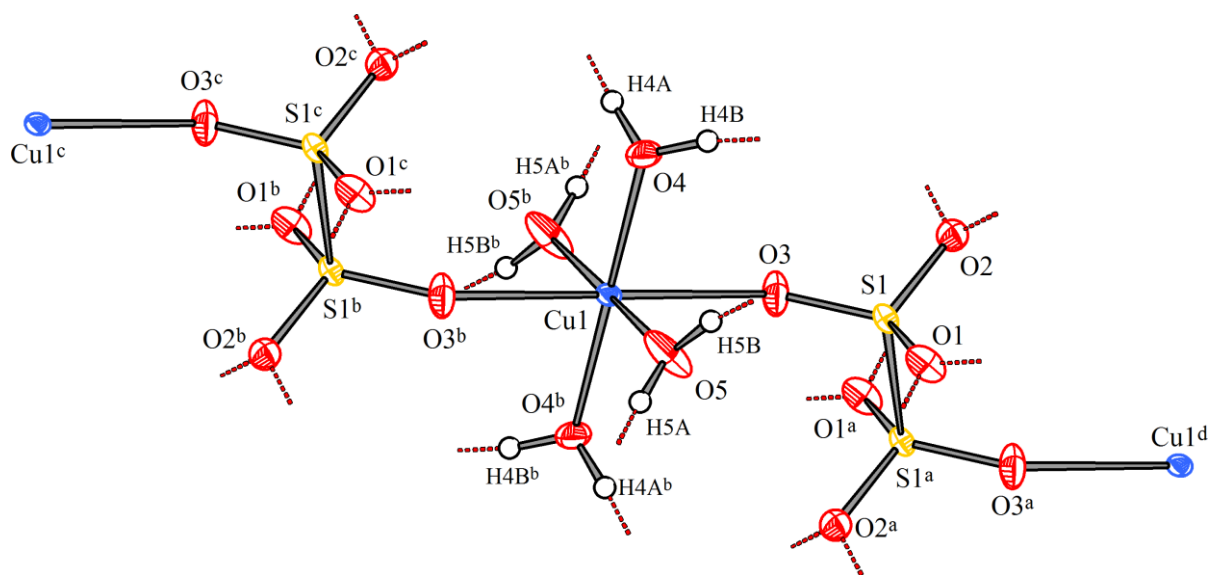


Figura 15. Projeção de parte da estrutura polimérica do polímero de coordenação **4** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cobre. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a-x, -y, -z; ^b1-x, 1-y, 1-z; ^c1+x, 1+y, 1+z; ^d-1+x, -1+y, -1+z.

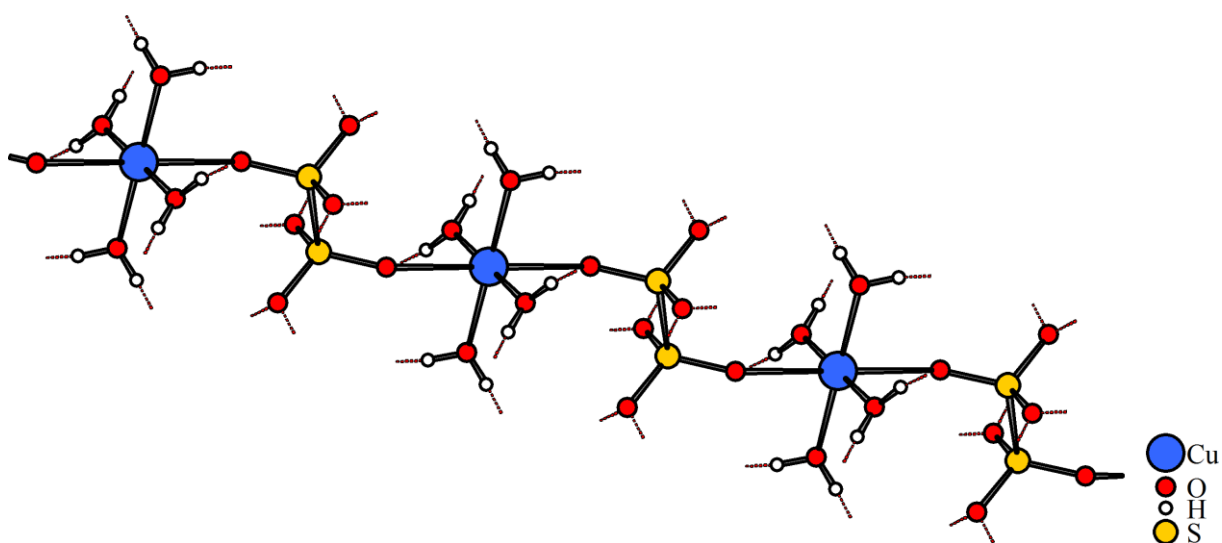


Figura 16. Projeção de parte da cadeia polimérica de **4**.

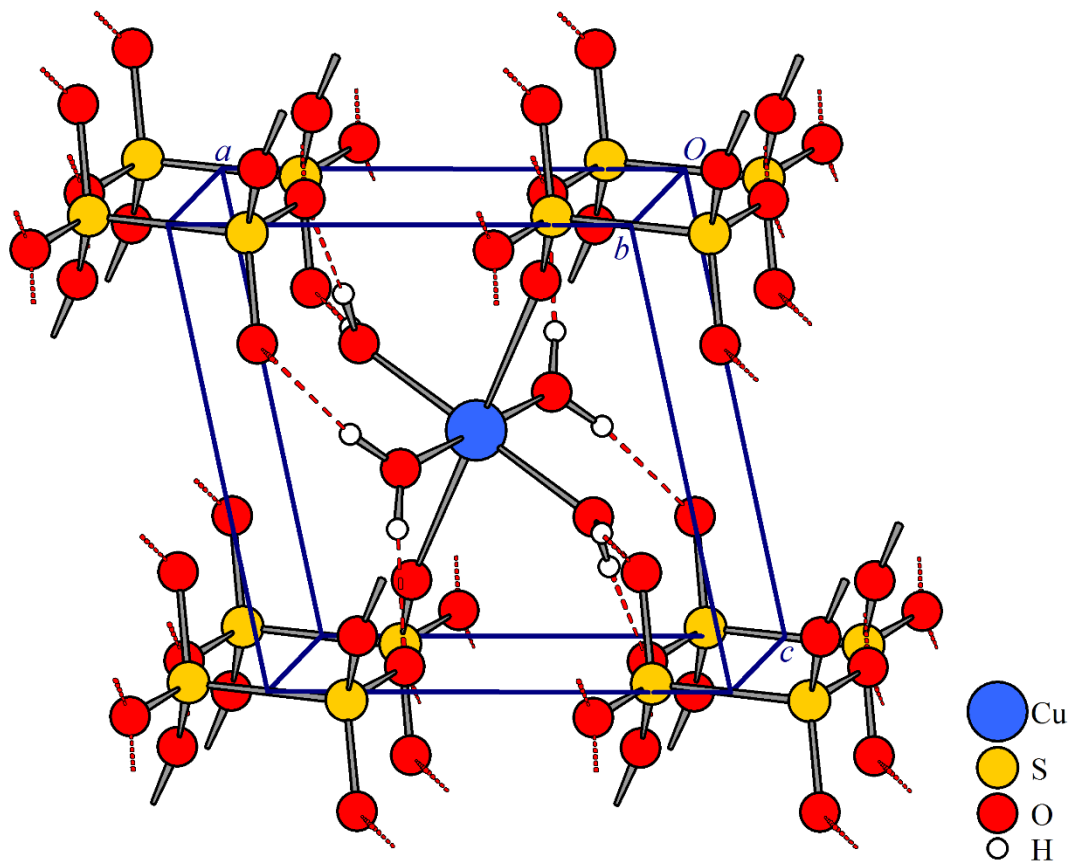


Figura 17. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 4.

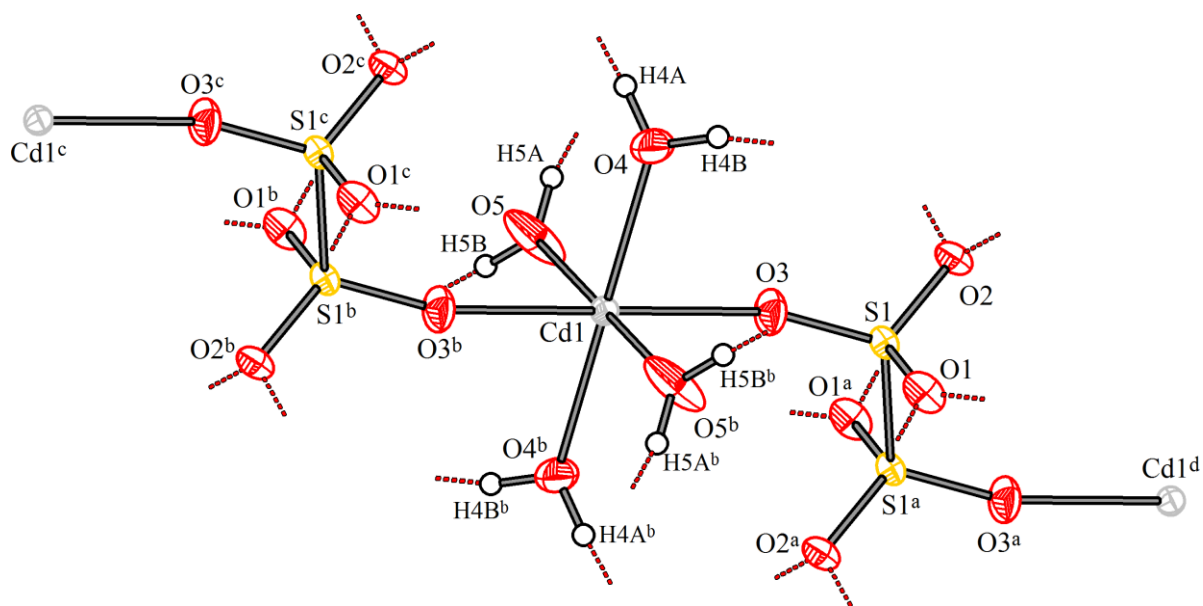


Figura 18. Projeção de parte da estrutura polimérica do polímero de coordenação **6** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cádmio. Probabilidade dos elipsoides: 75%. Simetria: ^a $-x, -y, -z$; ^b $1-x, 1-y, 1-z$; ^c $1+x, 1+y, 1+z$; ^d $-1+x, -1+y, -1+z$.

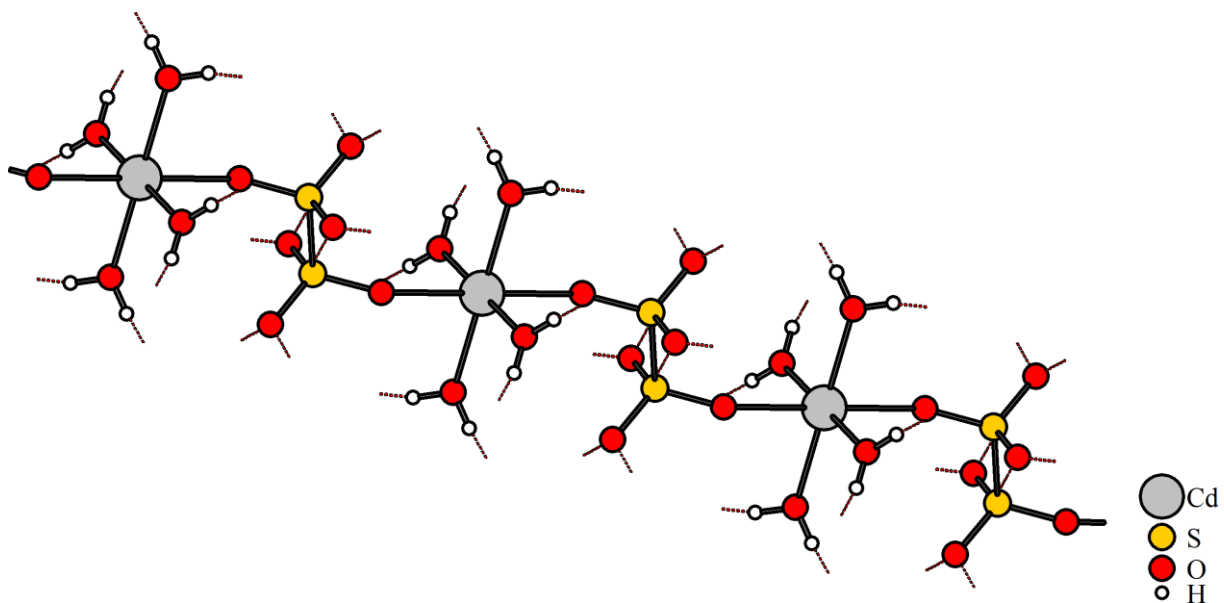


Figura 19. Projeção de parte da cadeia polimérica de **6**.

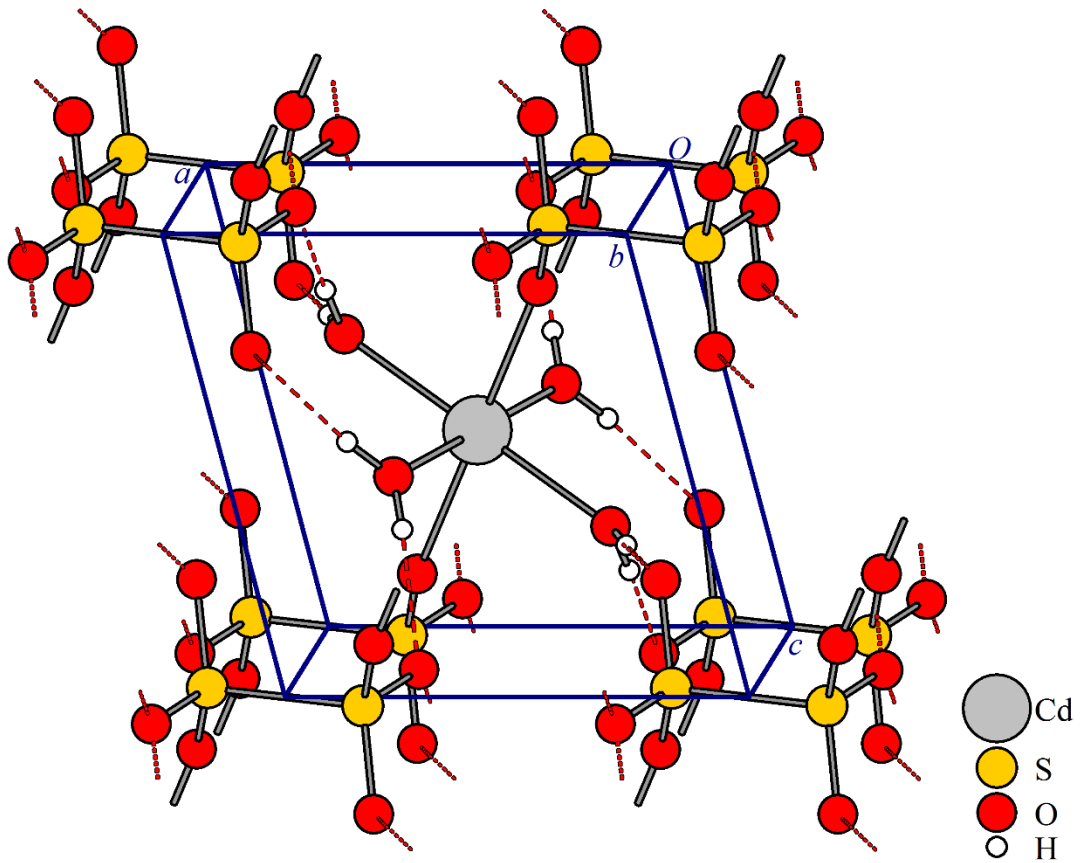


Figura 20. Projeção de cela e rede de ligações de hidrogênio para 6.

Tabela 9. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para **4** e **6**.

	4	6
	[Cu(H ₂ O) ₄ (S ₂ O ₆)]	[Cd(H ₂ O) ₄ (S ₂ O ₆)]
Comprimentos de ligação (Å)		
M—O4	1,9625(13)	2,2450(16)
M—O5	1,9332(13)	2,2062(17)
M—O3 ^{1,a}	2,3681(12)	2,3061(15)
S1—O1	1,4581(12)	1,4515(15)
S1—O2	1,4599(12)	1,4518(15)
S1—O3	1,4430(12)	1,4521(15)
S1—S1 ^a	2,1266(7)	2,1276(10)
Ângulos de ligação (°)		
O4—M—O5	90,63(6)	89,11(7)
O3—M—O4	86,16(5)	85,96(6)
O3—M—O5	89,42(6)	91,58(7)
O1—S1—S1 ^a	103,99(5)	104,64(7)
O2—S1—S1 ^a	103,94(5)	104,42(7)
O3—S1—S1 ^a	104,89(6)	103,79(7)
O1—S1—O2	113,03(7)	114,35(9)
O1—S1—O3	115,42(8)	115,05(9)
O2—S1—O3	113,92(8)	112,96(9)

¹ligação do metal ao oxigênio do ditionato. Simetria: ^a-x, -y, -z.

4.4. Ligações de hidrogênio

As estruturas de **1** a **6** formam redes de ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água coordenadas aos centros metálicos e os átomos de oxigênios do ânion ditionato. Para **1**, ainda há a presença de uma molécula de água solvatada. As médias das distâncias H...A para os sais complexos **1**, **2**, **3** e **5** e para os polímeros de coordenação **4** e **6** variaram de 1,94(2) a 2,01(4) Å para H...O, uma diferença de 0,07(1) Å. Esses valores são classificados como ligações de hidrogênio moderadas (seção 2.6, página 18).²⁸ As distâncias D...A variam de 2,762(3) a 2,816(8) Å, tendo uma diferença de 0,054 Å, ficando fora dos limites do erro da medição. Estes valores são classificados também como ligações de hidrogênio moderadas (seção 2.6, página 18). Os ângulos das ligações de hidrogênio têm uma variação de 160 a 177 °, sendo que ligações de hidrogênio com ângulos

acima de 130 ° são classificadas como moderadas e a faixa entre 170 e 180 ° são classificadas como fortes. Os ângulos das ligações de hidrogênio ficam na faixa de 170 a 172 °.

O efeito sinérgico das ligações de hidrogênio pôde ser observado com base nos valores das distâncias médias de ligações de hidrogênios obtidos. No polímero de coordenação **4** se observou as distâncias de ligações de hidrogênio mais curtas (2,762(3) Å) entre os sais complexos e os polímeros de coordenação (Tabela 11). Essas distâncias curtas estão relacionados com o raio iônico menor do átomo de Cu²⁺, fazendo com que se tenha uma ligação **M—OH₂** menor e mais forte, enfraquecendo e polarizando as ligações O—H das moléculas de água coordenadas ao metal. Esse enfraquecimento e polarização deixa o átomo de hidrogênio mais ácido, fazendo com que o átomo de oxigênio receptor fique mais próximo a ele devido à força de atração maior (ácido-base Lewis²¹). No polímero de coordenação **6**, que é isoestrutural a **4**, se observou o aumento das distâncias das ligações de hidrogênio (2,816(4) Å) em comparação a **4**, uma vez que o raio iônico do átomo de Cd²⁺ é maior, ou seja, a ligação **M—OH₂** é mais longa e mais fraca, não enfraquecendo e polarizando tanto as ligações O—H₂ das moléculas de água coordenadas ao metal como ocorre em **4**. Comparando-se os valores de **4** e **6** também com os valores obtidos nos sais complexos **2**, **3** e **5**, é possível corroborar o efeito sinérgico, uma vez que os sais complexos possuem valores de raios iônico intermediários aos valores de Cu²⁺ e Cd²⁺ e apresentaram valores médios de ligações de hidrogênio também intermediários aos observados em **4** (Cu²⁺) e **6** (Cd²⁺). O sal complexo **1** possui distâncias de ligação de hidrogênio média maiores devido à molécula de água solvatada e o efeito sinérgico não pôde ser avaliado. Todos os valores estão sumarizados na Tabela 10. No Gráfico 1 é possível observar a tendência do efeito sinérgico das ligações **M—O—H₂** nas ligações **M—O—H₂** e por conseguinte nas distâncias de ligação de hidrogênio. À medida que o raio iônico do metal aumenta, há um aumento das ligações de hidrogênio da estrutura.

Gráfico 1. Tendência do efeito sinérgico nas ligações de hidrogênio em relação ao raio iônico do metal.

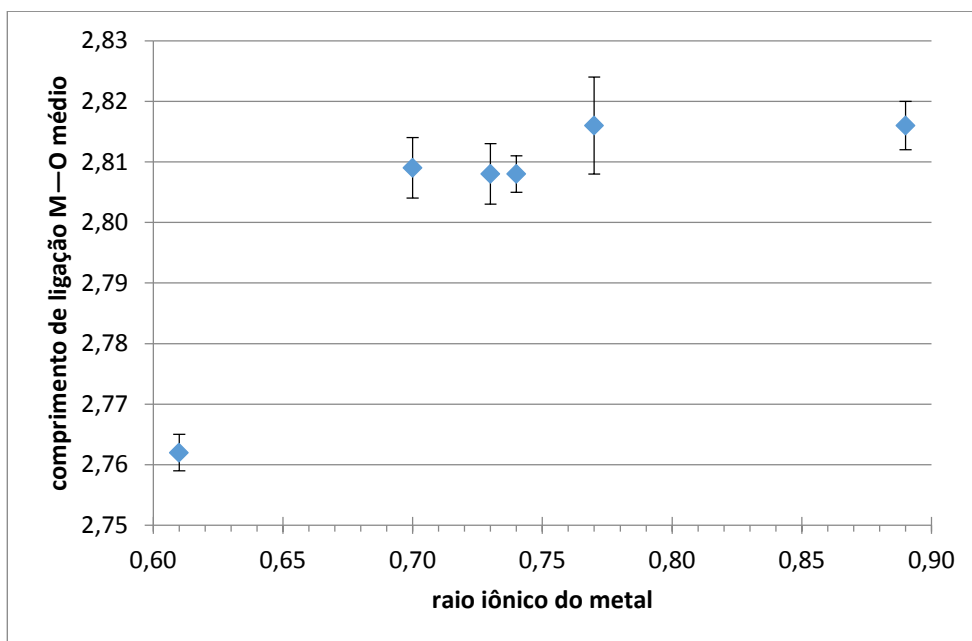


Tabela 10. Raios iônicos e distâncias médias de ligação de hidrogênio (Å).

	Raio iônico do metal ^a	Distância média de lig. H
1 [Fe(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)·H ₂ O	0,77	2,816(8)
2 [Co(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	0,74	2,808(3)
3 [Ni(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	0,70	2,809(5)
4 [Cu(H ₂ O) ₄](S ₂ O ₆)	0,61	2,762(3)
5 [Zn(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	0,73	2,808(5)
6 [Cd(H ₂ O) ₄](S ₂ O ₆)	0,89	2,816(4)

^aTabela 13

Tabela 11. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para **1-6** (Å, °).

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)(°)
1				
O1S—H1SA—O11 ^{viii}	0,814(10)	2,120(14)	2,898(2)	160(3)
O1S—H1SB—O13 ^{vii}	0,821(10)	2,109(13)	2,904(2)	163(3)
O1—H1A—O21 ^v	0,823(10)	1,951(10)	2,773(2)	177(3)
O2—H2A—O22 ^{vii}	0,810(9)	1,967(10)	2,777(2)	177(3)
O2—H2B—O23 ^{viii}	0,809(9)	1,977(10)	2,782(2)	173(2)
O3—H3A—O13 ^{xiii}	0,815(9)	1,979(11)	2,782(2)	168(3)
O3—H3B—O1S	0,816(9)	1,979(10)	2,790(2)	172(3)
O4—H4A—O11 ^{xiv}	0,814(9)	1,984(10)	2,797(2)	177(3)
O4—H4B—O12 ^{xv}	0,816(9)	2,035(10)	2,840(2)	169(3)
O5—H5A—O1S ^{xvi}	0,814(9)	2,007(11)	2,805(2)	167(3)
O5—H5B—O23 ^{vii}	0,820(9)	1,949(10)	2,767(2)	176(3)
O6—H6A—O12 ^{xiv}	0,814(9)	2,090(10)	2,891(2)	168(3)
O6—H6B—O21	0,817(9)	1,988(10)	2,804(2)	177(3)
Média	0,82(3)	2,01(4)	2,816(8)	171(4)
2				
O4—H4A—O3	0,840(9)	1,973(10)	2,8002(15)	168(2)
O4—H4B—O1 ^{xii}	0,835(9)	1,996(10)	2,8242(15)	172(2)
O5—H5A—O3	0,829(9)	1,977(9)	2,8050(15)	176(2)
O5—H5B—O2 ^v	0,826(9)	1,966(9)	2,7849(15)	171(2)
O6—H6A—O2 ^{ix}	0,833(9)	2,001(9)	2,8339(15)	177(2)
O6—H6B—O1 ⁱⁱⁱ	0,833(9)	1,970(9)	2,7990(15)	173(2)
Média	0,83(2)	1,98(2)	2,808(3)	172(4)
3				
O4—H4B—O1 ^{iv}	0,846(9)	1,991(11)	2,8289(19)	171(2)
O4—H4A—O3 ^{vii}	0,834(9)	1,975(11)	2,7984(18)	169(2)
O5—H5A—O3 ^{vii}	0,845(9)	1,975(12)	2,7882(19)	161(2)
O5—H5B—O2 ^{viii}	0,847(9)	1,962(10)	2,8054(18)	173(2)
O6—H6A—O1 ^{ix}	0,845(9)	1,989(10)	2,8314(19)	175(2)
O6—H6B—O2 ⁱⁱⁱ	0,839(9)	1,970(10)	2,8022(19)	171(2)
Média	0,84(2)	1,98(3)	2,809(5)	170(4)
4				
O4—H4A—O2 ^{iv}	0,829(9)	1,967(10)	2,7911(17)	173(3)
O4—H4B—O1 ^v	0,835(9)	1,955(10)	2,7794(18)	169(3)
O5—H5B—O2 ^v	0,838(10)	1,924(11)	2,7505(18)	169(3)
O5—H5A—O1 ^{vi}	0,835(10)	1,897(10)	2,7289(18)	174(3)
Média	0,834(19)	1,94(2)	2,762(3)	170(6)

Tabela 11 continuação

5				
O4—H4A—O1 ^{iv}	0,832(10)	2,008(10)	2,838(2)	176(3)
O4—H4B—O3 ^{vii}	0,832(10)	1,975(10)	2,8018(19)	172(3)
O5—H5A—O3 ^{vii}	0,835(10)	1,976(12)	2,798(2)	168(3)
O5—H5B—O2 ^{viii}	0,838(10)	1,988(10)	2,825(2)	177(3)
O6—H6A—O1 ^x	0,836(10)	1,968(10)	2,803(2)	176(3)
O6—H6B—O2 ^{xi}	0,839(10)	1,967(11)	2,785(2)	165(3)
Média	0,835(2)	1,980(3)	2,808(5)	172(7)
6				
O4—H4A—O2 ⁱ	0,835(10)	2,030(10)	2,863(2)	175(3)
O4—H4B—O1 ⁱⁱ	0,839(10)	2,017(11)	2,838(2)	166(3)
O5—H5A—O1 ⁱⁱⁱ	0,832(10)	1,968(12)	2,787(2)	168(3)
O5—H5B—O2 ⁱⁱ	0,834(10)	1,944(10)	2,775(2)	174(3)
Média	0,84(2)	1,99(2)	2,816(4)	171(3)

Simetria: (i) 1-x, 1-y, -z; (ii) 1-x, -y, -z; (iii) 1-x, -y, 1-z; (iv) 1+x, 1+y, z; (v) 1+x, y, z; (vi) 1+x, y, 1+z; (vii) 1-x, 1-y, 1-z; (viii) -x, 1-y, 1-z; (ix) 1+x, 1+y, 1+z; (x) -x, -y, -z; (xi) x, 1+y, z; (xii) -x, -y, 1-z; (xiii) x, y, 1+z; (xiv) -x, 2-y, 1-z; (xv) 1-x, 2-y, 1-z; (xvi) 1-x, 1-y, 2-z.

4.5. Discussão das ligações M—O e raio iônico.

A diferença na eletronegatividade (χ) dos metais frente ao oxigênio nos mostra a percentagem do caráter iônico da ligação covalente nas ligações M—O para **1** a **6**. Os resultados obtidos através da Equação 2 (seção 2.4), mostraram que as ligações possuem um caráter iônico que varia entre 44,30 e 55,11 % para os sais complexos e polímero de coordenação, onde se observa que o maior caráter é encontrado no Zn^{2+} e no Cd^{2+} , que possuem os menores valores de eletronegatividades devido aos seus elétrons no orbital *s* da camada 4 que são facilmente retirados. Os valores obtidos se devem principalmente a natureza das ligações M—O, que são principalmente de um caráter eletrostático.

Tabela 12. Eletronegatividade e % do caráter iônico das ligações M—O ($\chi_{\text{F O}}: 3,44$).¹⁴

	χ_{F} do metal (χ_{a})	$\chi_{\text{oxigênio}} - \chi_{\text{a}}$	% caráter iônico
1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,83	1,61	47,69
2 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$	1,88	1,56	45,58
3 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$	1,91	1,53	44,30
4 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$	1,90	1,54	44,73
5 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$	1,65	1,79	55,11
6 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{S}_2\text{O}_6)]$	1,69	1,75	53,50

À distância M—O dos sais complexos e polímero de coordenação de **1** a **6** sofre variação com base no raio iônico dos metais aos quais as moléculas de H₂O estão coordenadas. As estruturas de íons metálicos hidratados em solução já foram estudadas⁴⁹ e os raios iônicos determinados, utilizando-se os valores da distância M—O e subtraindo-se o tamanho do átomo de oxigênio em moléculas de água coordenadas a íons metálicos, sendo o valor do tamanho do átomo de oxigênio determinado como 1,34 Å.⁵⁰ Através dos valores das distâncias médias de ligação M—O de **1** a **6**, é possível determinar os raios iônicos de M²⁺ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd). Na Tabela 13 são observados os valores obtidos dos raios iônicos dos metais, que tiveram semelhança com os valores obtidos da literatura para **1** a **5**, mas teve um valor abaixo do esperado para **6**. Em **6**, o valor menor do raio é devido ao encurtamento das ligações equatoriais, onde estão ligadas as moléculas de água.

Tabela 13. Determinação do raio iônico de M²⁺ (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd) para **1** a **6**, através da distância M—O (Å).

	Distância M—O	Raio iônico obtido	Raio iônico literatura
1 [Fe(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)·H ₂ O	2,107(4)	0,77	0,78 ^{10,51}
2 [Co(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	2,0765(18)	0,74	0,74 ⁵²
3 [Ni(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	2,042(2)	0,70	0,715 ⁵³
4 [Cu(H ₂ O) ₄](S ₂ O ₆)	1,948(2)	0,61	0,62 ⁵⁴
5 [Zn(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	2,074(2)	0,73	0,74 ²⁵
6 [Cd(H ₂ O) ₄](S ₂ O ₆)	2,226(2)	0,89	0,96 ⁵¹

4.6. Discussão das ligações do ânion ditionato em **1** a **6**.

As distâncias de ligação S—S observadas variam de 2,1213(6) a 2,1276(10) Å e é levemente maior do que a soma dos raios covalentes dos átomos de enxofre envolvidos, 2,06 Å.¹⁰ Isso se deve a concentração da densidade eletrônica nos átomos de oxigênio, devido a estes serem mais eletronegativos (χ_p^{14} O: 3,44; S: 2,58) e assim ocorre um leve alongamento da ligação S—S. As distâncias das ligações S—O variam de 1,445(3) a 1,459(2) Å, menores que a soma dos raios covalentes dos átomos de enxofre e oxigênio, 1,51 Å.¹⁰ O valor menor na distância de ligação é corroborado por cálculos realizados utilizando o modelo de ligação (Bond Model: refinamento convencional que adiciona cargas pontuais entre átomos ligados), onde as distâncias entre a nuvem eletrônica e os átomos de O e S são 0,55(4) e 0,91(4) Å, respectivamente, totalizando 1,46(4) Å.⁵⁵

Os ângulos de ligação no ânion ditionato, O—S—O e S—S—O variam de 113,88(15) a 114,12(15) ° e 104,58(12) a 104,27(9) °, respectivamente. De acordo com a regra de Bent,⁵⁶ a hibridização sp^3 dos átomos de enxofre confere um menor caráter *s* nos orbitais utilizados para as ligações, o que acarretaria em um menor ângulo O—S—O, do que o ideal 109,45 ° esperado para a geometria pirâmide trigonal. Entretanto é observado um valor médio um pouco maior, 113,9(4) °, que pode ser explicado pela repulsão dos pares de elétrons isolados e a concentração da densidade eletrônica próxima dos átomos de oxigênio. Os ângulos de torsão tem valor médio de 60,0 °, que corresponde bem a geometria gauche. Em **1** há uma pequena distorção no ângulo de torsão, com o valor médio de 56,80(13 e 176,64(12) °, devido a presença de uma molécula de água de solvatação. Assim, a estrutura não possui centro de inversão cristalográfico e o ângulo de torsão de 180 ° ideal da geometria gauche não pode ser gerado por simetria. A variação dos ângulos de ligação e torsão de **1** a **6** e de outras estruturas (seção 2.1, página 13) indica que o ânion ditionato possui flexibilidade para se adaptar ao ambiente de coordenação. Os valores de distâncias e ângulos de ligação médios de **1** a **6** estão dispostos na Tabela 14 e estão de acordo com outras estruturas da literatura (seção 2.1, página 13).

Tabela 14. Distâncias e ângulos de ligação médios para **1-6** (Å,°).

Composto	S—S	S—O	O—S—O	S—S—O	O—S—S—O
1 [Fe(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)·H ₂ O	2,1233(8)	1,445(3)	113,9(2)	104,5(2)	56,76
2 [Co(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	2,1213(6)	1,4530(19)	113,91(11)	104,55(8)	60,00
3 [Ni(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	2,1253(8)	1,453(2)	113,94(15)	104,51(11)	60,00
4 [Cu(H ₂ O) ₄](S ₂ O ₆)	2,1254(10)	1,454(2)	114,12(13)	104,27(9)	60,00
5 [Zn(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)	2,1267(9)	1,451(2)	113,88(15)	104,58(12)	60,00
6 [Cd(H ₂ O) ₄](S ₂ O ₆)	2,1276(10)	1,459(2)	114,12(15)	104,28(12)	60,00

4.7. Superfície de Hirshfeld

A superfície molecular da partição entre as íons do sal complexo **1** foi mapeada na superfície de Hirshfeld em d_{norm} e apresentado na Figura 21, na qual as regiões vermelhas bem definidas indicam o contato O··H por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água do cátion, (Figura 21(b)), do ânion ditionato (Figura 21(c)) e da molécula de água solvatada. Há uma região grande, mas de menor intensidade indicada pela seta amarela na Figura 21(b), referente ao contato H··H entre os átomos H1B de duas moléculas do cátion. Também a ausência da região vermelha que caracteriza o contato onde é indicado pelo círculo amarelo

na Figura 21(b) para o cátion e (c) para o ânion, pois o átomo H1B localizado naquele ponto não está com a geometria favorável para a realização da ligação de hidrogênio com algum átomo de oxigênio do ânion ditionato. O potencial eletrostático mapeado entre $\pm 0,025$ au na superfície de Hirshfeld, para qual a cor vermelha representa a eletronegatividade e a cor azul a eletropositividade. Pode-se observar as grandes regiões vermelhas onde há as ligações de hidrogênio na Figura 21(d) e (e). Também é possível observar um pequeno ponto de potencial eletrostático doador onde há o átomo H1B que não faz nenhuma ligação de hidrogênio. O diagrama de dispersão na Figura 22(a) fornece um diagrama de dispersão em duas dimensões das frequências relativas para os pares de pontos na superfície de Hirshfeld,³⁸ promovendo uma “impressão digital” dos contatos entre os átomos para uma molécula no cristal. É possível observar a função característica de moléculas ligadas por ligação de hidrogênio, representada pelas duas pontas de ligações simétricas⁵⁷ devido às ligações de hidrogênio, assim como os pontos entre eles. É possível observar na Figura 22(b) os contatos O...H das ligações de hidrogênio, que somam 75% dos contatos, sendo este tipo de contato predominante e que direciona a estrutura do cristal, na Figura 22(c) é mostrado os contatos H...H, que representam 22% do total dos contatos, onde também é indicado pela seta verde os contatos entre os átomos de hidrogênio, H1B, de duas moléculas do cátion, e na Figura 22 (d) é mostrado os contatos O...O, que representam somente 3% do total de contatos. Nenhum outro tipo de contato é observado.

O mapeamento da superfície molecular para os sais complexos **2**, **3** e **5** foi calculado. Como não apresenta diferenças significativas para a superfície de Hirshfeld em d_{norm} , somente a superfície para **2** é mostrada em Figura 23; os demais estão no material suplementar, Anexo D. As várias regiões vermelhas grandes e bem definidas, evidenciam o contato por ligações de hidrogênio O—H...O entre as moléculas de água do cátion (Figura 23(b)) e os átomos de oxigênio do ânion (Figura 23(c)). Não há evidências de outros tipos de contatos significantes entre outros átomos que possam influenciar na estrutura do cristal. A análise do diagrama de dispersão revela 3 tipos de contato entre os átomos, com contatos O...O (2%) Figura 24(d), H...H (19%) Figura 24(c) e O...H Figura 24(b) das ligações de hidrogênio (79%), sendo estas ligações de hidrogênio claramente o elemento dominante no direcionamento da estrutura do cristal. Os demais diagramas de dispersão estão no material suplementar, Anexo D. As ligações O...H podem ser observadas no diagrama de dispersão pelas funções de moléculas ligadas por este tipo de ligações, observados pelas duas pontas características de ligações simétricas devido às interações das ligações de hidrogênio O—H...O e a distribuição dos

pontos entre eles.⁵⁸ As menores porcentagens de contatos O...O e H...H são devido à ausência da molécula de água solvatada, o que faz com que o percentual de contatos O...H aumente, como observado. O potencial eletrostático na Figura 23(d) e (e) foi mapeado na superfície de Hirshfeld entre ± 0.025 au, assim é possível ver as grandes regiões vermelhas onde se localizam as ligações de hidrogênio. O potencial eletrostático dos demais estão no material suplementar, Anexo D.

As superfícies moleculares para os polímeros de coordenação isoestruturais **4** e **6**, foram mapeadas como superfície de Hirshfeld em d_{norm} . Como as superfícies não apresentam diferenças significativas entre elas, a superfície do **4** é representada na Figura 25; a superfície para **6** está no material suplementar, Anexo D. Assim como para os sais complexos **2**, **3** e **5**, é possível observar as regiões vermelhas onde se localizam as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os átomos de oxigênio do ditionato. O diagrama de dispersão na Figura 26(a) mostra funções características de moléculas ligadas por ligações de hidrogênio observada pelas duas pontas características de ligações simétricas⁵⁷ devido às interações das ligações de hidrogênio O—H...O e a distribuição dos pontos entre eles.⁵⁸ A análise do diagrama de dispersão revela quatro tipos de contato entre os átomos, com contatos O...H, 75% para **4**, 73% para **6**, Figura 26(b) das ligações de hidrogênio, H...H, 11% para **4**, 13% para **6**, Figura 26(c), O...O, 9% para **4** e **6**, Figura 26(d) e S...O, 1% para ambos **4** e **6**, Figura 26(e). Os polímeros de coordenação **4** e **6** apresentam contatos S...O pois o ânion ditionato está ligado ao metal, o que proporciona uma maior proximidade entre os átomos de cada cadeia. Também é observadas duas pontas menores, internas na Figura 26(a), sinalizadas por setas verdes, que são correspondentes aos contatos da ligação M—O entre o metal e o oxigênio do ânion ditionato, pois para a geração da superfície é mapeado somente uma unidade do polímero, entretanto o programa considera os átomos que ficaram de fora do mapeamento como contatos, então devem ser desconsiderados.

O potencial eletrostático foi mapeado na superfície de Hirshfeld entre $\pm 0,025$ au, sendo a eletronegatividade representada pela cor vermelha e a eletropositividade representada pela cor azul, sendo possível observar as grandes regiões vermelhas onde se localizam as ligações de hidrogênio na Figura 25(d) e (e) para **4** na Figura 27; as figuras para **6** estão no material suplementar, Anexo D. O polímero de coordenação **4** apresenta dois pontos de eletronegatividade representados por pequenas marcas vermelhas indicadas pelo círculo amarelo devido ao contato S...O mais próximo entre as camadas da estrutura. Também é observada uma pequena região de eletronegatividade, indicada na figura com a seta amarela,

onde há um contato entre a molécula de água ligada ao metal e o ditionato ligado ao mesmo metal, devido a ligações $M-OH_2$ serem mais curtas (seção 4.3), o que não ocorre para o polímero de coordenação **6** que é isoestrutural.

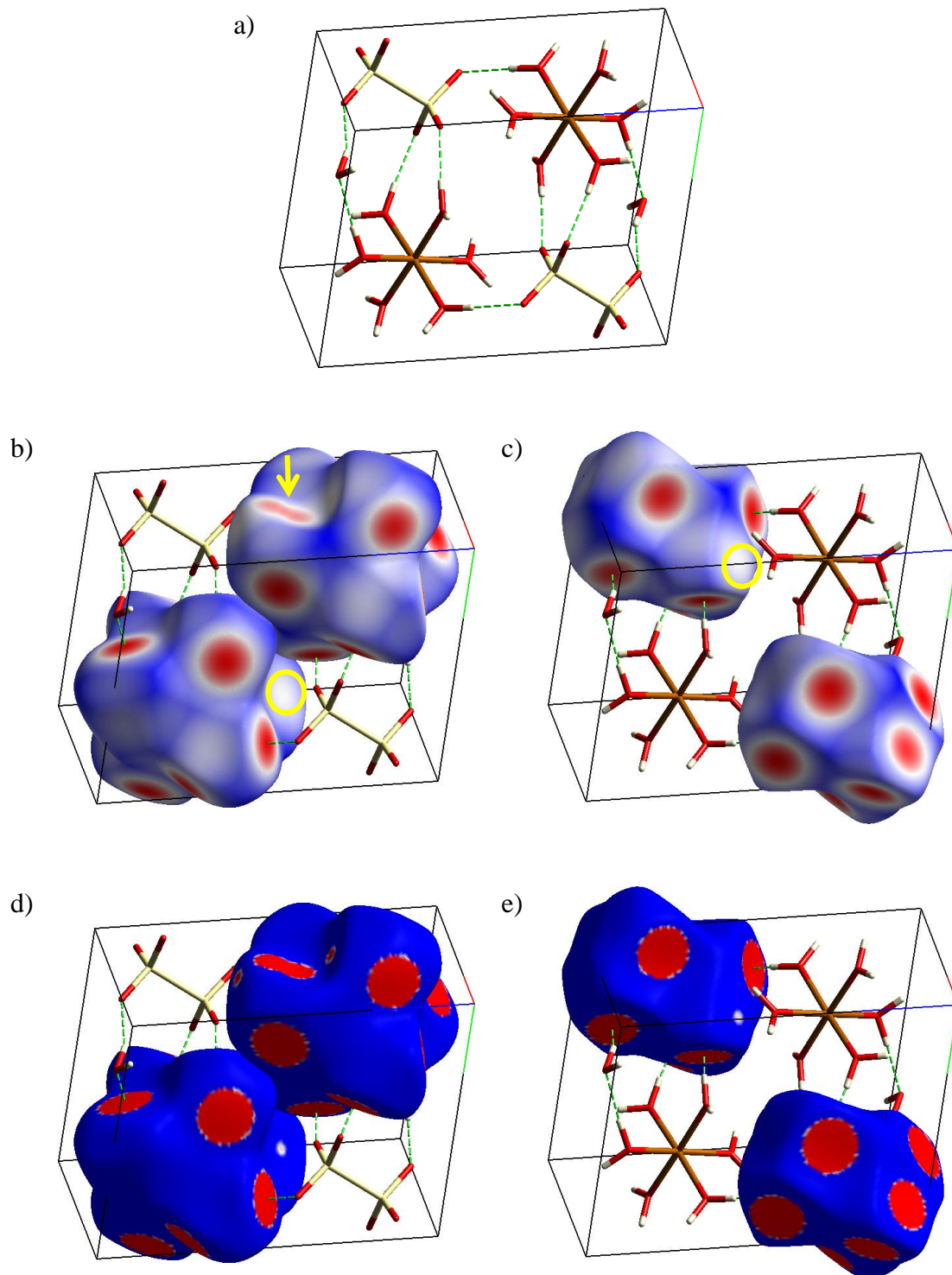


Figura 21. Sal complexo **1**. (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.

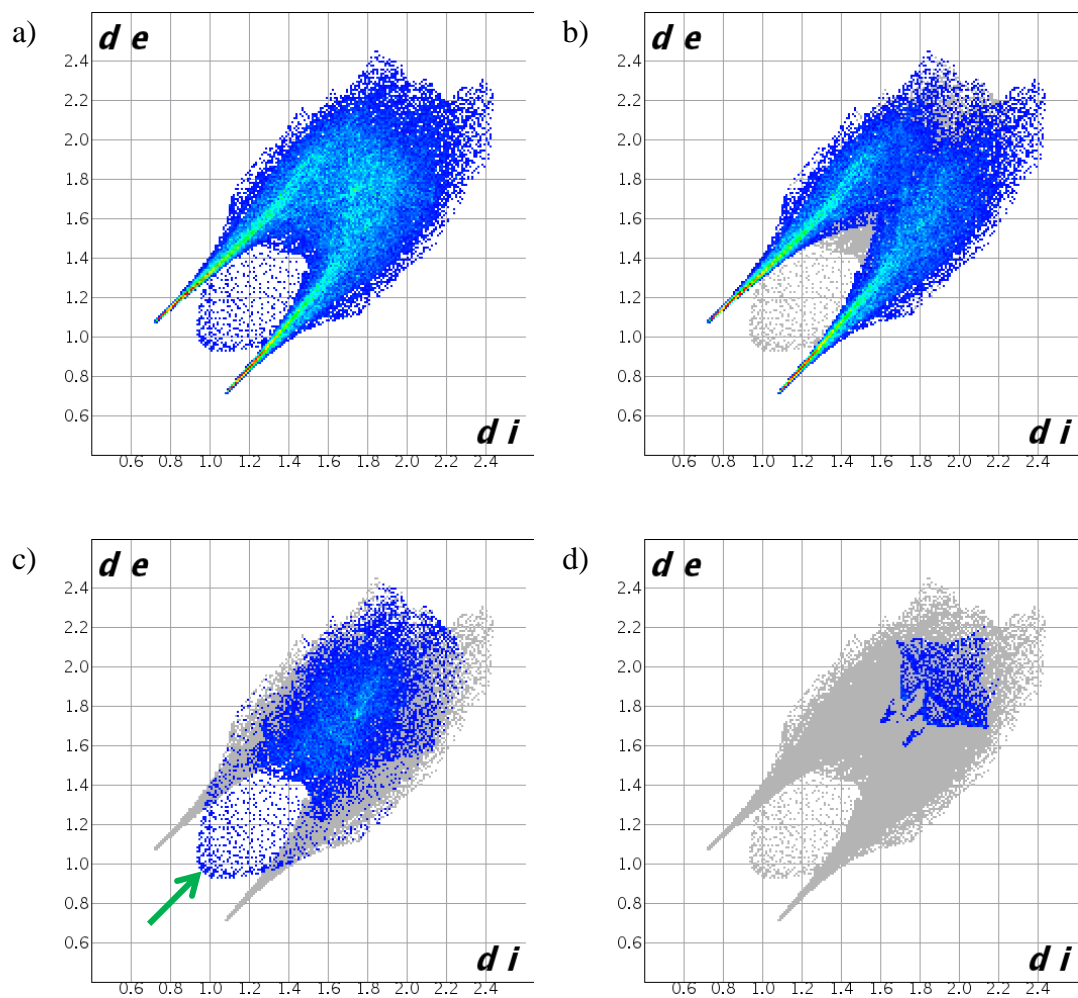


Figura 22. 2D *Fingerprint plot* (diagrama de dispersão) do sal complexo **1**. (a) contatos totais; (b) contatos O...H; (c) contatos H...H; (d) contatos O...O.

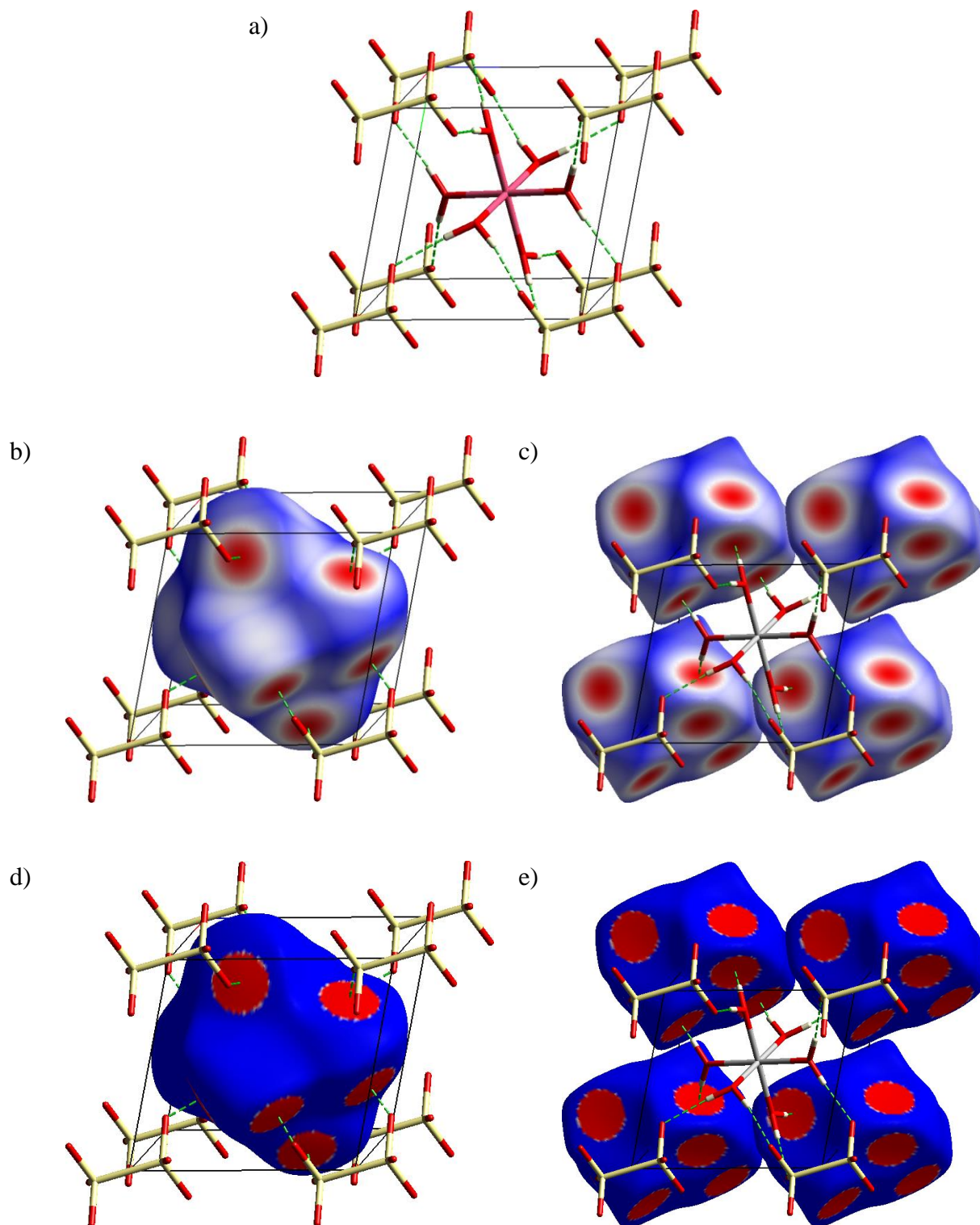


Figura 23. Sal complexo 2. (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.

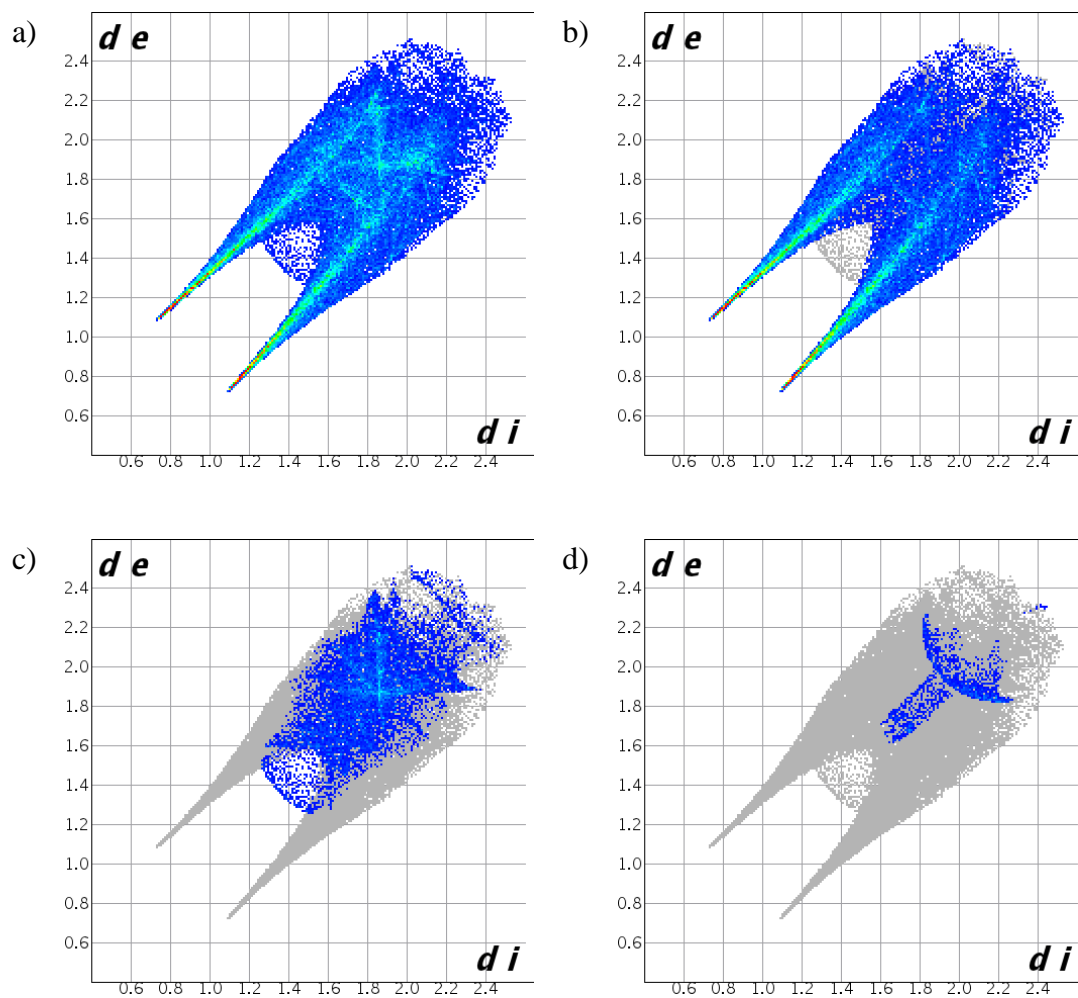


Figura 24. 2D *Fingerprint plot* (diagrama de dispersão) do sal complexo **2**. (a) contatos totais; (b) contatos $O \cdots H$; (c) contatos $H \cdots H$; (d) contatos $O \cdots O$.

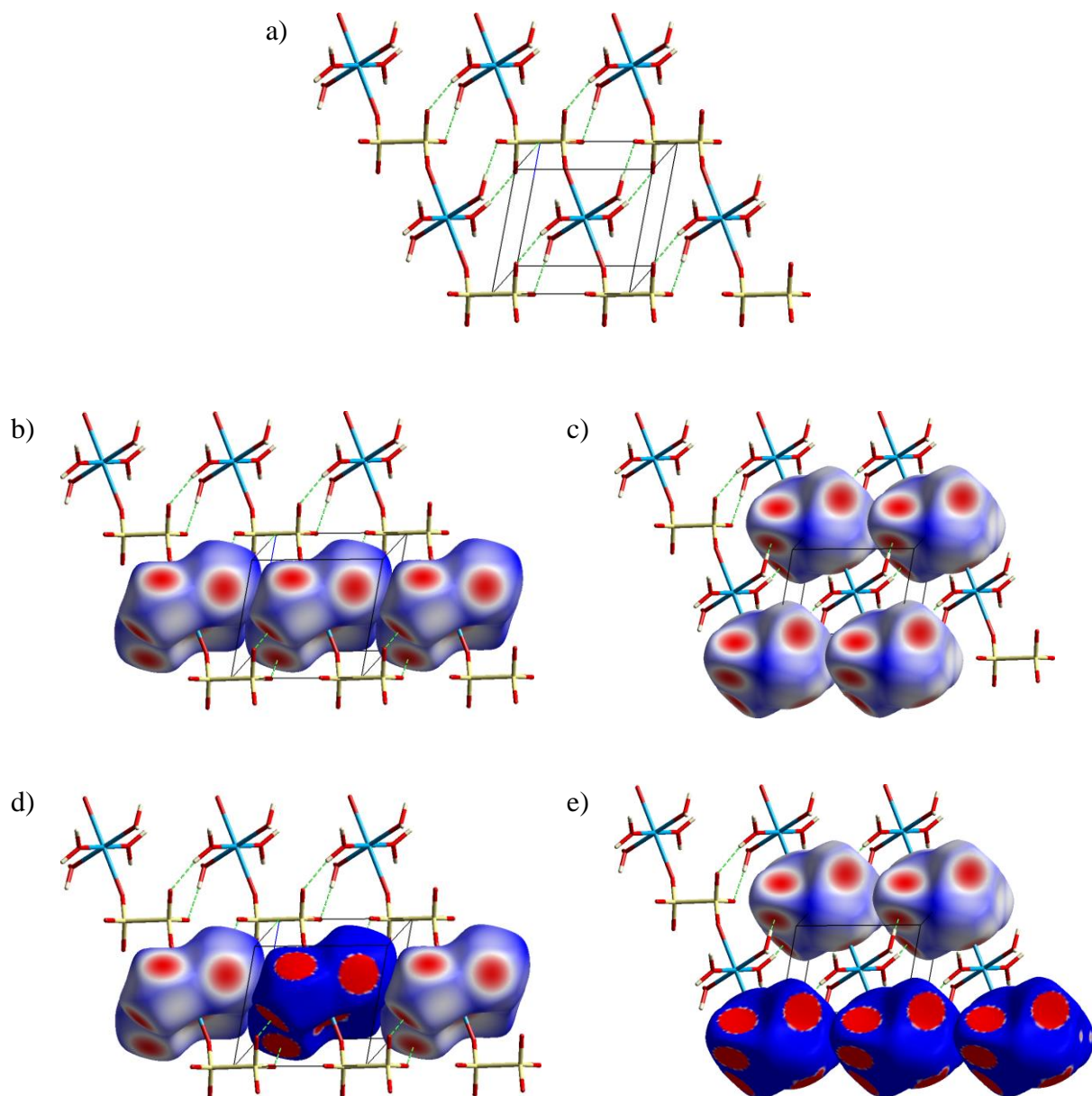
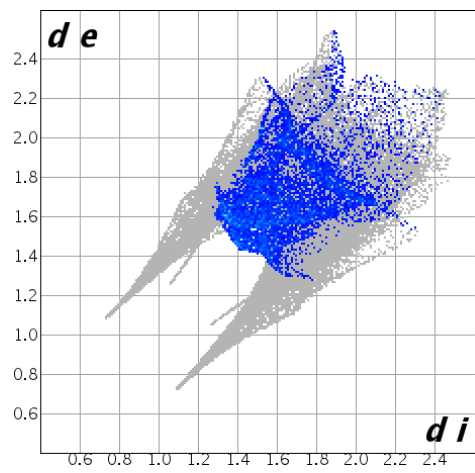
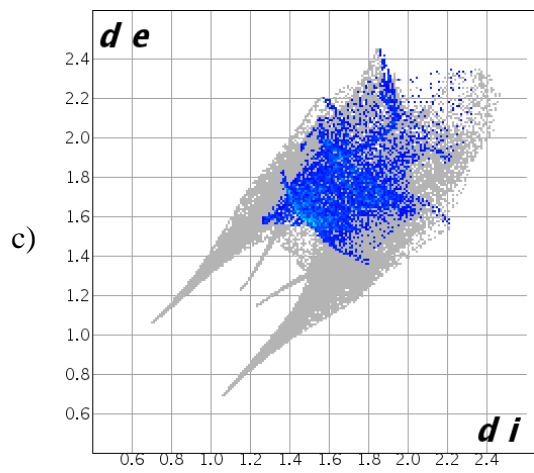
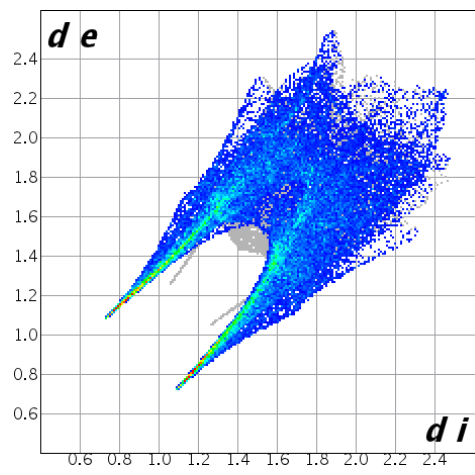
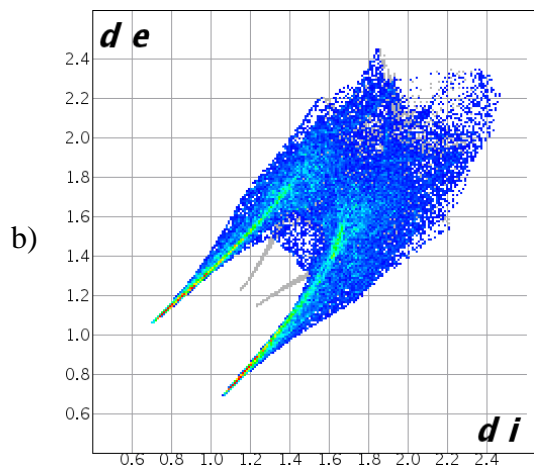
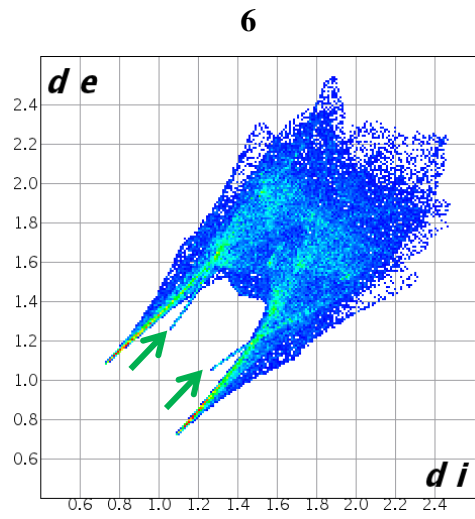
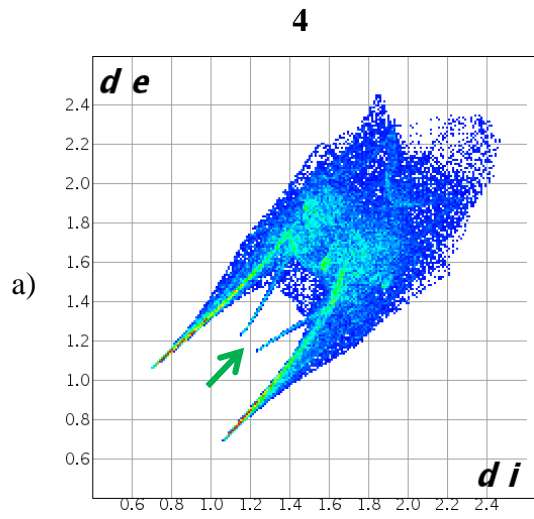


Figura 25. Polímero de coordenação 4. (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld em um dos cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld em alguns dos ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.



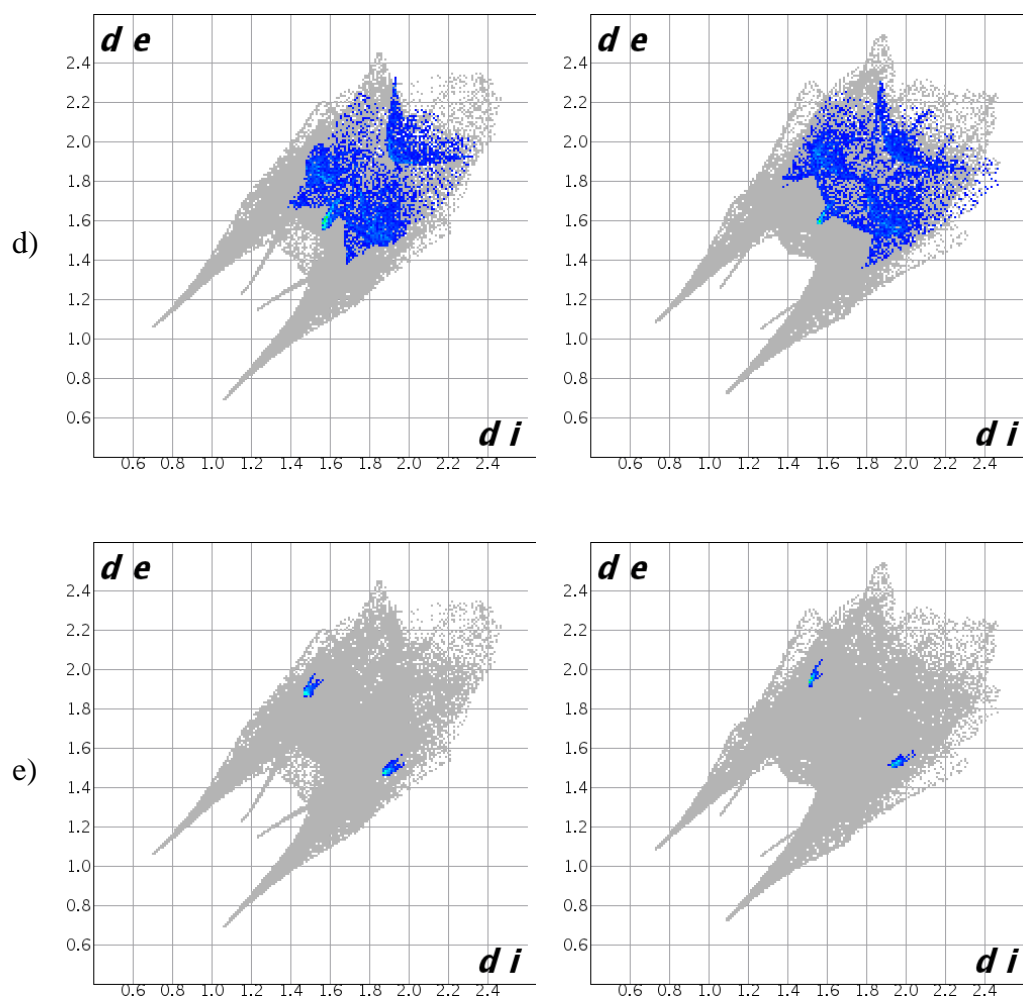


Figura 26. 2D *Fingerprint plot* (diagrama de dispersão) dos Polímeros de coordenação **4** e **6**. (a) contatos totais; (b) contatos O···H; (c) contatos H···H; (d) contatos O···O; e) contatos S···O.

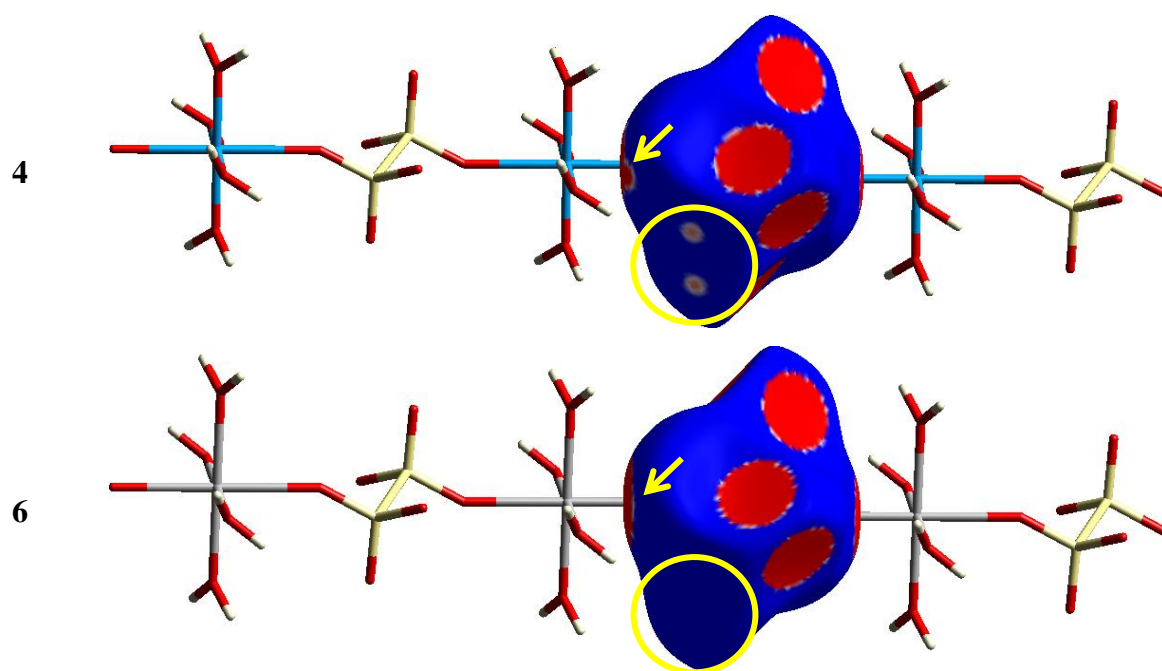


Figura 27. Eletronegatividade dos contatos S—O para **4**.

O volume de cada molécula no cristal foi obtido a partir o mapeamento da superfície de Hirshfeld, baseando-se na densidade eletrônica da *promolecule*, uma vez que a superfície de Hirshfeld divide a densidade eletrônica para cada molécula. Com os valores dos volumes dos íons, é possível chegar aos raios equivalentes do cátion e do ânion ditionato, para enfim aplicá-los as regras de empacotamento de Pauling (seção 2.3), para confirmar o tipo de empacotamento do cristal. Os valores obtidos em Mínimo(Rx,Rz)/Máximo(Rx,Rz), com base nas regras de Pauling demonstram que as estruturas de **1** a **6** são compatíveis com o empacotamento cúbico, onde o razão entre o raio do cátion e do ânion deve ficar entre 0,732 e 1,0, o que é observado para essas estruturas, entretanto se tratando de estruturas de sistema cristalino triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$, este empacotamento cúbico é distorcido, pois os ângulos da cela são diferentes de 90 °. As ligações de hidrogênio também causam diferenças na estrutura, fazendo com que se distancie do empacotamento cúbico perfeito. Os dados obtidos podem ser observados na Tabela 15 e os empacotamentos ilustrados com poliedros podem ser observados na Figura 28, Figura 29 e Figura 30. Os resultados podem claramente demonstrar que as superfícies promoleculares podem ser utilizadas para determinar precisamente o tamanho e forma de uma molécula, assim como o espaço que pertence a ela no cristal.

Tabela 15. Dados do cálculo de empacotamento para **1 a 6**.

	1	2	3	4	5	6
Fórmula	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
Temperatura	295 K	100 K	100 K	100 K	100 K	100 K
Média	2.107(4)	2.0765(18)	2.042(2)	1.948(2)	2,074(2)	2.226(2)
Volume cátion (Å^3)	159,60	164,44	160,22	103,70	162,97	85,68
Volume do ânion (Å^3)	107,15	111,48	111,26	100,04	112,34	98,14
raio cátion (Rx) (Å)	3,36	3,40	3,37	2,91	3,39	2,73
raio do ânion (Rz) (Å)	2,95	2,99	2,98	2,88	2,99	2,86
Mínimo(Rx,Rz)/Máximo (Rx,Rz)	0,88	0,88	0,89	0,99	0,88	0,96

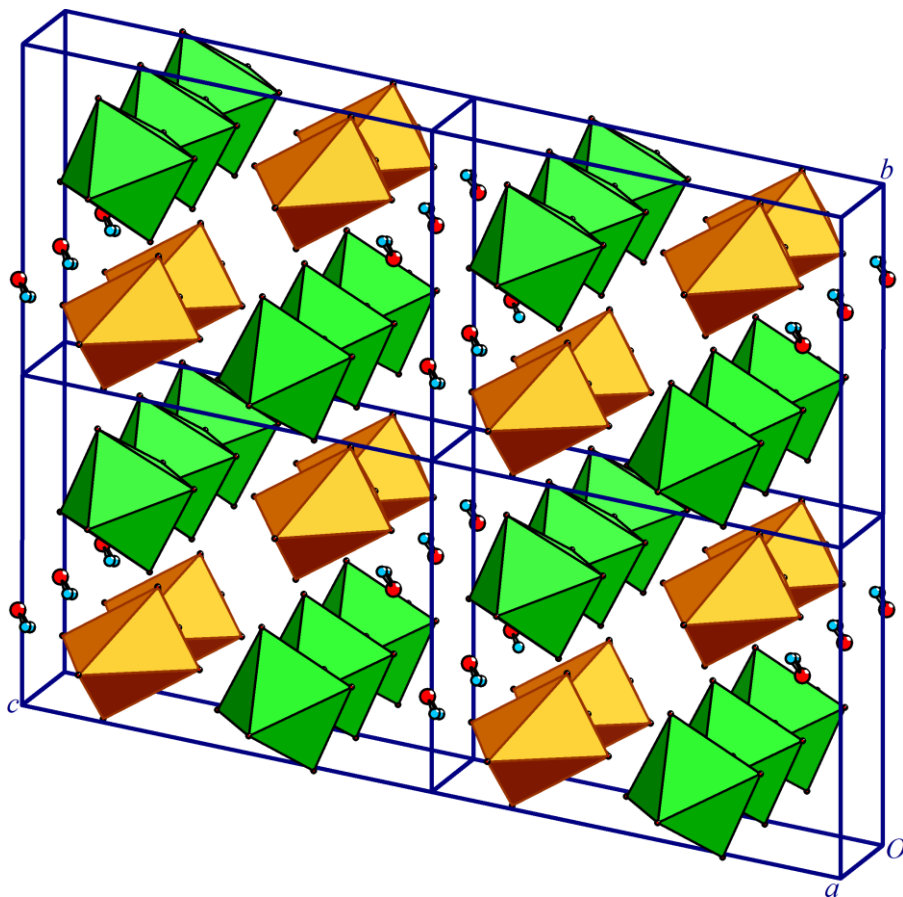


Figura 28. Poliedros de cátions e ânions de 1 representando o empacotamento.

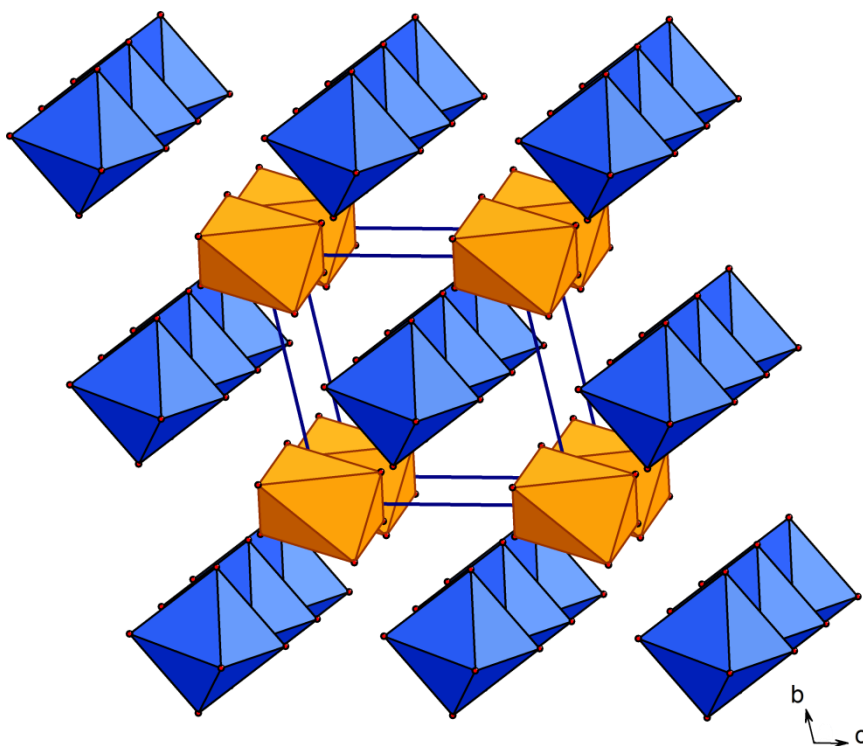


Figura 29. Poliedros de cátions e ânions em 2, 3 e 5 representando o empacotamento.

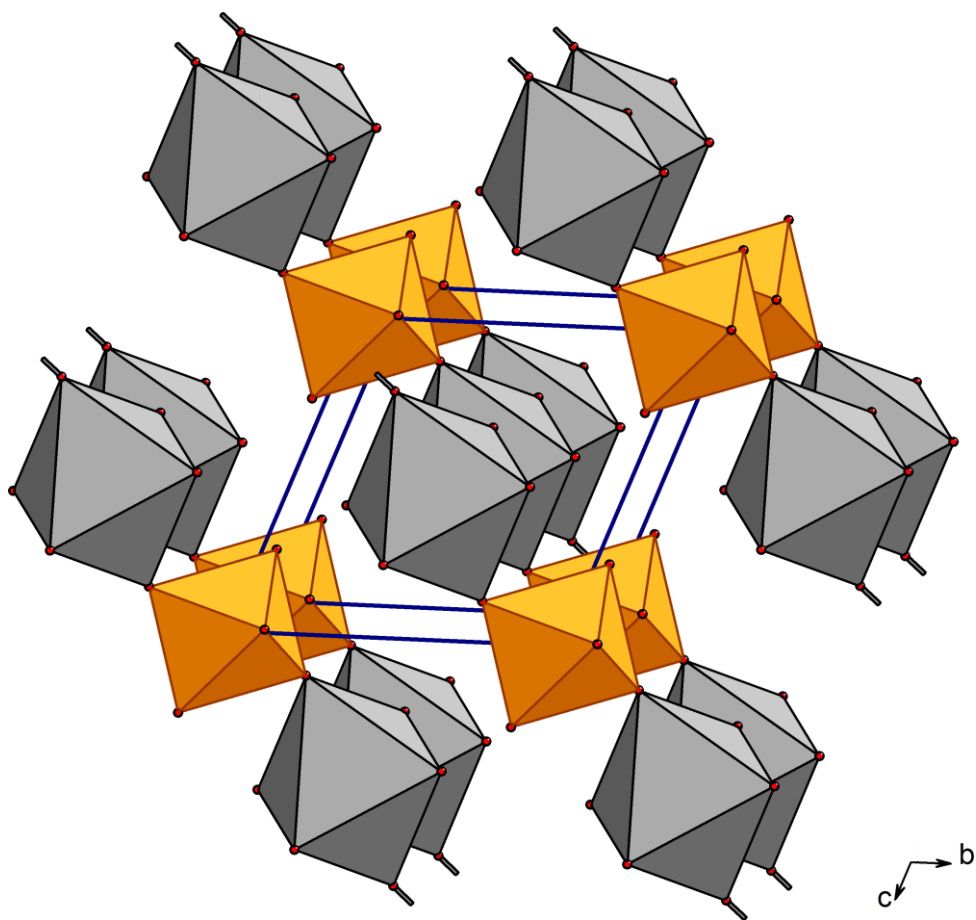


Figura 30. Poliedros dos polímeros **4** e **6** representando as cadeias no empacotamento.

4.8. Difração de raios X do pó

A difração de raios X do pó fornece o grau de cristalinidade, pureza e distância interplanar, podendo ser comparado os parâmetros fundamentais com os dados da difração de raios X de monocristal e com espectros simulados, utilizando-se o método de Rietveld⁵⁹ com parâmetros fundamentais, empregando-se programa TOPAS.⁶⁰ Conhecendo-se a estrutura cristalina dos sais complexos e dos polímeros de coordenação, os dados obtidos com o monocristal foram utilizados para simular um difratograma de raios X do pó com o auxílio do programa TOPAS.⁶⁰ A partir do refinamento dos dados obtidos com o pó dos sais complexos e dos polímeros de coordenação empregando-se o método de Rietveld⁵⁹ foram obtidos novos parâmetros de cela, com valores que são muito próximos dos valores determinados com a difração de raios X de monocristal (Tabela 16). A correlação entre os difratogramas observados (pó) e o simulado (monocristal) foi satisfatória, sendo que as diferenças nas

intensidades observadas devem-se à orientação preferencial dos cristalitos (microcristais) das amostras durante o processo de preparo da placa. Uma forma de corrigi-las seria a realização das análises em capilar, entretanto não se dispõe de tal acessório. Outro fator observado foi a diferença no formato dos picos entre os difratogramas experimentais e simulados, que acarreta em um aumento nos resíduos do refinamento final dos dados. Os índices de discordância, R_{wp} , foram satisfatórios para **2** a **6**, Tabela 16. Para o polímero de coordenação **6**, foi realizado a indexação de alguns picos, referentes a outra fase da amostra para o melhoramento do índice de discordância. O sal complexo **1** não obteve um índice de discordância satisfatório, no valor de 16,549%, e o difratograma de raios X do pó possui diferenças muito significantes nos picos, em intensidade, posição e formato, o que leva a concluir que a estrutura do pó de **1** é diferente do monocristal, provavelmente devido à mudança no ambiente ocasionado pela perda da molécula de água solvatada devido à energia dos raios X, já que pela análise termogravimétrica foi observado que a temperatura de saída desta molécula de água é de ≈ 37 °C. É possível salientar também que a amostra teve um aumento de volume durante a medida, ocasionado pela perda de água em forma de vapor, que separa os cristalitos uns dos outros, descompactando a amostra do porta amostra, o que também pode ter ocasionado a diferença tão grande entre os difratogramas de raios X de pó e monocristal. Os difratogramas encontram-se no material suplementar em Anexo C.

Tabela 16. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó e índice de discordância R_{wp} .

	2		3		5	
	RX monocristal 100K	RX pó T.A.	RX monocristal 100K	RX pó T.A.	RX monocristal 100K	RX pó T.A.
a (Å)	6,4657(6)	6,4878(2)	6,4341(2)	6,4606(2)	6,4551(5)	6,4834(2)
b (Å)	6,7251(5)	6,7560(2)	6,6747(3)	6,7055(2)	6,7148(4)	6,7430(2)
c (Å)	6,7718(6)	6,7855(2)	6,7448(3)	6,7616(2)	6,7750(5)	6,7866(2)
α (°)	101,560(3)	101,786(1)	101,237(2)	101,374(2)	101,364(3)	101,469(1)
β (°)	96,077(3)	95,992(1)	96,317(2)	96,327(2)	96,314(4)	96,212(1)
γ (°)	94,250(3)	94,227(1)	94,654(2)	94,544(1)	94,596(4)	94,485(9)
V (Å ³)	285,48(4)	288,18(2)	280,81(2)	283,88(1)	284,59(4)	287,545(18)
R_{wp} (%)	2,133		7,429		10,510	

	4		6	
	RX monocristal 100K	RX pó T.A.	RX monocristal 100K	RX pó T.A.
a (Å)	5,9767(2)	6,0446(1)	6,1154(10)	6,1773(6)
b (Å)	6,0881(3)	6,1332(1)	6,3974(11)	6,4397(6)
c (Å)	6,2753(3)	6,2848(1)	6,4416(10)	6,4696(6)
α (°)	106,010(2)	105,969(1)	108,360(4)	108,644(5)
β (°)	102,410(2)	102,212(1)	104,641(5)	104,834(5)
γ (°)	93,959(3)	93,893(9)	94,853(5)	94,884(5)
V (Å ³)	212,341(16)	216,95(8)	227,69(6)	231,778(4)
R_{wp} (%)	10,793		8,193	

4.9. Análise termogravimétrica

O comportamento termal dos compostos **1-6** foi estudado para analisar a perda de água e a estabilidade térmica, Tabela 18. A decomposição constitui-se da saída de moléculas de água nas primeiras etapas e, na última etapa, o ditionato é decomposto com a saída de dióxido de enxofre, SO₂, restando então o sulfato do metal. Em **1**, há a primeira perda de massa experimental em 37,32 °C de 5,17%, que corresponde bem a perda a perda de uma molécula de água de massa teórica de 5,27%, havendo mais uma perda de massa experimental de 12,15% em 92,34 °C, correspondente a perda de duas moléculas de água (perda de massa teórica de 10,53%). Há uma terceira queda a 160,02 °C, de 30,93%, em que não foi possível identificar a perda de água ou a decomposição do sal complexo. A perda de massa não

corresponde à formação de óxido ou sulfato de ferro somente, sendo então provavelmente uma mistura dos dois. As reações de decomposição dos sais complexos **2**, **3** e **5** são representadas nas equações (6), (7) e (8), onde $M = \text{Co}, \text{Ni}$ e Zn , e se caracterizam por três etapas distintas, onde os dois primeiros passos correspondem a perda de duas moléculas de água em cada e o terceiro passo consiste na perda simultânea de duas moléculas de água junto com $\text{SO}_{2(g)}$, restando então o sulfato do metal.⁶¹ O polímero de coordenação **4** possui somente uma etapa de decomposição, onde a perda de massa corresponde a saída das quatro moléculas de água e da decomposição do ânion ditionato em $\text{SO}_{2(g)}$ e sulfato de cobre. O polímero de coordenação **6** também possui três etapas distintas de decomposição como em **2**, **3** e **5**, entretanto a decomposição ocorre um pouco diferente. Após a perda de duas moléculas de água em cada uma das duas primeiras etapas de perda de massa, o polímero de coordenação **6** perde somente $\text{SO}_{2(g)}$ no terceiro passo, devido à coordenação do ânion ditionato ao metal, restando então sulfato de cádmio. As reações de decomposição do polímero de coordenação **6** são representadas nas equações (9), (10) e (11). O termograma do sal complexo **2** pode ser visto como exemplo na Os termogramas encontram-se no material suplementar em Anexo B.

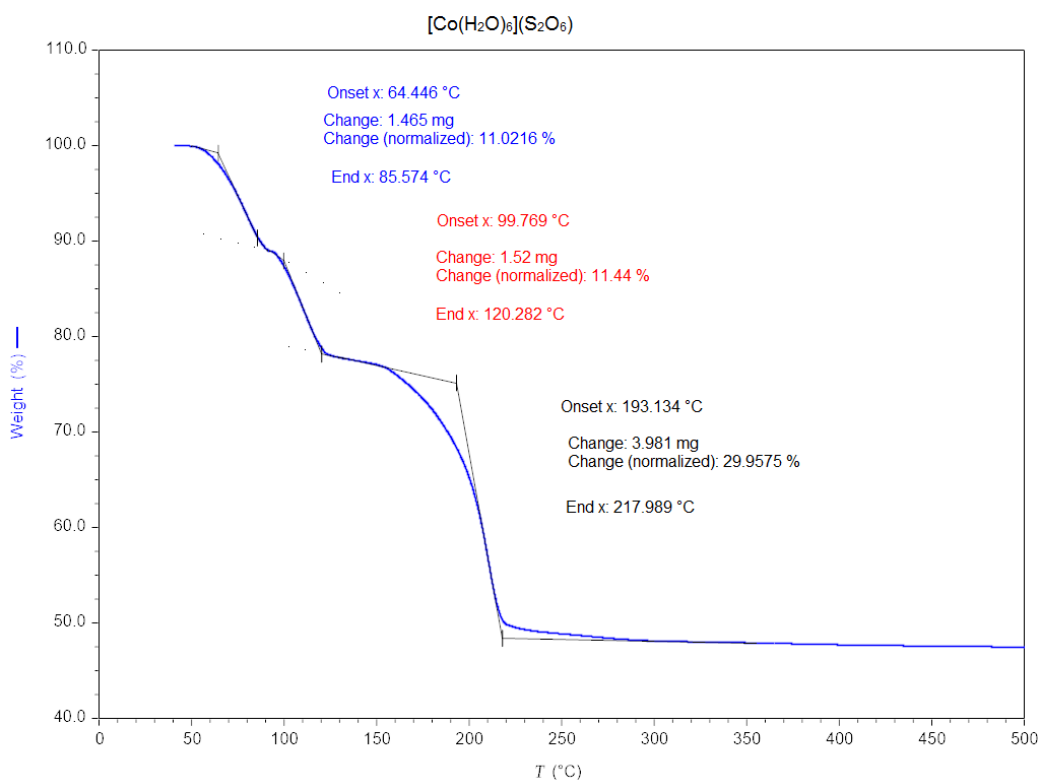
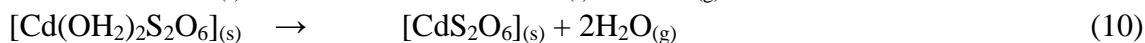
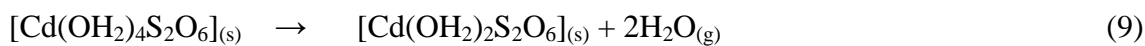
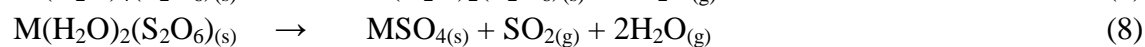
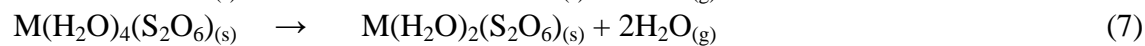
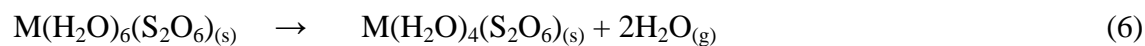


Figura 31. Termograma do sal complexo **2**.

Tabela 17. Equações de decomposição para **2, 3, 5 e 6**.**Tabela 18.** Valores para saída de água e decomposição para os sais complexos **1, 2, 3 e 5** e polímeros de coordenação **4 e 6**.

Equação	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)		Perda
		Calculada	Observada	
1 [Fe(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)·H ₂ O				
	37 – 47	5,27	5,17	H ₂ O
	92 – 107	10,53	12,15	2H ₂ O
	160 - 202	39,79	30,93	não identificado
2 [Co(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)				
(6)	64 – 86	11,01	11,02	2H ₂ O
(7)	99 – 121	11,01	11,44	2H ₂ O
(8)	193 – 218	30,06	29,96	2 H ₂ O + SO ₂
3 [Ni(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)				
(6)	88 – 108	11,04	11,09	2H ₂ O
(7)	118 – 134	11,00	11,25	2H ₂ O
(8)	194 – 229	30,62	30,30	2 H ₂ O + SO ₂
4 [Cu(OH ₂) ₄ S ₂ O ₆]				
	125 – 143	53,97	53,71	4 H ₂ O + SO ₂
5 [Zn(H ₂ O) ₆](S ₂ O ₆)				
(6)	55 – 70	10,80	10,04	2H ₂ O
(7)	80 – 91	10,80	11,23	2H ₂ O
(8)	153 – 156	30,00	29,25	2 H ₂ O + SO ₂
6 [Cd(OH ₂) ₄ S ₂ O ₆]				
(9)	63 – 89	10,46	10,58	2H ₂ O
(10)	120 – 138	10,45	10,68	2H ₂ O
(11)	220 - 230	18,59	17,74	SO ₂

4.10. Espectroscopia de infravermelho

A análise de espectroscopia de infravermelho é utilizada para identificar a composição dos sais complexos e dos polímeros de coordenação, através das frequências de vibração de suas ligações químicas. Os polímeros de coordenação e os sais complexos apresentam as bandas características de estiramentos e deformações S=O, S—O, S—S e O—H, onde os valores são apresentados na Tabela 19 correspondendo bem aos dados encontrados na literatura.^{44,62} Nos compostos **1**, **2**, **3** e **5**, em quais o ânion ditionato atua como contra-íon, há duas ligações S=O e uma S—O que estão em ressonância, assim o espectro mostra picos fortes entre 1242 e 1246 cm⁻¹ referentes ao estiramento ν_{as} S=O e picos mais fracos referentes ao estiramento ν_{as} S—O em 1214 cm⁻¹. Como o ânion está livre, os oxigênios são equivalentes e só é observado um pico para a deformação δ O—S—O, entre 572 e 584 cm⁻¹. Os estiramentos ν_s S—O e ν S—S são observados em 992 a 995 cm⁻¹ e 516 a 520 cm⁻¹, respectivamente. Os espectros sobrepostos podem ser observados na Figura 32.

Nos compostos **4** e **6**, em quais o ânion ditionato está coordenado ao metal, o estiramento ν_{as} S—O é mais fraco, devido à ligação com o metal, desaparecendo praticamente e ficando sobreposto pelo estiramento ν_{as} S=O. A simetria é diminuída e os oxigênios não são mais equivalentes, ocasionando uma separação da vibração de δ O—S—O em duas bandas, assim com também é observado um pequeno “ombro” no estiramento ν S—S devido ao mesmo fato (Figura 33).⁶³ Os espectros de infravermelho de 4000 – 400 cm⁻¹ encontram-se no material suplementar em Anexo A.

Tabela 19. Principais bandas vibracionais da espectroscopia de infravermelho.

	ν_{as} S=O	ν_{as} S—O	ν_s S—O	δ O—S—O	ν S—S	
1	1242,74(F)	1214,81(m)	995,87(F)	572,45(m)	—	520,18(f)
2	1243,89(F)	1214,53(m)	992,06(F)	584,87(F)	—	516,79(m)
3	1245,29(F)	1214,36(m)	992,93(F)	584,85(F)	—	518,48(m)
4	1241,71(F)	—	991,66(F)	582,57(F)	564,65(m)	515,60(m)
5	1246,78(F)	1214,25(m)	994,86(F)	582,42(F)	564,68(F)	519,60(m)
6	1244,52(F)	—	991,33(F)	584,05(F)	563,18(m)	514,58(m)

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

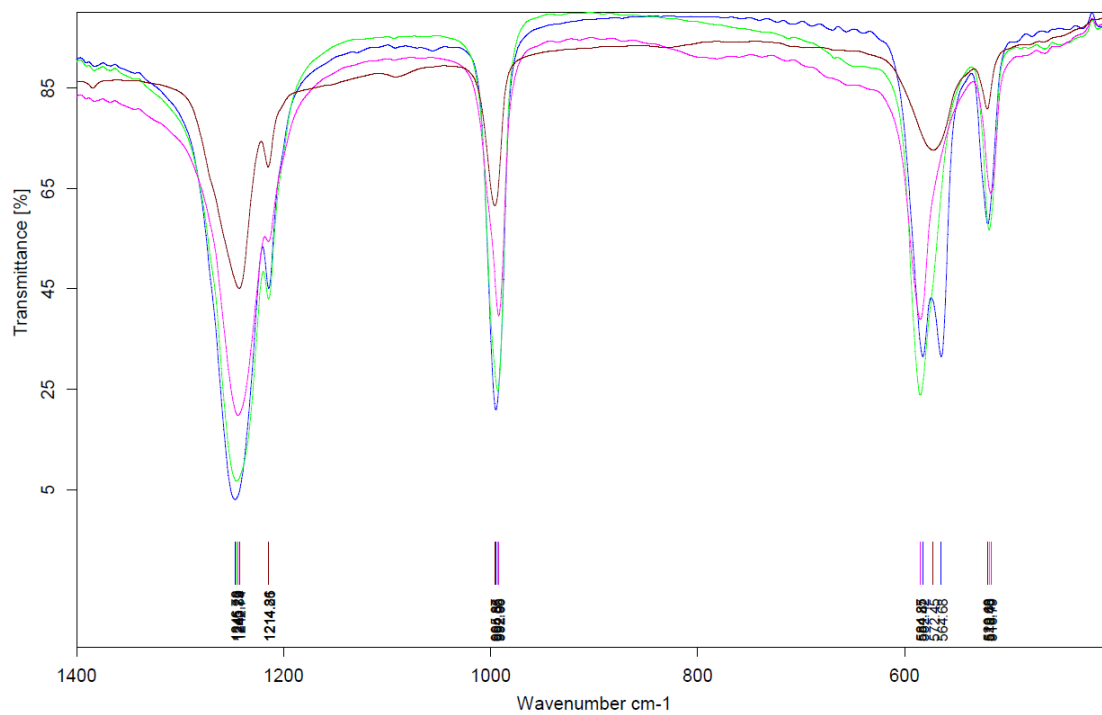


Figura 32. Espectro de infravermelho dos sais complexos **1** (marrom), **2** (rosa), **3** (verde) e **5** (azul), expandido entre 1400—400 cm^{-1} .

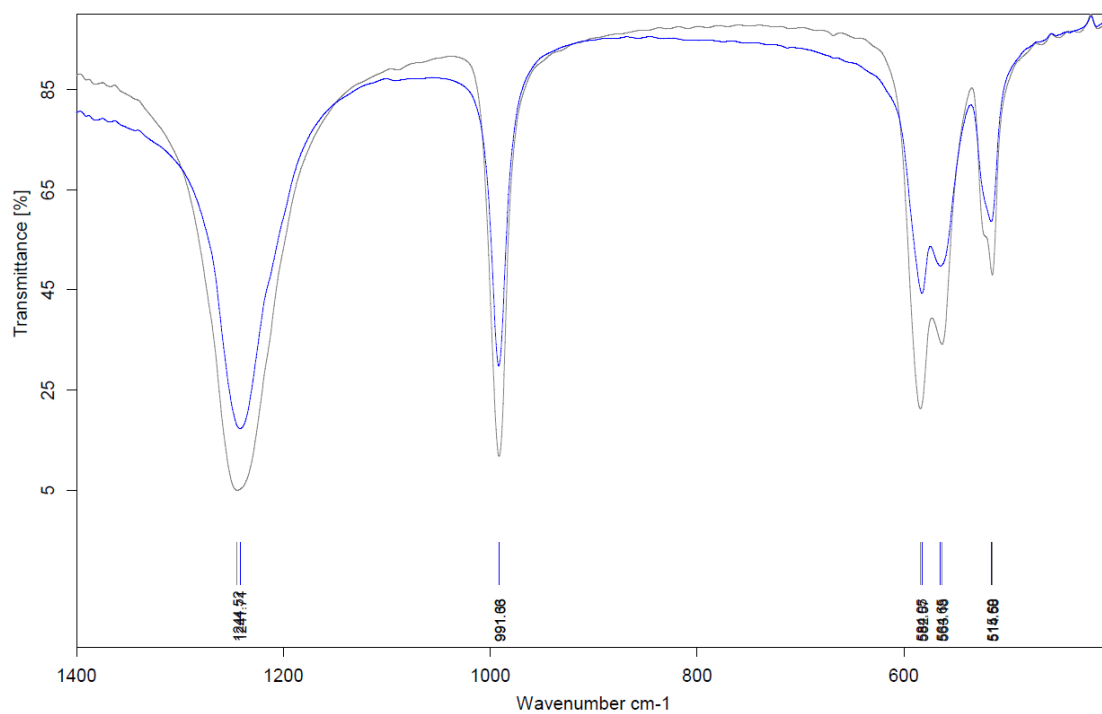


Figura 33. Espectro de infravermelho dos polímeros de coordenação **4** (azul) e **6** (cinza), expandido entre 1400—400 cm^{-1} .

5. Conclusões

Neste trabalho, considerando os objetivos iniciais e os resultados obtidos conclui-se que:

- I. Realizou-se a síntese e a análise estrutural de quatro sais complexos, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ **1**, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **2**, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **3** e $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{S}_2\text{O}_6)$ **5** e dois polímeros de coordenação, *catena*-poli- $[\text{trans}$ -tetraaquacobre- μ -ditionato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$] **4** e *catena*-poli- $[\text{trans}$ -tetraaquacádmio- μ -ditionato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$] **6**, sendo que para **1**, **2**, **4** e **6** as estruturas inéditas foram elucidadas por difração de raios X de monocristal, em sistema triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$.
- II. Os produtos apresentaram dois modos de interação diferentes do ânion ditionato, sendo através de interações do tipo ligações de hidrogênio com os cátions hexaaqua metálicos ou coordenando-se diretamente ao átomo metálico. As distâncias de ligação em geral estão dentro da média esperada e nas buscas feitas nas bases para compostos inorgânicos.
- III. As interações do tipo ligações de hidrogênio foram identificadas e caracterizadas, observando-se sua influência nas estruturas e o efeito sinérgico relacionado ao metal.
- IV. As demais técnicas de caracterização forneceram dados importantes sobre a pureza, cristalinidade e comportamento térmico dos produtos.
- V. Com o mapeamento da superfície de Hirshfeld foi possível determinar o volume dos íons na estrutura dos cristais e conseqüentemente os seus raios, que aplicados as regras de empacotamento de Pauling, observou-se que o valor da relação entre os raios de cátion e ânion ficou na faixa determinada para o empacotamento cúbico.

6. Perspectivas futuras

Em sequência a este trabalho, pretende-se realizar estudos maiores nas estruturas e ligações de hidrogênio com base na teoria quântica de átomos em moléculas e na teoria da ligação de valência. Será realizada a síntese e caracterização de aquacomplexos com outros metais e o ânion ditionato. Também será realizado sínteses direcionadas, utilizando-se diferentes condições de meio reacional, como solventes e ligantes quelatos, por exemplo, para obtenção de produtos específicos, com modificações estruturais significantes e funcionalidades diferentes, como $\text{OS}_3\text{—R—SO}_3^-$. Também será iniciado um trabalho com o ligante ditionito, tendo como base o trabalho com o ligante ditionato.

7. Referências bibliográficas

1. H. Bassett and A. J. Henry, *J. Chem. Soc.*, 1935, **0**, 914.
2. J. Fawcett, A. W. G. Platt, D. R. Russel, *Inorganica Chimica Acta*. 1998, **274**, 177.
3. *Cambridge Structure Database*. Version 5.34. Update November, **2012**. ConQuest, Version 1.51, **2013**.
4. M. S. Martínez, S. García-Blanco, and L. Rivoir, *Acta Cryst*, 1956, **9**, 145.
5. E. Stanley, *Acta Crystallogr.*, 1953, **6**, 187.
6. W. H. Black, E. A. H. Griffith, B. E. Robertson, *Acta Cryst.*, 1975, **B31**, 615.
7. D. Stoilova, H. D. Lutz, *Journal of Molecular Structure*, 1998, **450**, 10.
8. D. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 565.
9. H. D. Lutz, *Journal of Molecular Structure*, 2003, **646**, 227.
10. a) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 751. (b) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1969, **B25**, 925. (c) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, 1970, **B26**, 1046. (d) J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter in *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, 4th edition, HarperCollins, New York, USA, **1993**
11. E. B. Rusanov, V. V. Ponomarova, V. V. Komarchuk¹, H. Stoeckli-Evans, E. Fernandez-Ibañez, F. Stoeckli, J. Sieler and K. V. Domasevitch, 2003, **42**, 22, 2499.
12. A. D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed, Blackwell Science, **1997**.
13. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1010.
14. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 3rd. Ed., USA, **1960**.
15. L. Pauling, *General Chemistry*. 3rd. ed. Reprint, Dover Publications, Mineola, New York, **1988**.
16. L. Pauling, *Mineral Soc. Ame. Spec.*, 1968, **3**, 125.
17. Ian J. Bruno, Jason C. Cole, Magnus Kessler, Jie Luo, W. D. Sam Motherwell, Lucy H. Purkis, Barry R. Smith, and Robin Taylor, Richard I. Cooper, Stephanie E. Harris and A. Guy Orpen. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 2004, **44**, 2133.
18. C.S.D. Version 5,34 Updates. Nov. **2012**.
19. H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. R. Soc. London A*, 1937, **161**, 220.
20. I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, 2006.
21. D. F. Shriver, *et al. Química Inorganica*. 4 ed. Bookman. Porto Alegre. **2008**.
22. H. C. Longuet-Higgins, U. Opik, M. H. L. Pryce and R. A. Sack. *Mathematical and Physical Sciences*, 1958, **244**, n°1236, 1-16.
23. R. Janes, E. A. Moore, *Metal-ligand bonding*, The Open University, 2004, p.23.
24. P. Frank, M. Benfatto, R. K. Szilagy, P. D'Angelo, S. D. Longa and K. O. Hodgson, *Inorganic Chemistry*. 2005, **44**, 1922–1933.
25. V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, A. C. T. van Duin, and W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* 2008, **112**, 9104–9112.
26. P. T. Miller, P. G. Lenhert, and M. D. Joesten, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 2221.
27. 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 and D. J. Nesbitt. *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 1637.
28. T. Steiner, *Angew. Chem. Int.*, 2002, **41**, 48-76.
29. D. Stoilova, M. Wildner, *J. Mol Struct.*, 2004, **706**, 57.
30. M. Georgiev, D. Stoilova, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2007, **42**, 2.
31. M. A. Spackman, *Phys. Scr.* 2013, **87**, 12.
32. M. A. Spackman and P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **267**, 215.
33. J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *Chem Commun.*, 2007, **37**, 3814 – 3816.
34. F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta.*, 1977, **44**, 129.
35. J. J. McKinnon, M. A. Spackman and A. S. Mitchell, *Chem. Eur. J.*, 1998, **4**, 2136.
36. D. C. Whitley, *Journal of Mathematical Chemistry*. 1998, **23**, 377.

37. CrystalExplorer (Version 3.0), S.K. Wolff, D.J. Grimwood, J.J. McKinnon, M.J. Turner, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, University of Western Australia, 2012.
38. M. A. Spackman and J. J. McKinnon, J.J. *CrystEngComm*. 2002, **4**, 378-392.
39. M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm.*, 2009, **11**, 19-32.
40. R. Pfanstiel, *Inorg. Synth.*, 1946, **2**, 167.
41. 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.
42. M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystEngComm*. 2011, **13**, 1804.
43. 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, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
44. N. B. Colthup, L. H. Daly and S E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a ed., Academic Press, San Diego, **1990**.
45. I. Persson, P. Persson and M. J. Sandström, *Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 1256.
46. F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* 2002, **58**, 380.
47. M. Leskelä and J. Valkonen, *Acta Chem. Scand.*, 1978, **A32**, 805.
48. F. Hajlaoui, S. Yahyaoui and H. Naili, T. Mhiri and T. Bataille, *Inorganica Chimica Acta*, 2010, **363**, 691.
49. I. Persson, *Pure Appl. Chem.*, 2010, **82**, n° 10, 1901.
50. J. K. Beattie, S. P. Best, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1981, **10**, 2105.
51. Ohtaki, H. and Radnai, T. *Chemical Reviews*. **1993**. 93, pp1157-1204.
52. G. Johansson, *Adv. Inorg. Chem.*, 1992, **39**, 159.
53. O. Kristiansson, I. Persson and D. Bobicz, *Inorg. Chim Acta*, 2003, **344**, 15.
54. J. Chaboy, A. Munoz-Paez, P. J. Merklings and E. S. Marcos, *J. Chem. Phys.* 2006, **124**, 64509.
55. A. KIRFEL and G. WILL, *Acta Cryst.*, 1980, **B36**, 512.
56. H.A. Bent, *Chem. Rev.*, 1961, **61**, 275.
57. Y.H. Luo, G.G. Wu, S.L. Mao, B.W. Sun, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **397**, 1.
58. J.J. McKinnon, M.A. Spackman, A.S. Mitchell, *Acta Cryst. B*, 2004, **60**, 627-668.
59. H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.*, 1969, **2**, 65.
60. Bruker AXS (2008): TOPASV4: *General profile and structure analysis software for powder diffraction data*. User's Manuel, Bruker AXS, Karkruhe, Germany.
61. J. E. House Jr. and G. L. Jeyaraj, *J. Therm. Anal.*, 1984, **29**, 41.
62. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V. 1 e V. 2, 5^o Ed, Oxford University press, Oxford, **1984**.
63. W. G. J. Palmer, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1552-1562.

ANEXOS

Anexo A – Espectros de infravermelho.

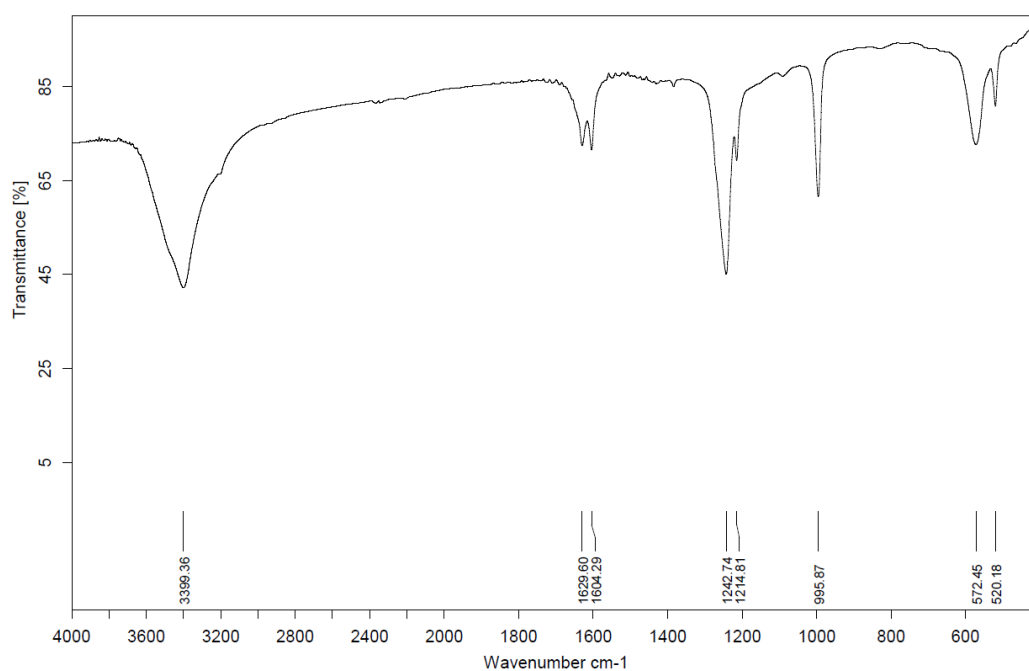


Figura 1. Espectro de infravermelho do sal complexo 1. Os picos em torno de 1600 cm⁻¹ correspondem a água rotacional dentro do espectrofotômetro.

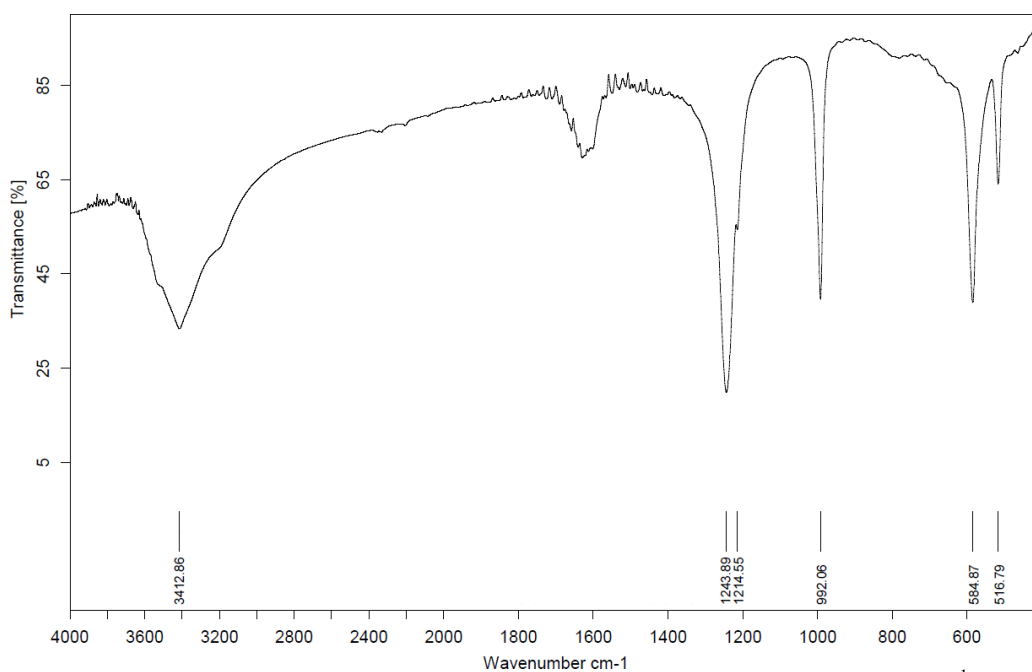


Figura 2. Espectro de infravermelho do sal complexo 2. Os picos em torno de 1600 cm⁻¹ correspondem a água rotacional dentro do espectrofotômetro.

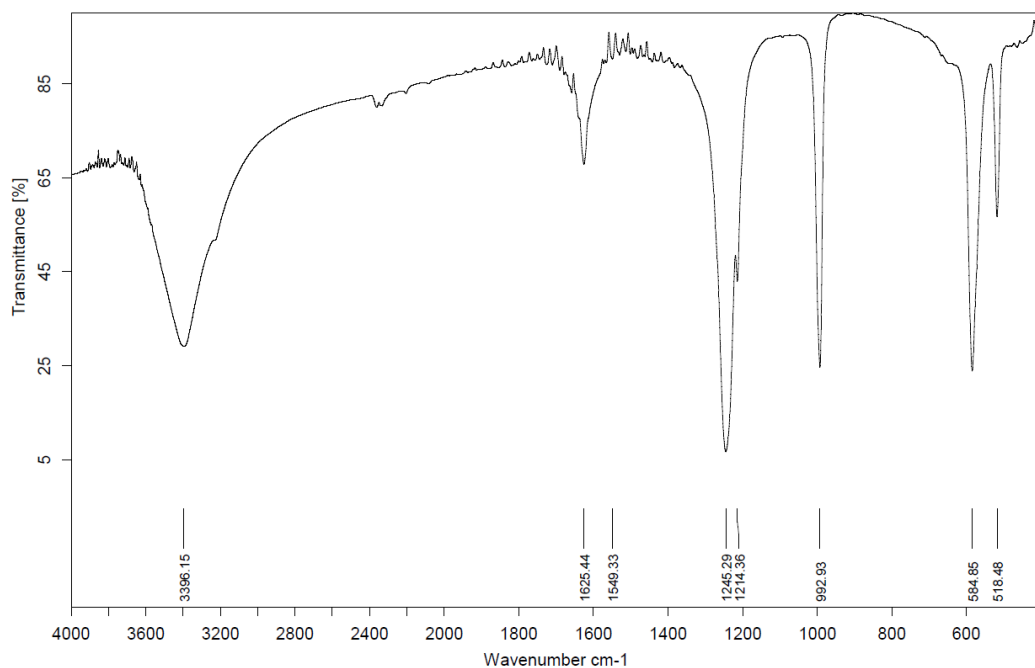


Figura 3. Espectro de infravermelho do sal complexo **3**. Os picos em torno de 1600 cm^{-1} correspondem a água rotacional dentro do espectrofotômetro.

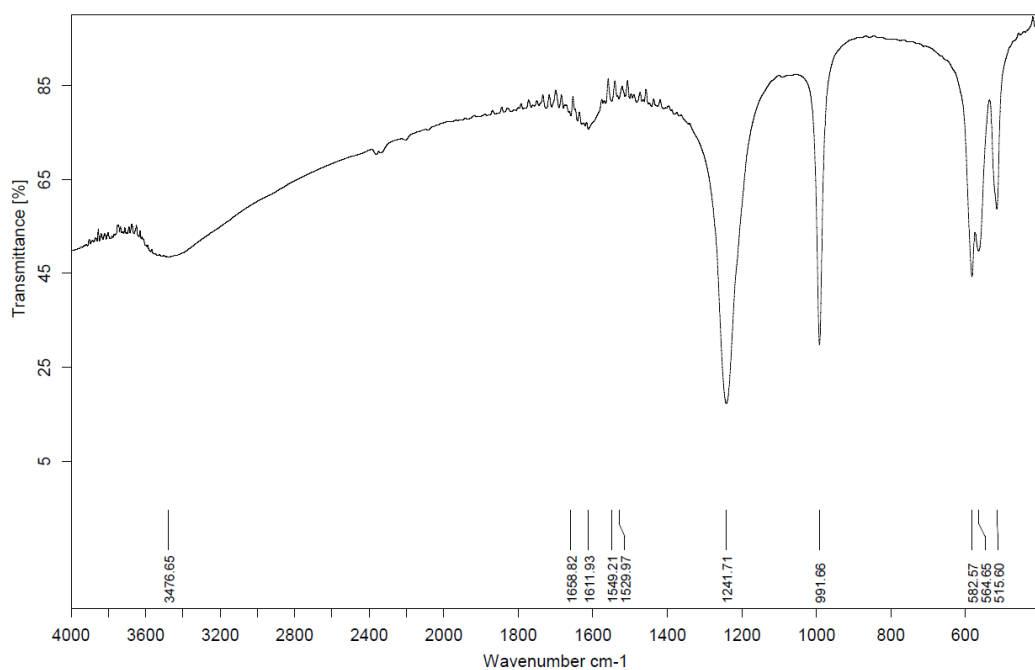


Figura 4. Espectro de infravermelho do polímero de coordenação **4**. Os picos em torno de 1600 cm^{-1} correspondem a água rotacional dentro do espectrofotômetro.

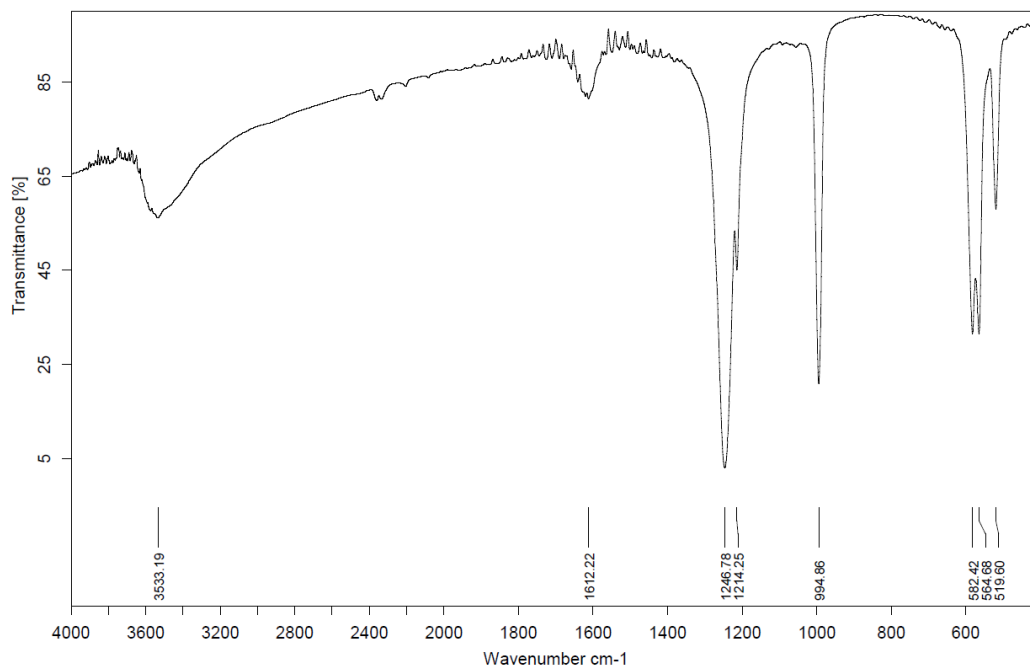


Figura 5. Espectro de infravermelho do sal complexo **5**. Os picos em torno de 1600 cm^{-1} correspondem a água rotacional dentro do espectrofotômetro.

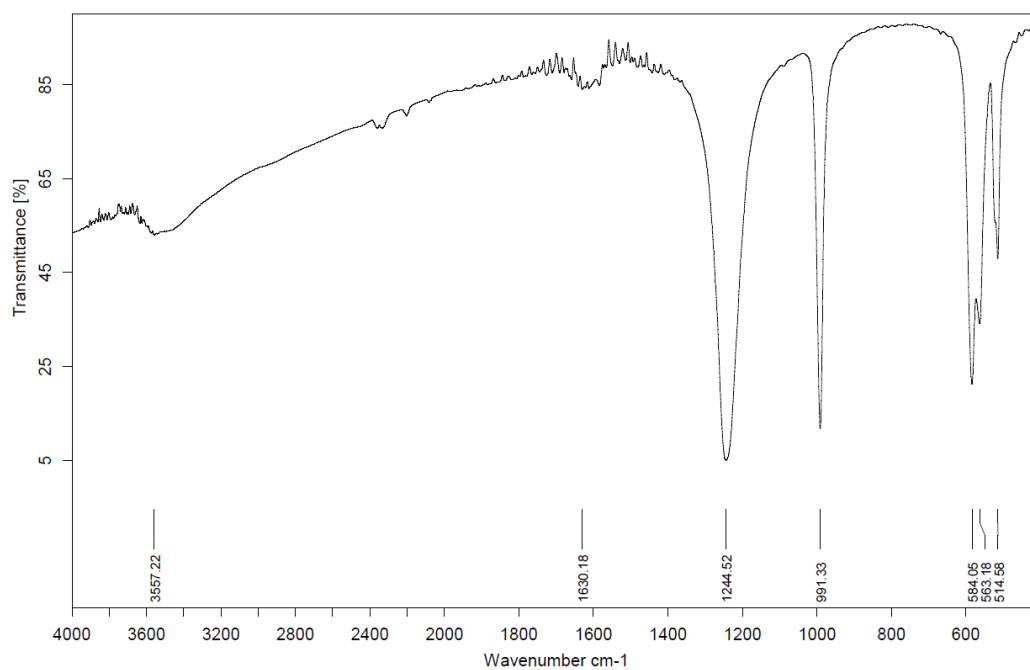


Figura 6. Espectro de infravermelho do polímero de coordenação **6**. Os picos em torno de 1600 cm^{-1} correspondem a água rotacional dentro do espectrofotômetro.

Anexo B – Termogramas de análise termogravimétrica.

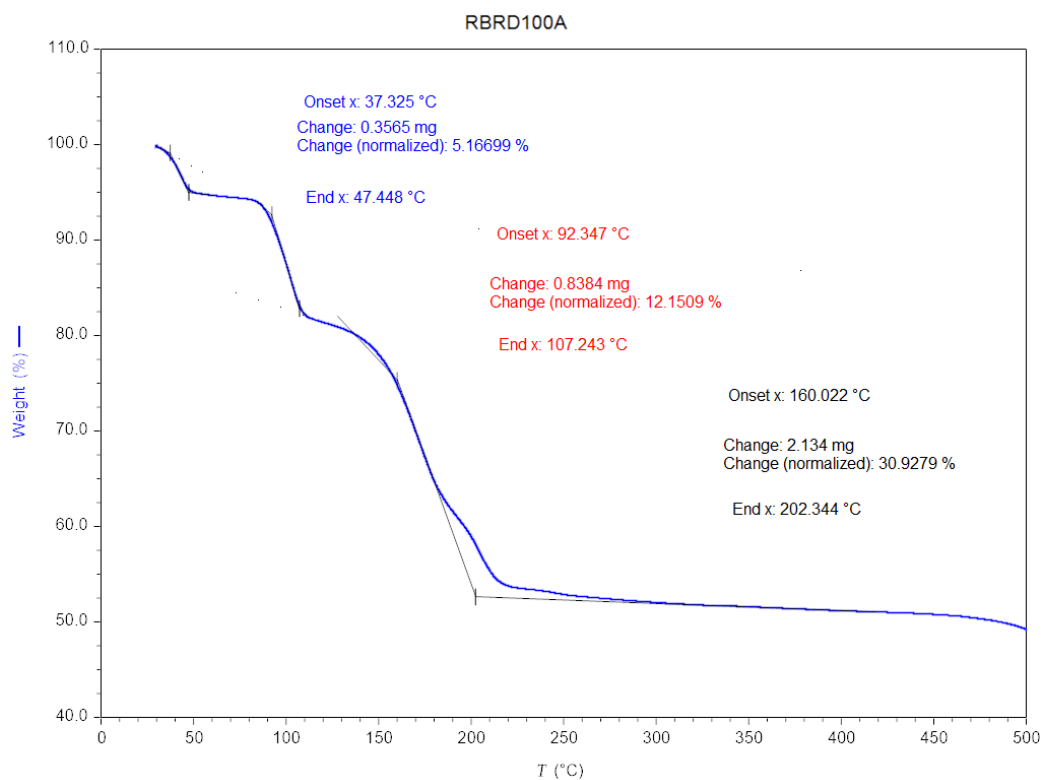


Figura 7. Termograma do sal complexo 1.

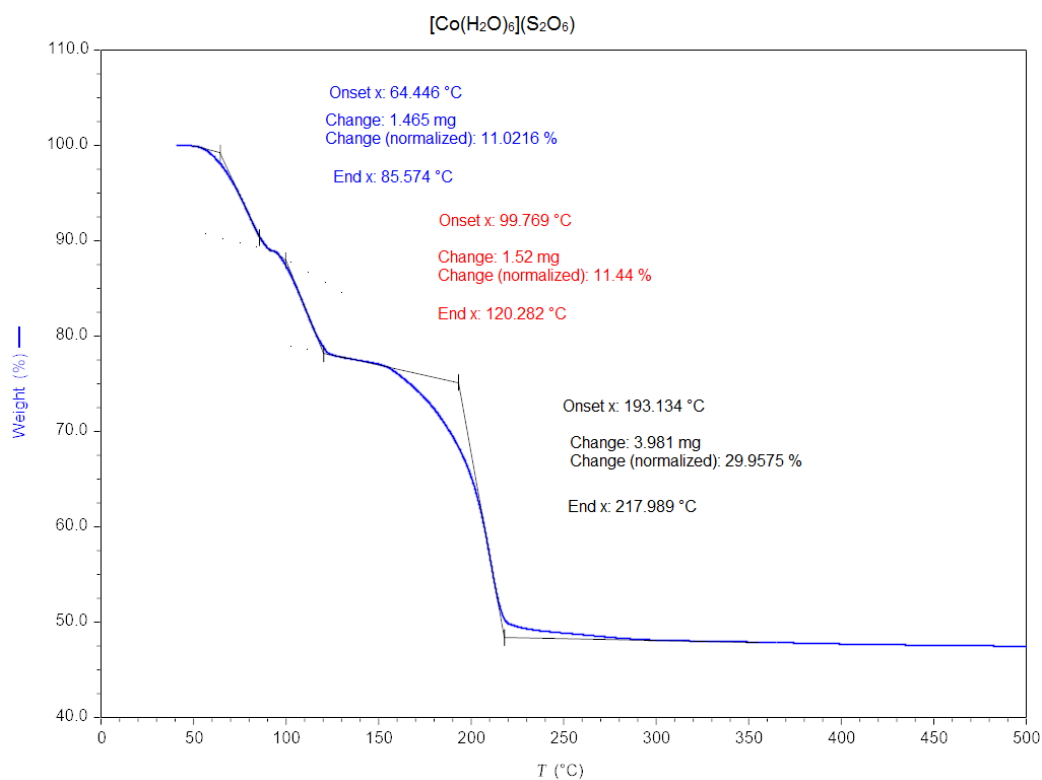


Figura 8. Termograma do sal complexo 2.

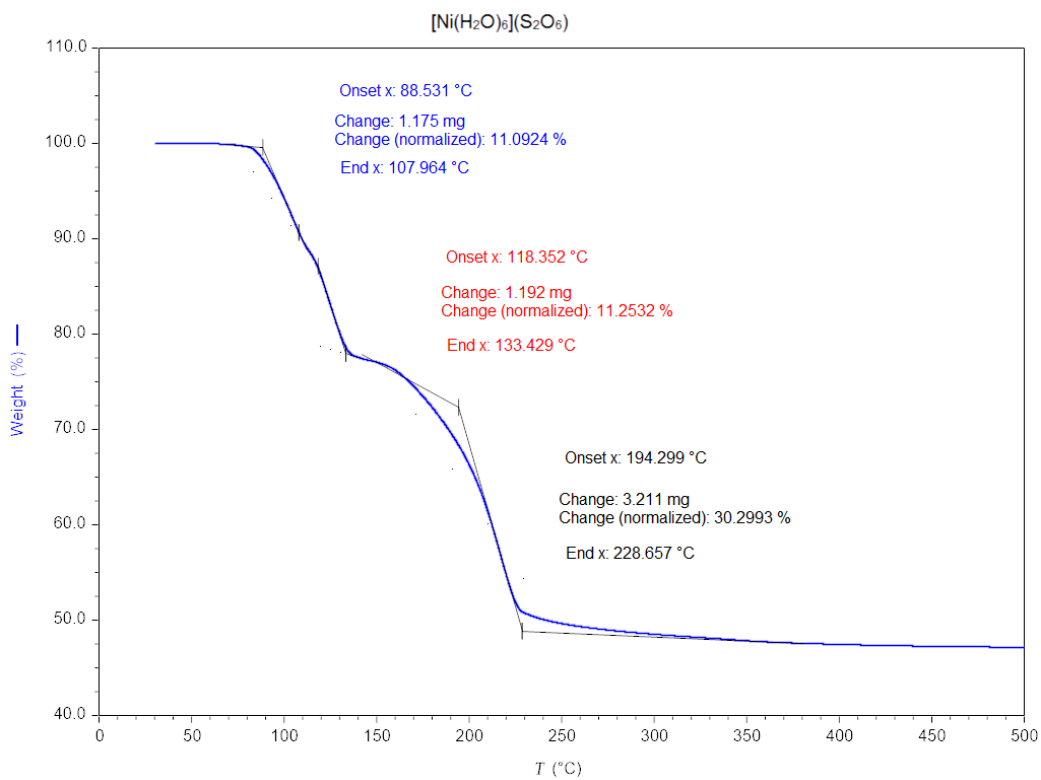


Figura 9. Termograma do sal complexo 3.

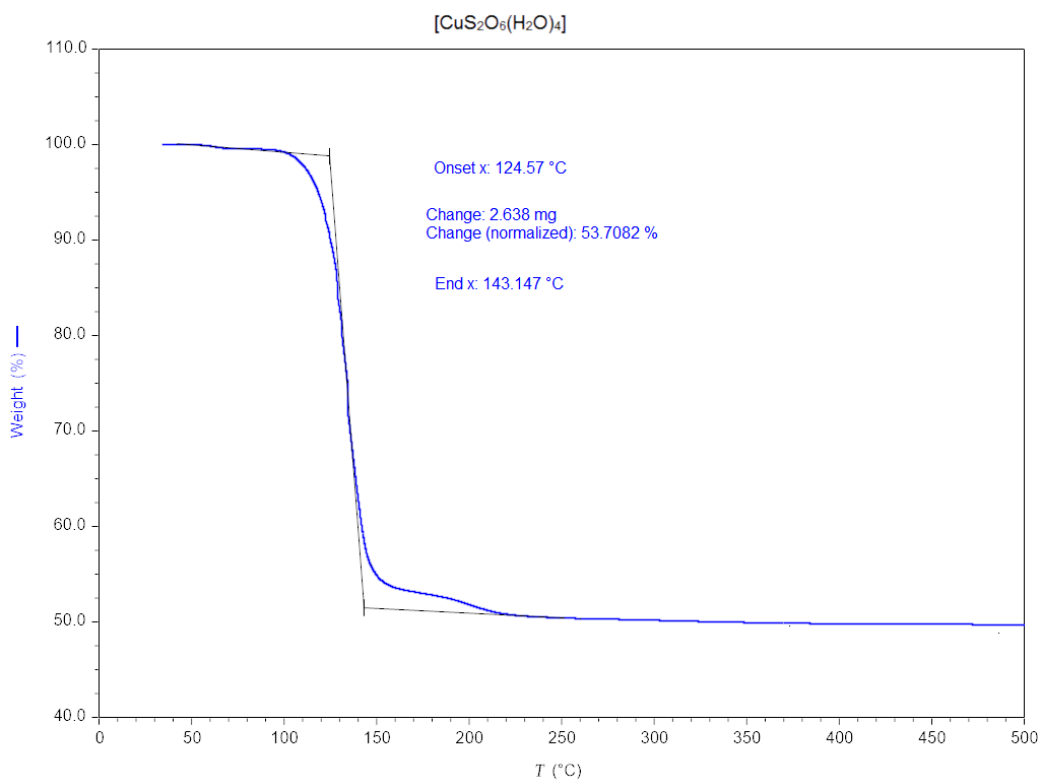


Figura 10. Termograma do polímero de coordenação 4.

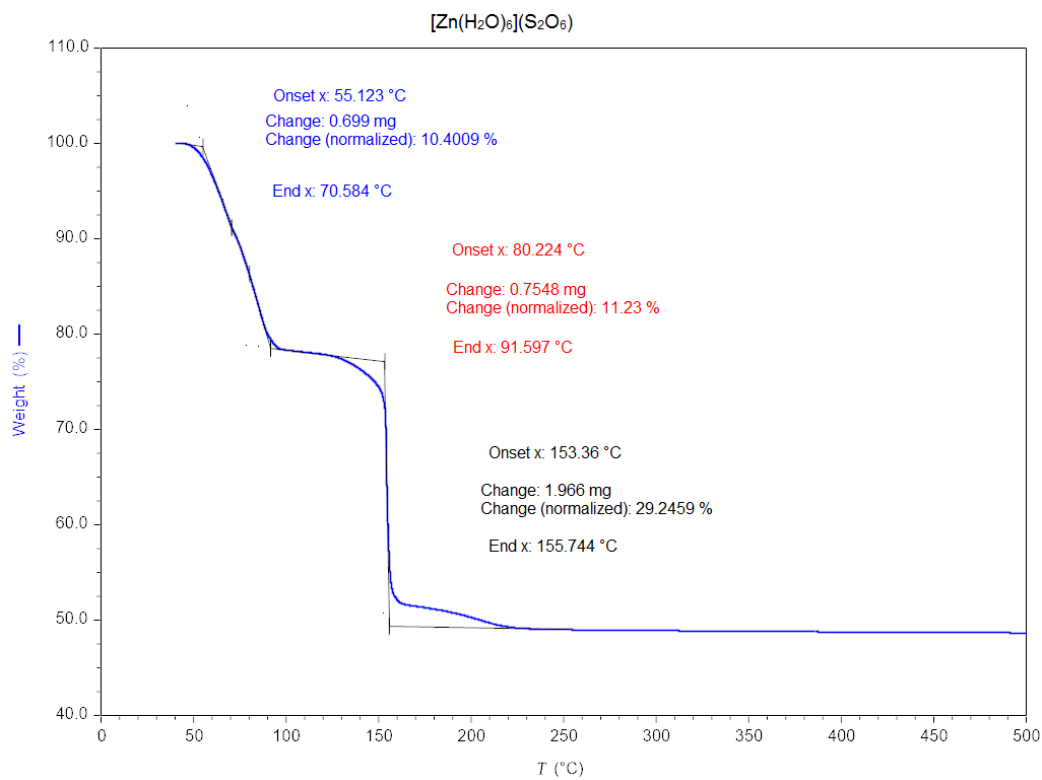


Figura 11. Termograma do sal complexo **5**.

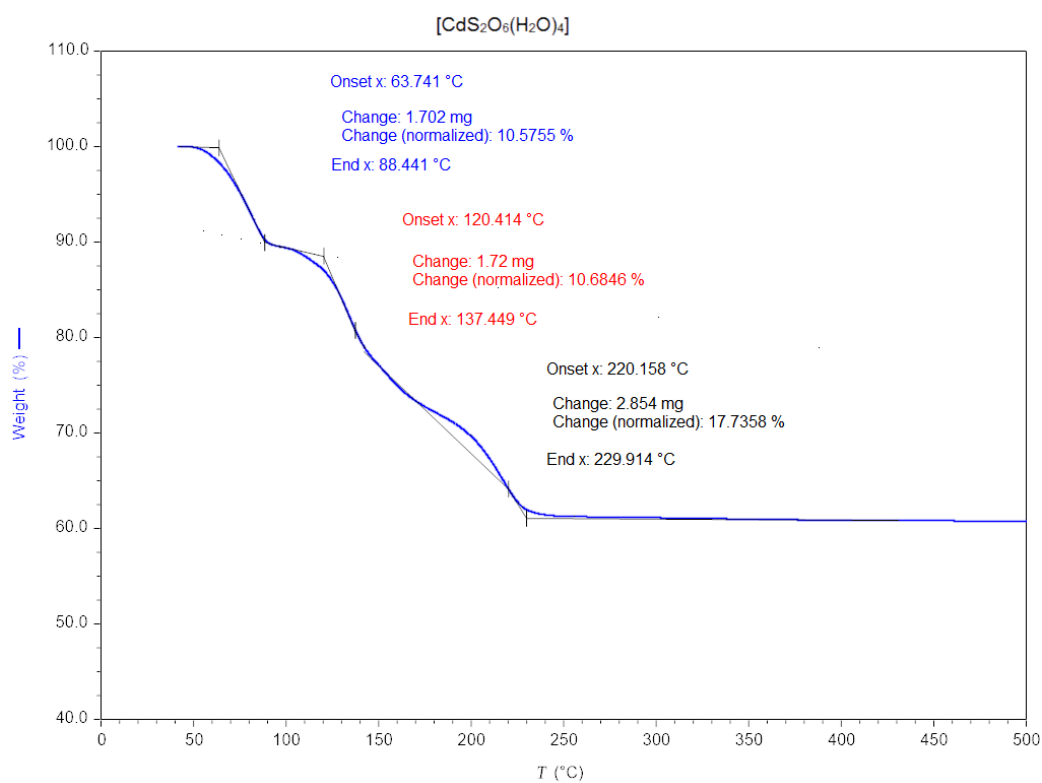


Figura 12. Termograma do polímero de coordenação **6**.

Anexo C. Difractogramas de difração de raios X do pó.

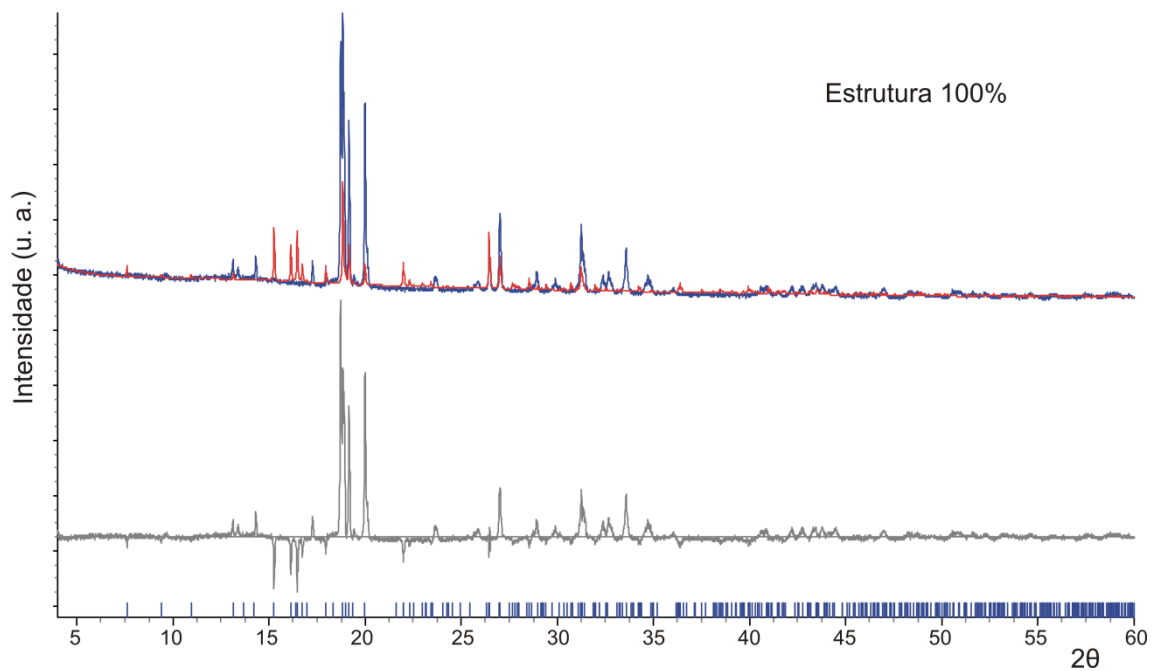


Figura 13. Difractograma de raios X do pó do sal complexo 1.

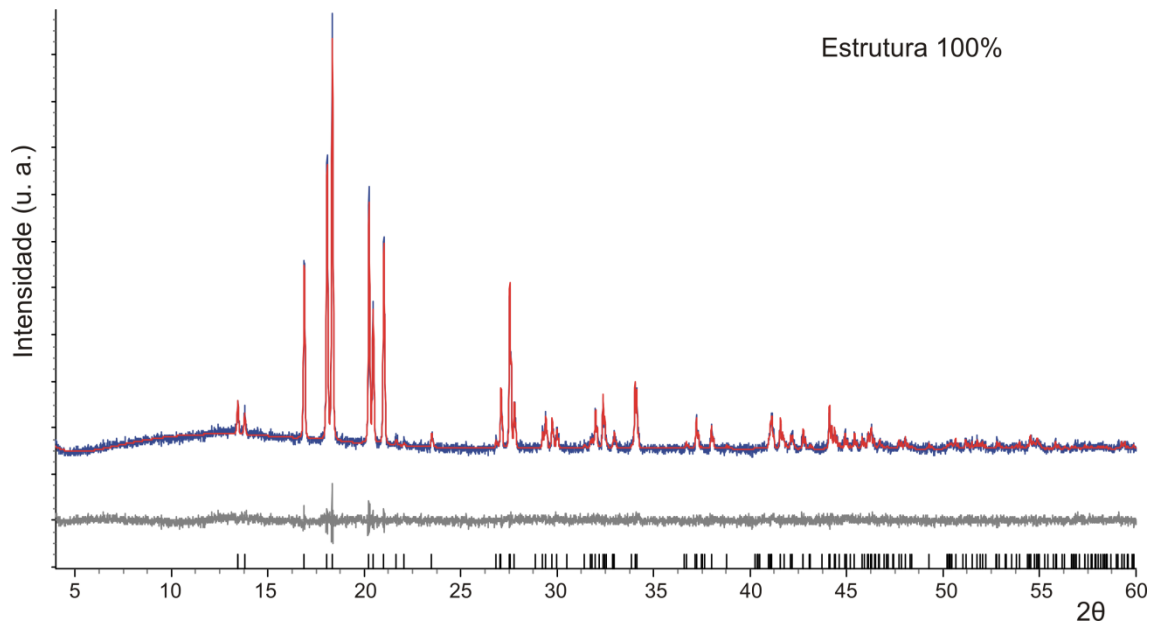


Figura 14. Difractograma de raios X do pó do sal complexo 2.

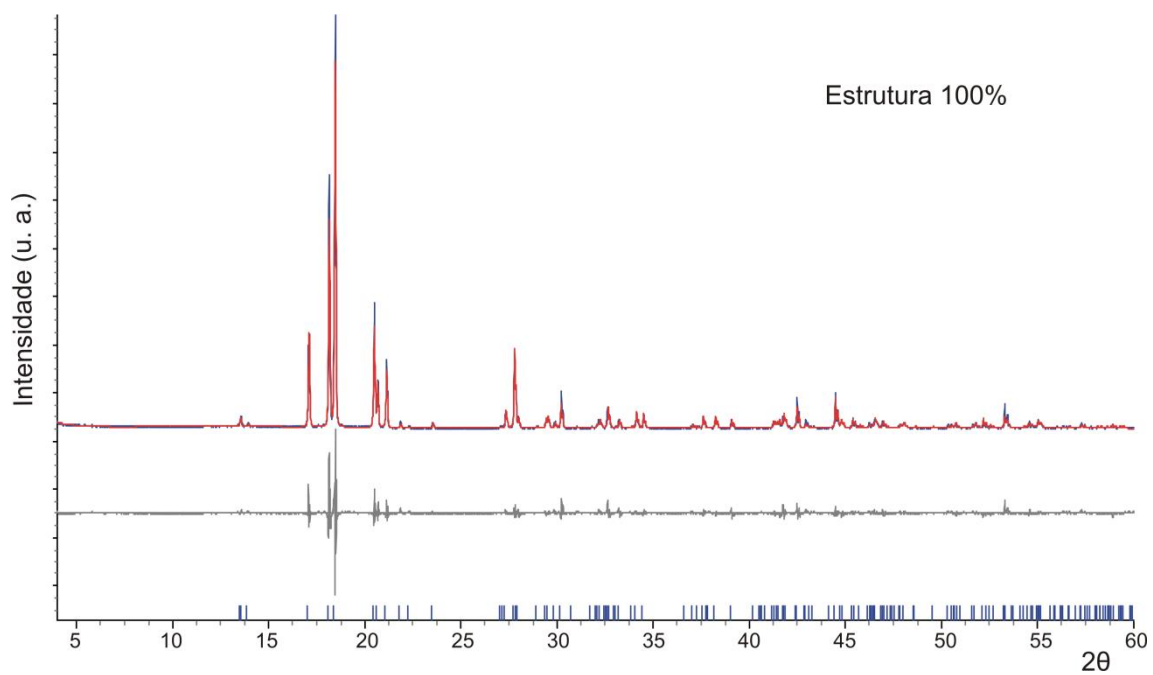


Figura 15. Difratoograma de raios X do pó do sal complexo **3**.

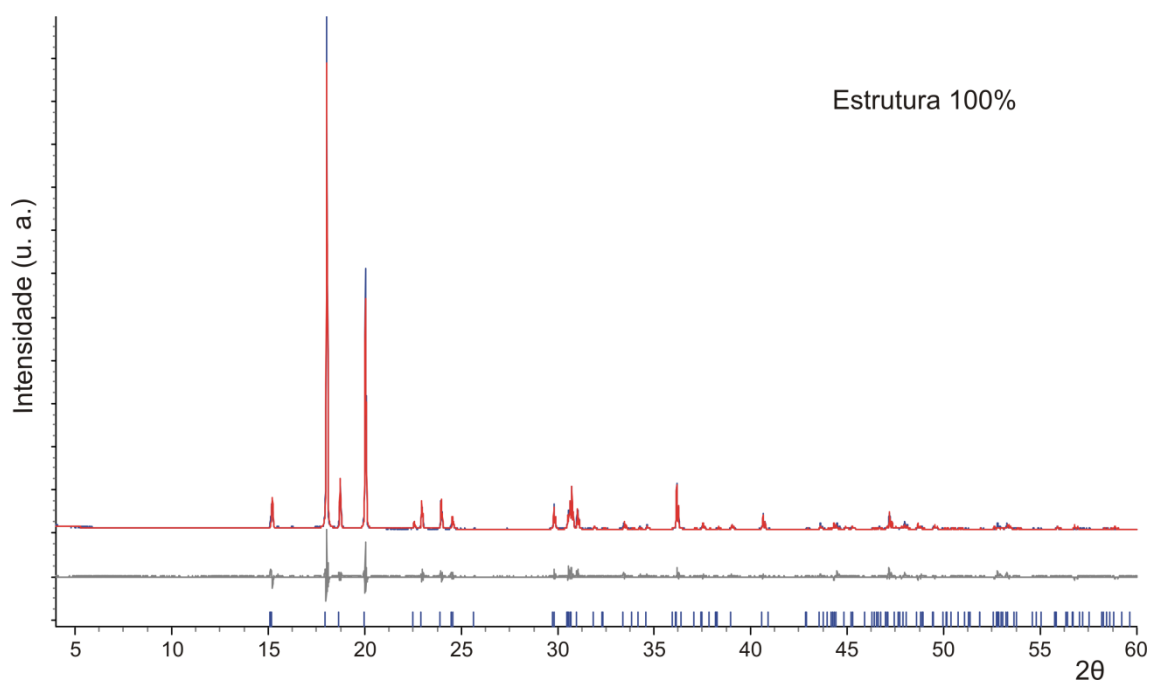


Figura 16. Difratoograma de raios X do pó do polímero de coordenação **4**.

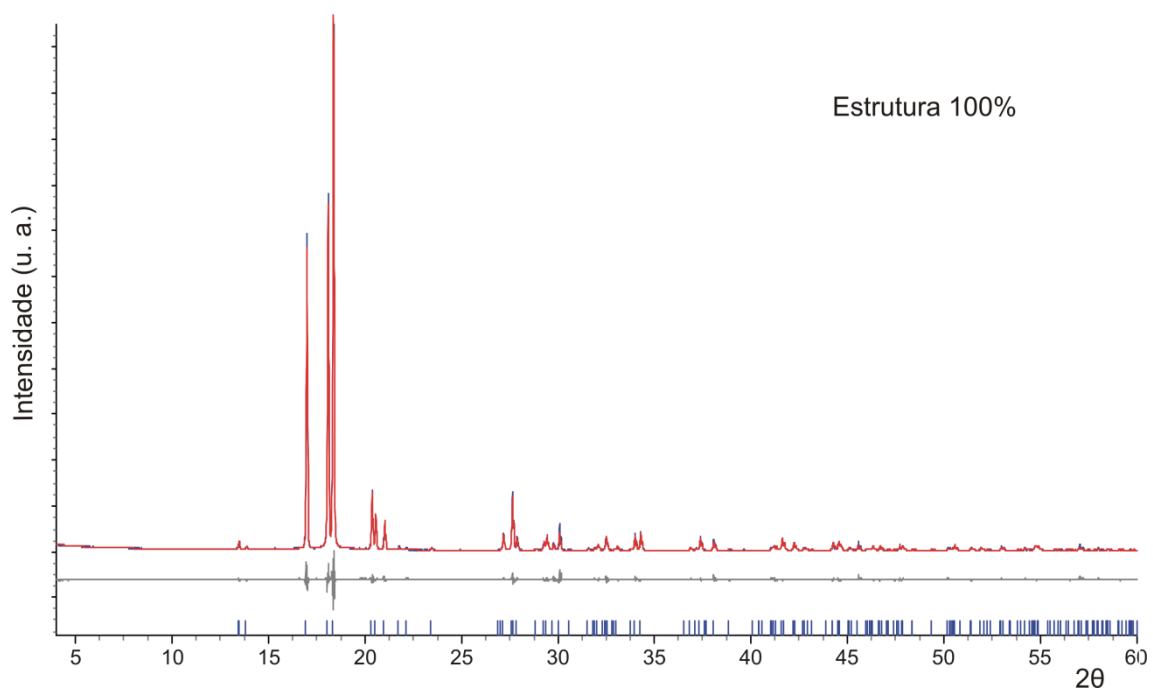


Figura 17. Difratoograma de raios X do pó do sal complexo **5**.

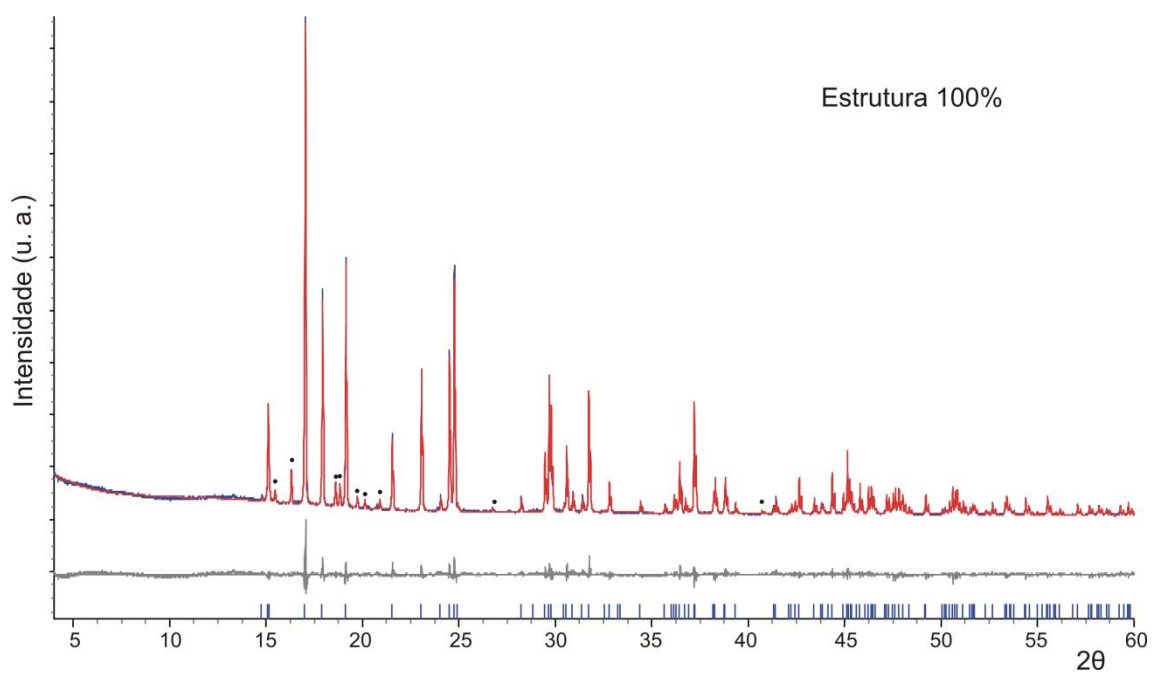


Figura 18. Difratoograma de raios X do pó do polímero de coordenação **6**.

Anexo D. Mapeamento das Superfícies de Hirshfeld e *Fingerprint plots*.

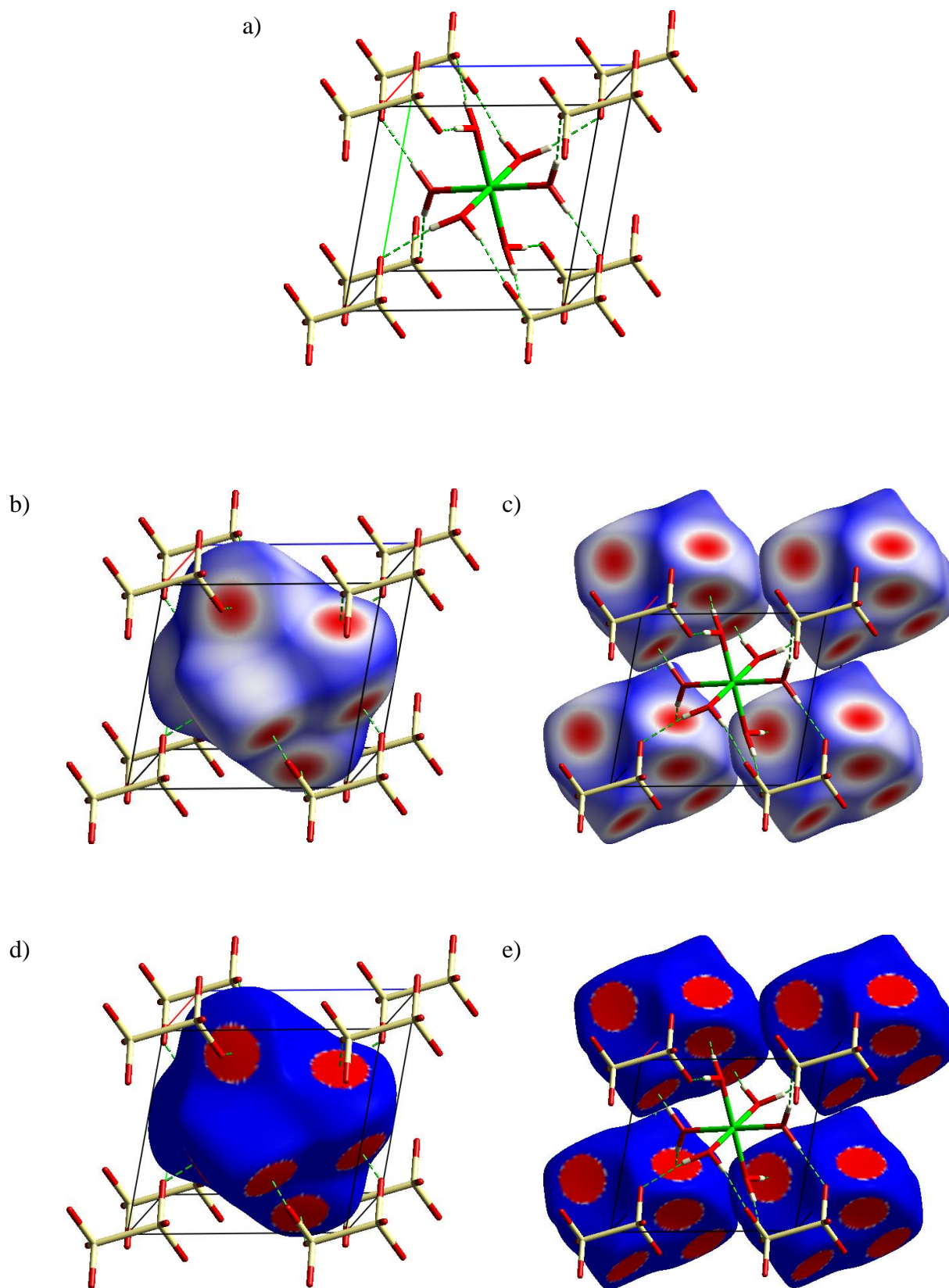


Figura 19. Sal complexo 3. (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d)

potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.

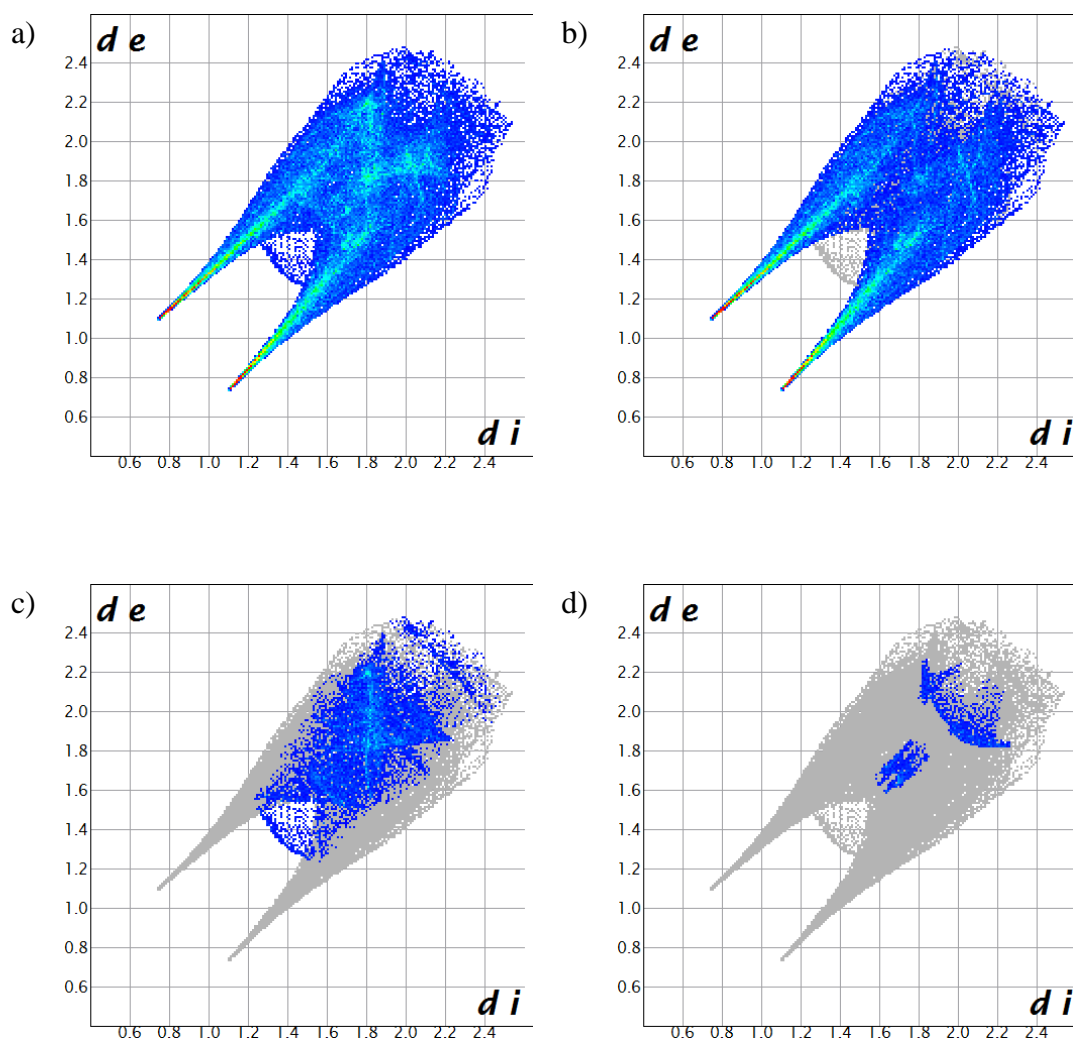


Figura 20. *2D Fingerprint plot* (diagrama de dispersão) do sal complexo **3**. (a) contatos totais; (b) contatos O...H; (c) contatos H...H; (d) contatos O...O.

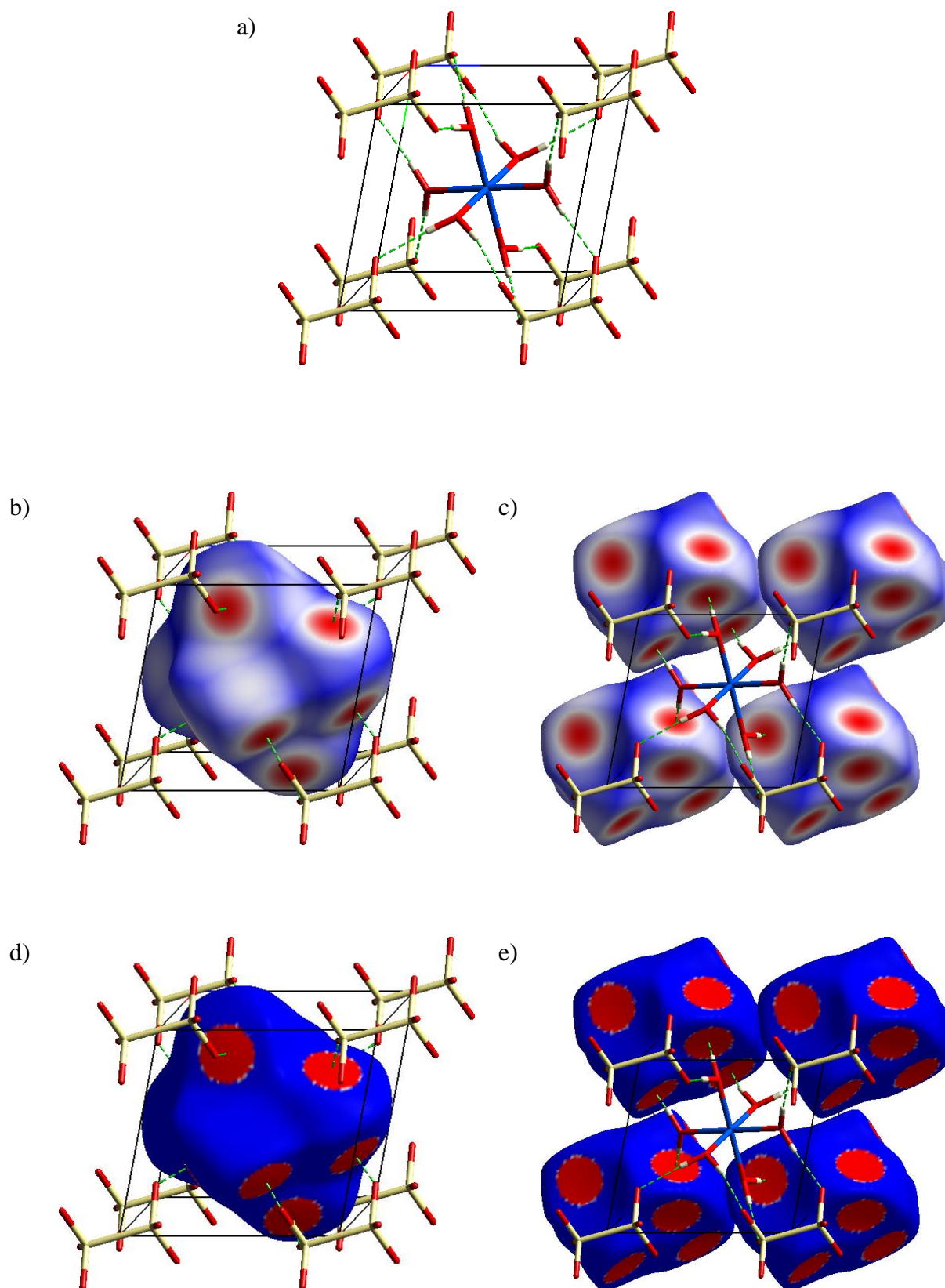


Figura 21. Sal complexo 5. (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld para os ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.

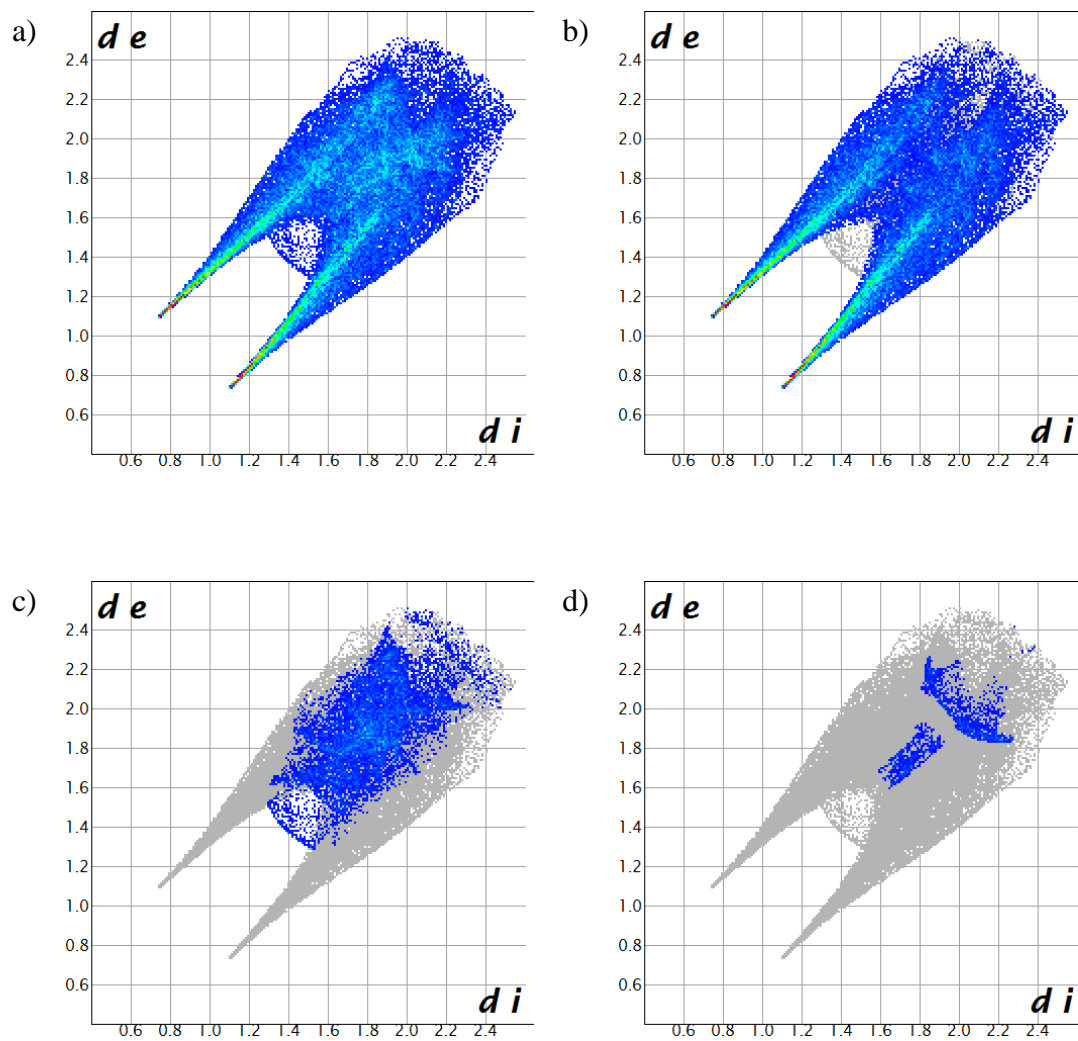


Figura 22. 2D Fingerprint plot (diagrama de dispersão) do sal complexo **5**. (a) contatos totais; (b) contatos O...H; (c) contatos H...H; (d) contatos O...O.

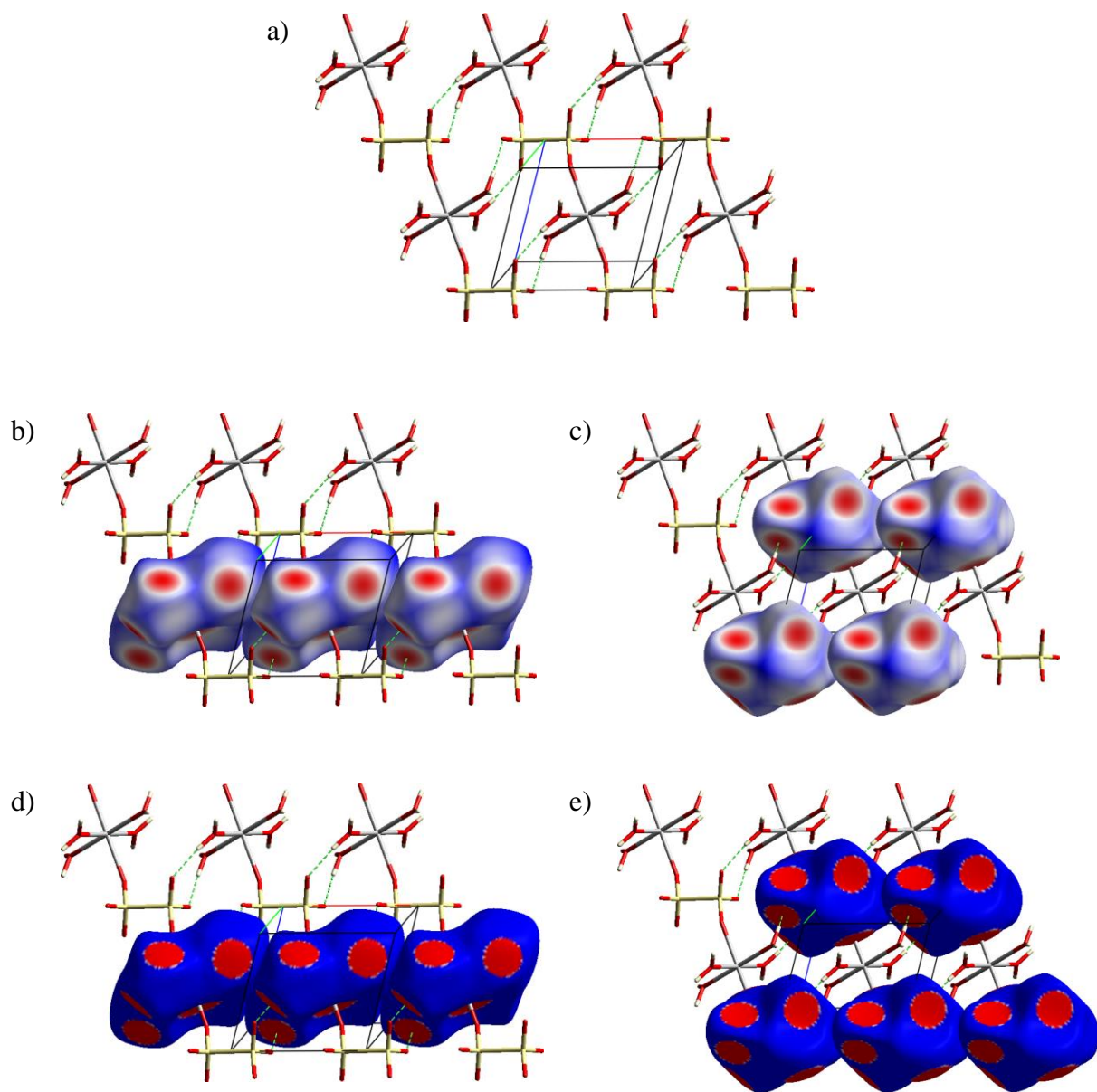


Figura 23. Polímero de coordenação **6**. (a) empacotamento do cristal com modelo de tubos para as ligações; (b) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos cátions; (c) superfície de Hirshfeld mapeada com d_{norm} nos ânions; (d) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld em um dos cátions; (e) potencial eletrostático mapeado na superfície de Hirshfeld em alguns dos ânions. As ligações de hidrogênio estão representadas pelas linhas tracejadas em verde e algumas destas ligações foram omitidas para clareza.

ANEXO E. Histogramas do levantamento de estruturas da literatura.

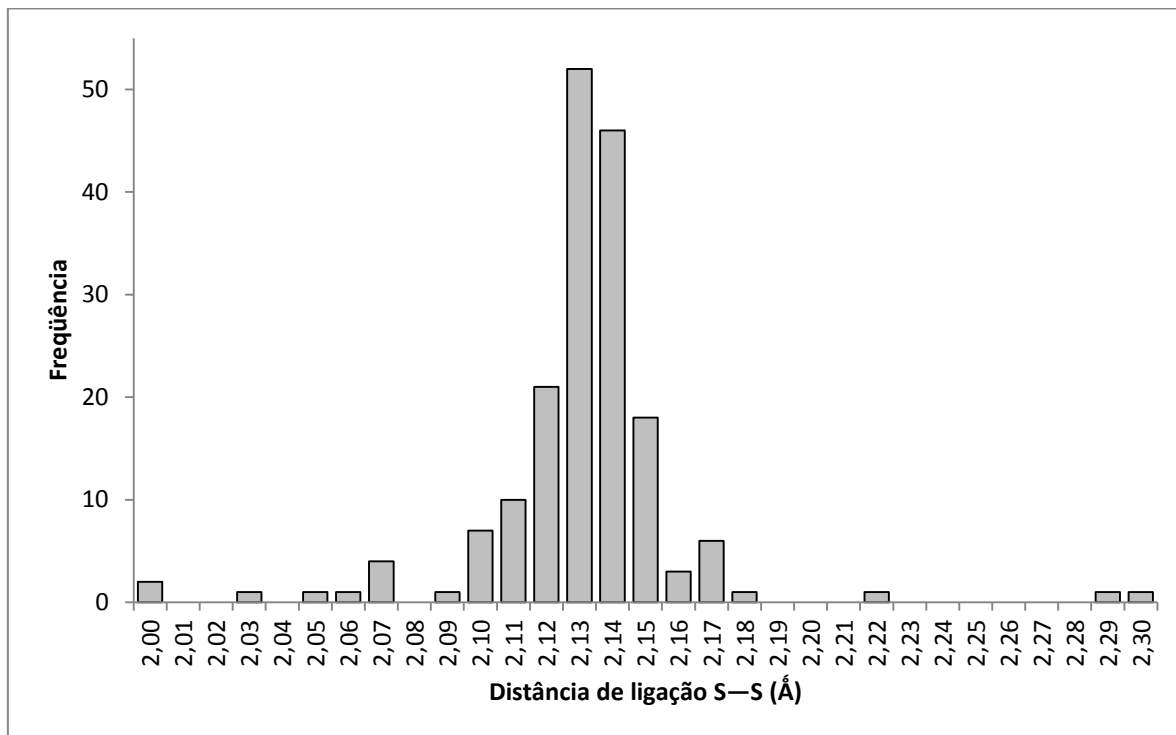


Figura 24. Histograma das distâncias de ligação S--S de estruturas da literatura.

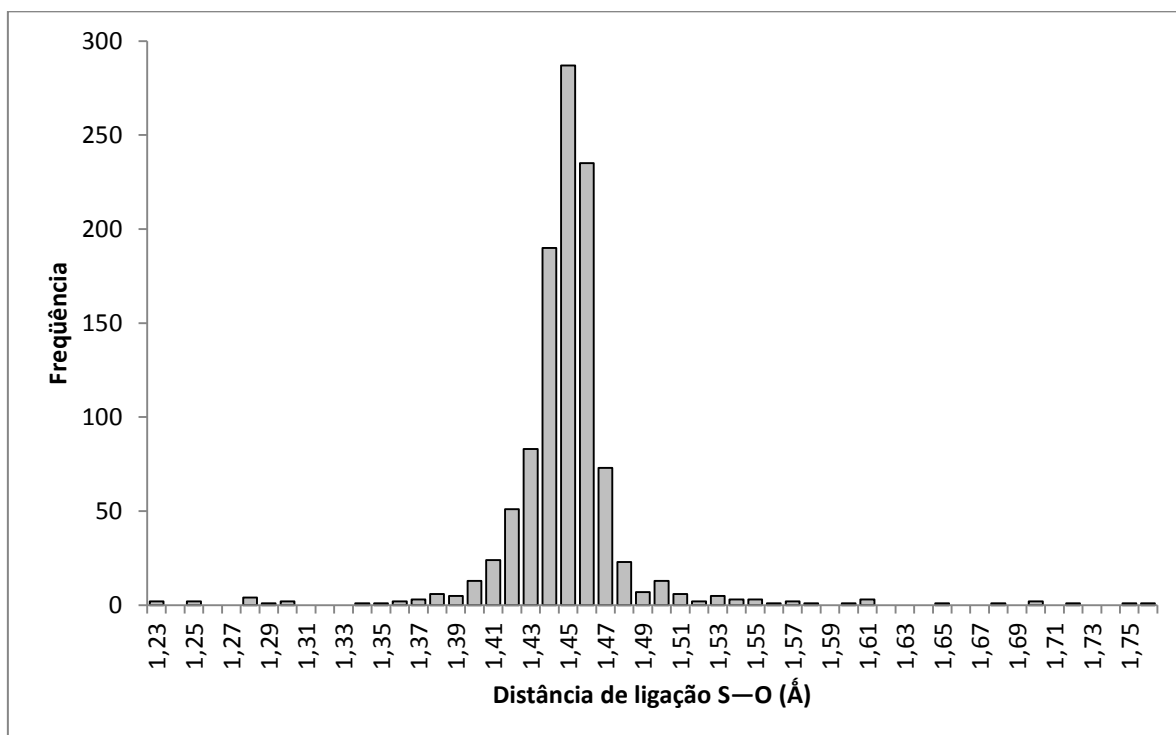


Figura 25. Histograma das distâncias de ligação S--O de estruturas da literatura.

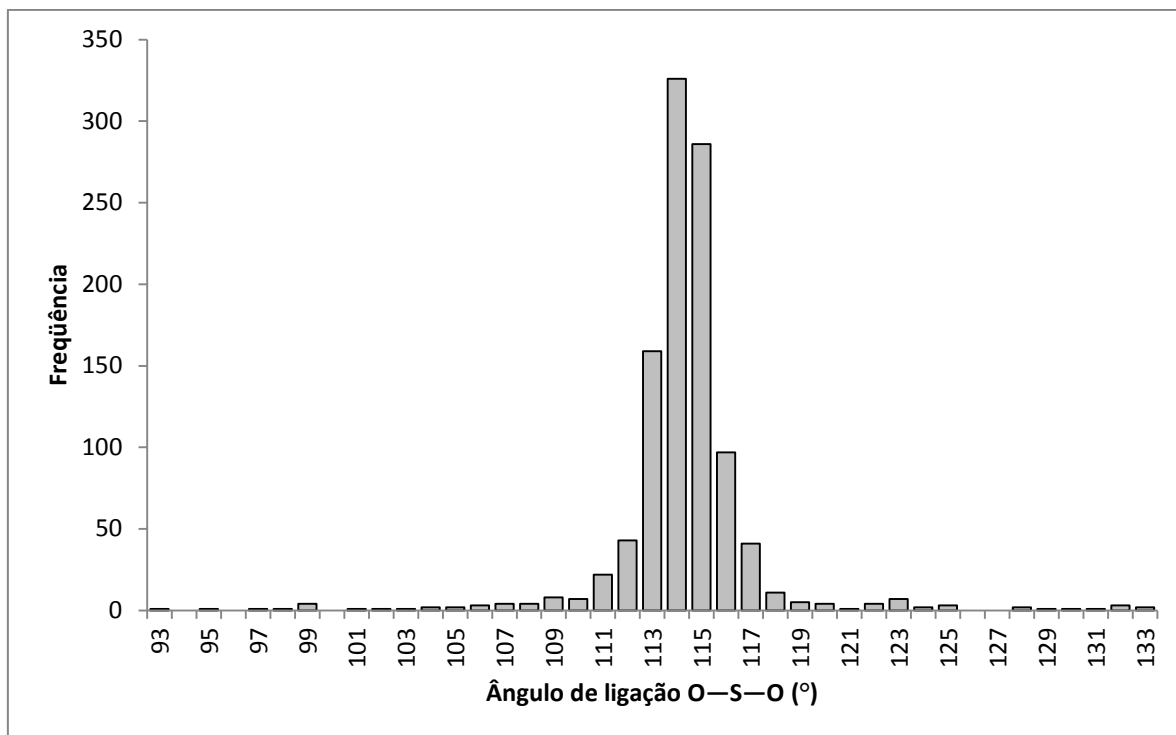


Figura 26. Histograma dos ângulos de ligação O—S—O de estruturas da literatura.

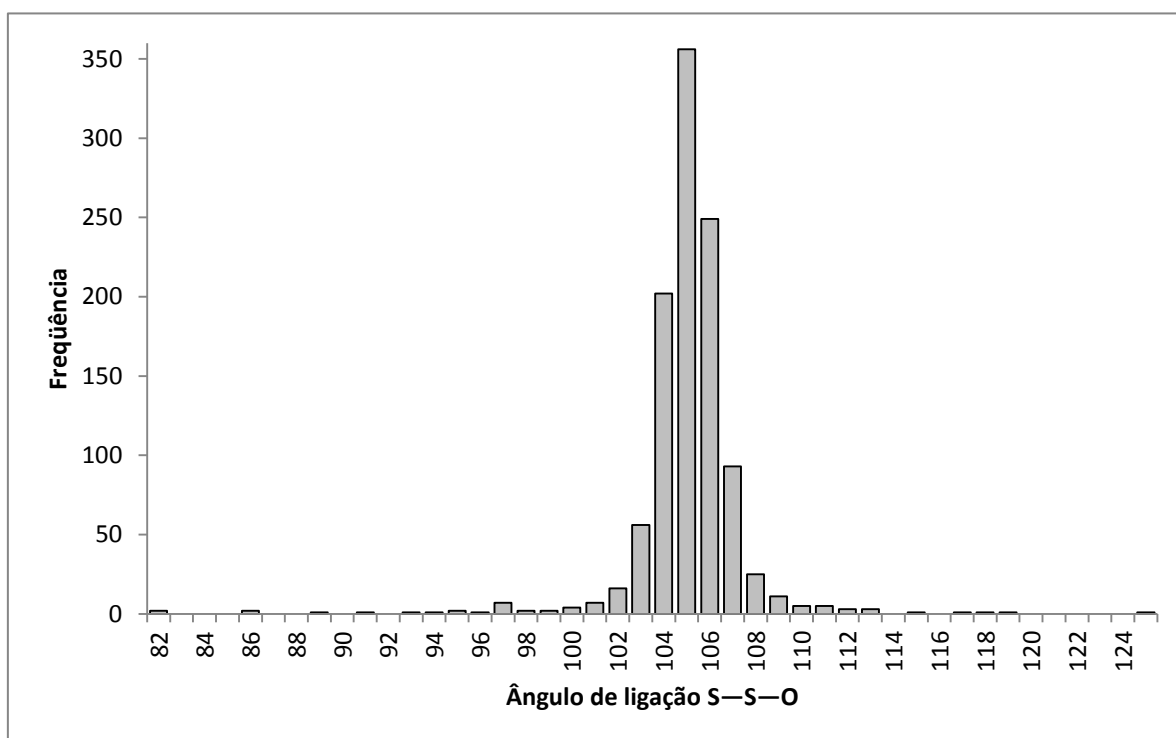


Figura 27. Histograma dos ângulos de ligação S—S—O de estruturas da literatura.

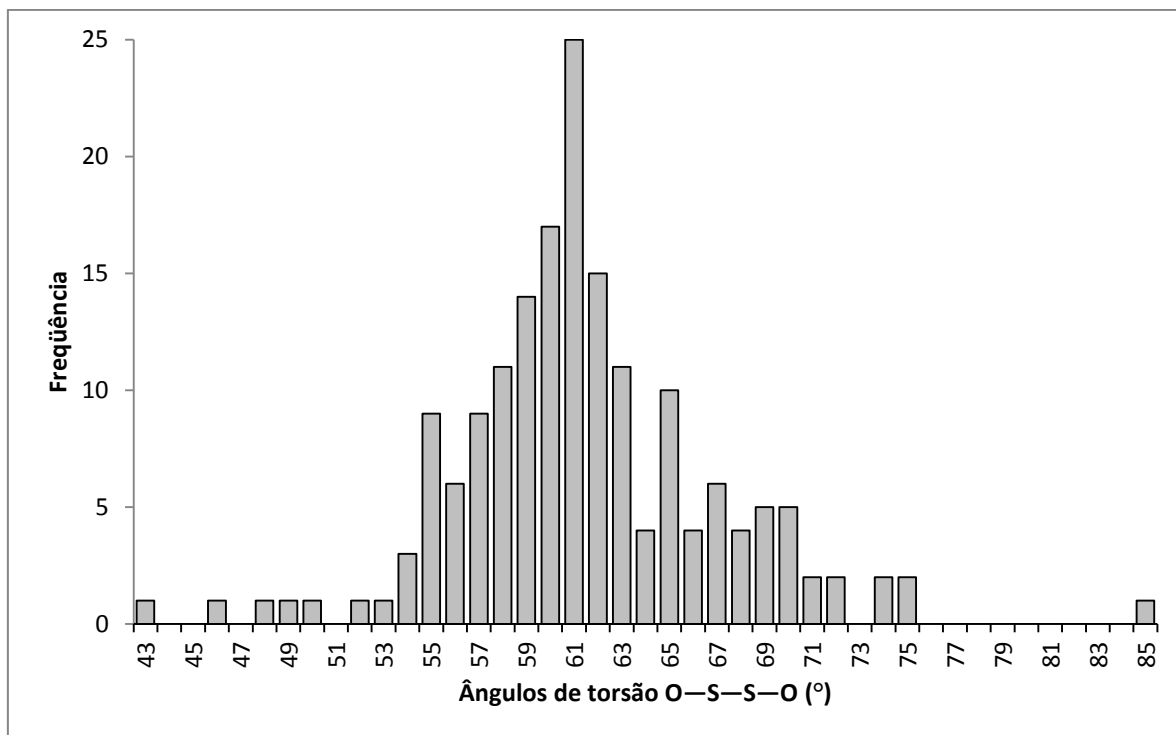


Figura 28. Histograma dos ângulos de torção O—S—S—O de estruturas da literatura.

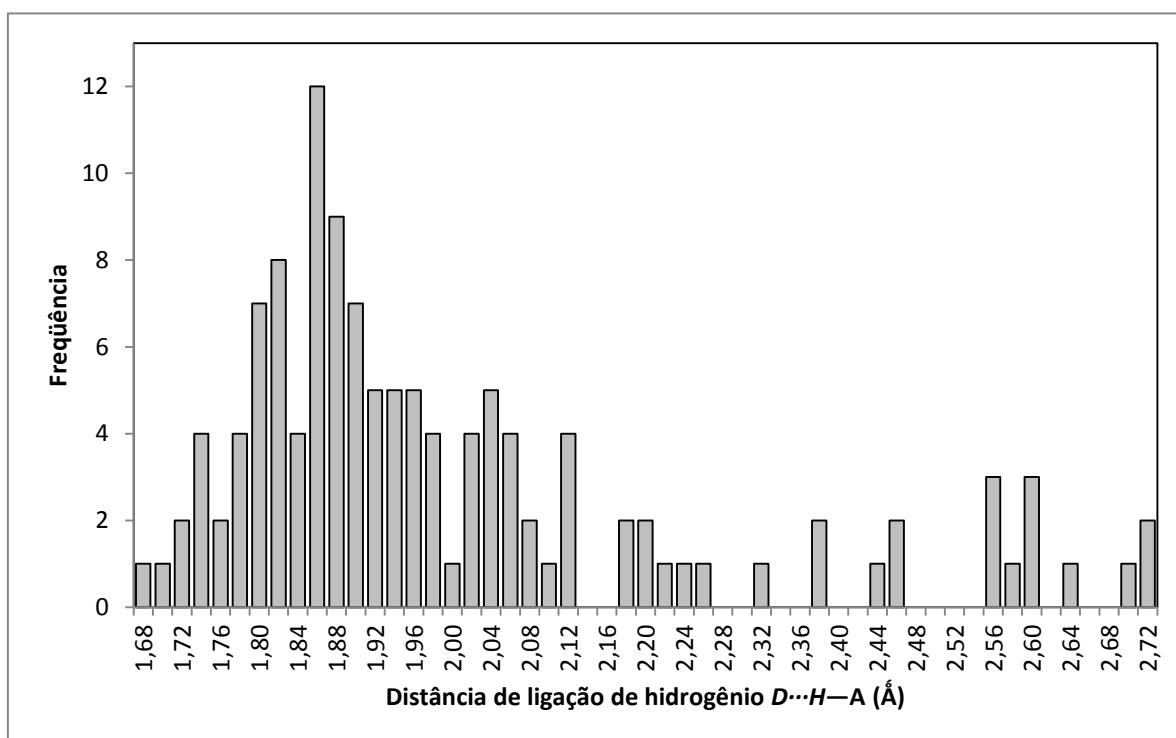


Figura 29. Histograma das distâncias de ligação de hidrogênio D...H—O de estruturas da literatura.

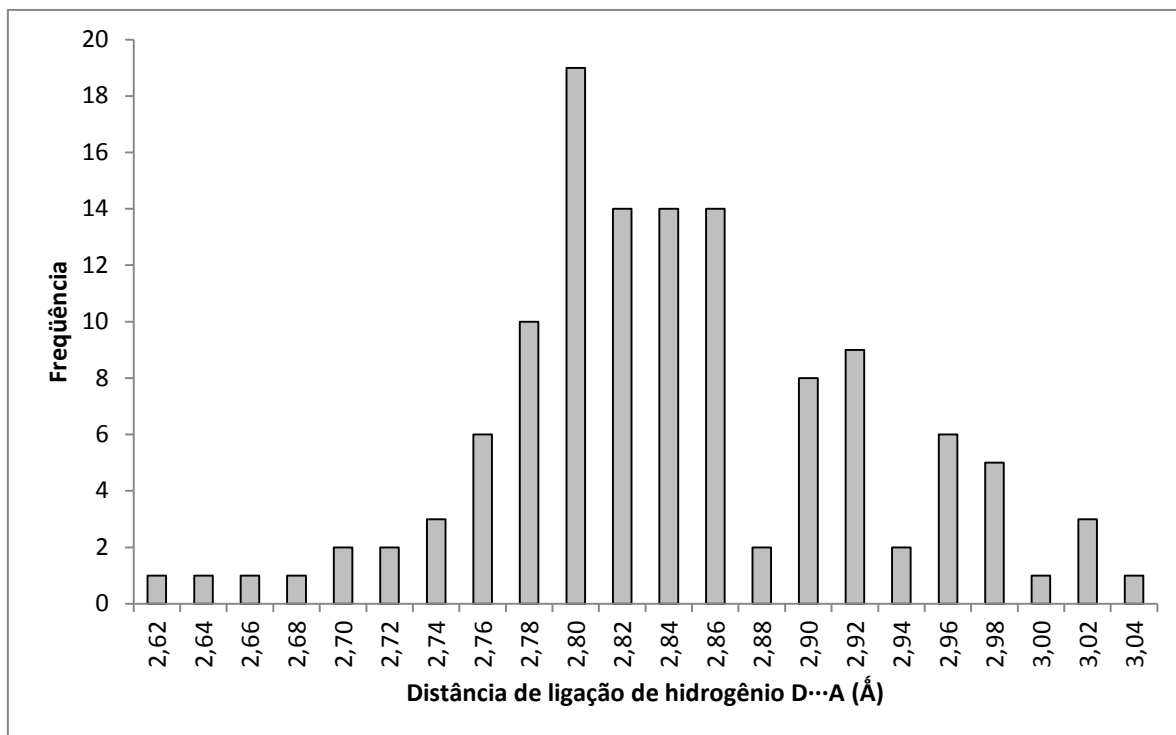


Figura 30. Histograma das distâncias de ligação de hidrogênio D...A de estruturas da literatura.

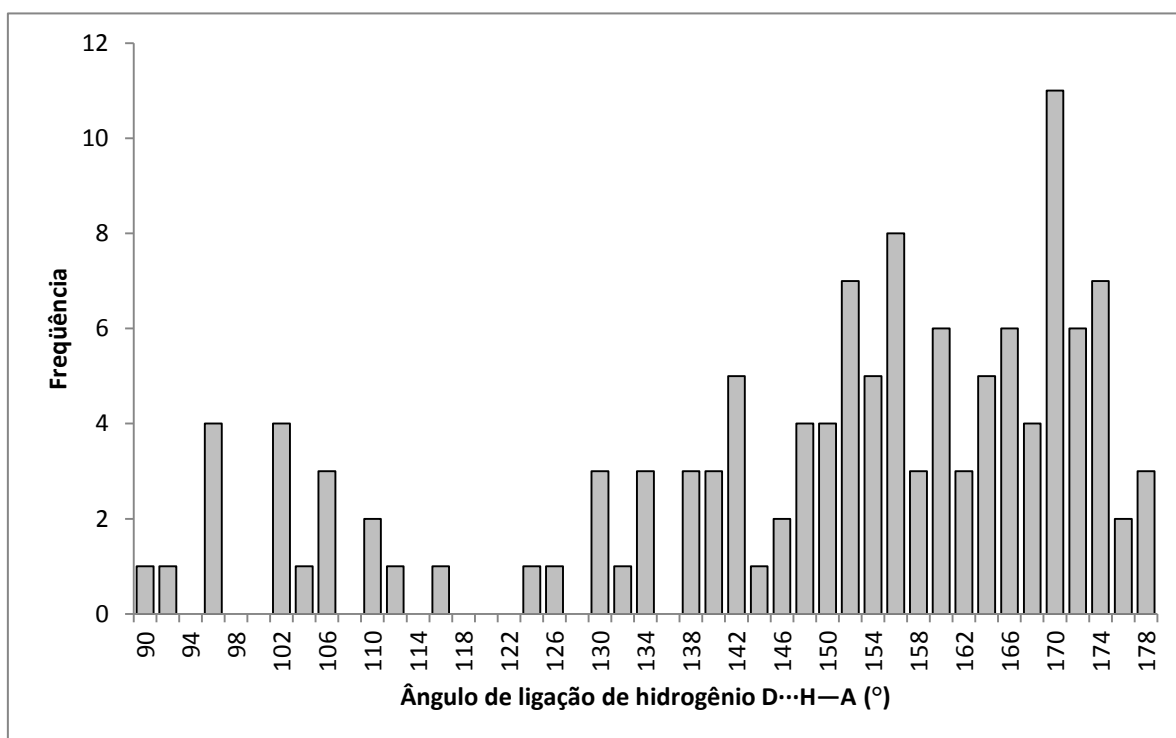


Figura 31. Histograma dos ângulos de ligação de hidrogênio D...H—A de estruturas da literatura.