

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

**NOVOS COMPOSTOS DE ALTA DIMENSIONALIDADE
ENVOLVENDO UM LIGANTE FLEXÍVEL BIS(FOSFINATO)**

TESE DE DOUTORADO

Rubia Mara Siqueira da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

NOVOS COMPOSTOS DE ALTA DIMENSIONALIDADE ENVOLVENDO UM LIGANTE FLEXÍVEL BIS(FOSFINATO)

Por

RUBIA MARA SIQUEIRA DA SILVA

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

SANTA MARIA, RS – BRASIL

Julho de 2010

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

Tese de Doutorado

**NOVOS COMPOSTOS DE ALTA DIMENSIONALIDADE
ENVOLVENDO UM LIGANTE FLEXÍVEL BISFOSFINATO**

elaborada por:
Rubia Mara Siqueira da Silva

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

Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. Cristiano Giacomelli
Departamento de Química – UFSM

Profa. Dra. Fatima Squizani
Departamento de Química – UFSM

Prof. Dr. Fabiano Molinos de Andrade
Departamento de Química – UFG

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

Santa Maria, 19 de julho de 2010

Agradecimentos

- Aos meus pais e minha irmã, pelo amor e confiança;
- A todos os meus colegas e amigos que conheci no laboratório 1441 ao longo destes anos; Juliana, Tatiane, Vanessa, Lucielle, Jeverton, Augusto, Juliano em especial a Andréa, Márcia, Tiago e Vânia, turminha divertida, amigos do peito! Vocês não sabem o quanto foram (e são!) importantes para mim;
- Ao amigo Rodrigo, pelo carinho, amizade e grande exemplo de competência. Orgulho-me muito de ser tua amiga. Obrigada por tudo;
- A amiga Aline, companheira de todas as horas e amiga para toda a vida;
- Ao Professor Robert Burrow pela orientação e ajuda deste trabalho;
- Aos Professores Membros da Banca Examinadora: Adailton Bortoluzzi, Cristiano Giacomelli, Ernesto Lang, Fabiano Andrade e Fátima Squizani pelas valiosas sugestões e contribuições a este trabalho;
- Aos demais professores do departamento: Clóvis Peppe, Manfredo Hörner e Herton Fenner, pelos conhecimentos transmitidos;
- Aos colegas do grupo LMI: Bárbara, Melina, Lenice, Liérson, Rafael Stieler, Rafael Chagas e Sailer;
- Aos meus amigos de Pelotas e de Santa Maria, em especial ao amigo Willian pela amizade e apoio;
- A minha amiga Fernanda pela agradável convivência, paciência e pela amizade em todos os momentos;
- Aos colegas do grupo Nítrico “vizinhos de laboratório” pelas conversas e chimarrões: Aline Locatelli, Estela, Fernandinha, Mariana, Renato e Vinícius.
- Aos alunos do Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM) da UFSM pelo auxílio na operação do difratômetro de raios-X em pó;
- As funcionárias e amigas, Maria de Fátima e Rosângela do Departamento de Química e aos funcionários, Ademir e Valéria, da Secretaria da Pós-Graduação da Química.
- Aos órgãos financiadores: CAPES e CNPq.

RESUMO

Título: Novos Compostos de Alta Dimensionalidade envolvendo um Ligante Flexível Bisfosfinato.

Autor: Rubia Mara Siqueira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Compostos envolvendo ligantes fosfinatos formam fortes interações metal-oxigênio devido à polaridade da ligação P-O; logo, estes ligantes tornam-se ideais na formação de cadeias poliméricas no estado sólido com um grande número de centros metálicos. Este fato levou a investigação da síntese e caracterização de um novo ligante do tipo bisfosfinato ($O_2PCH_2(C_6H_4)CH_2PO_2$), PMPP²⁻, no intuito de aumentar a dimensionalidade de polímeros metálicos, bem como compreender as interações entre os centros metálicos e este ligante flexível.

Neste trabalho, foram caracterizadas as estruturas cristalinas de dez novos compostos com alta dimensionalidade; sendo eles: o pró-ligante ácido 1,4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato), simplificado por H_2PMPP **1**, o qual apresenta estrutura bidimensional formada por fortes ligações de hidrogênio. O sal de amônio deste pró-ligante $(NH_4)_2PMPP$ **2**, apresentando uma estrutura tridimensional, também formada por ligações de hidrogênio. E a partir da solução aquosa do composto **2** com os respectivos acetatos, nitratos ou cloretos metálicos, foram sintetizados quatro novos polímeros de coordenação, e três sais complexos supramoleculares. O composto de coordenação *tecto*-poli- $[Ag_2(\mu_8-PMPP)]$ **3**, apresenta uma estrutura tridimensional e foi considerado isoestrutural ao composto **2**. Ainda deve-se destacar que, devido à alta estabilidade do pró-ligante **1** foi possível a utilização de síntese hidrotermal, para a formação do *phyllo*-poli- $[Mn_2(\mu_4-PMPP)(\mu_2-H_2PMPP)]$ **4**, o qual apresenta uma estrutura polimérica bidimensional. A série de compostos de coordenação envolvendo metais alcalinos terrosos, *phyllo*-poli- $[Ba(H_2O)_3]_2(\mu-H_2O)_2(\mu_4-PMPP)(PMPP)$ **5**, e os isoestruturais, *phyllo*-poli- $[Sr_2(H_2O)_{4,25}(\mu-H_2O)(\mu_4-PMPP)(\mu_3-PMPP)] \cdot 3H_2O$ **6** e *phyllo*-poli- $[Ca_2(H_2O)_{3,65}(\mu-H_2O)(\mu_4-PMPP)(\mu_3-PMPP)] \cdot 3H_2O$ **7**, formam uma estrutura polimérica bidimensional e através de ligações de hidrogênio ocorre a formação de uma estrutura em três

dimensões. Os sais complexos derivados do Co^{2+} , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{PMPP})$, **9**, e $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PMPP})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **10**·2H₂O, foram obtidos a partir da dissolução de $[\text{CoPMPP}]$ **8**, em uma solução de água/piridina e água fria, respectivamente. O composto $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PMPP})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **11**, foi considerado isoestrutural ao composto **10**·2H₂O. Os sais complexos formam espécies supramoleculares que apresentam ligações de hidrogênio.

Finalmente, foi desenvolvido um estudo relacionando este novo ligante bis(fosfinato) com propriedades de “Dinamismo Estrutural”, considerada atualmente, uma área muito promissora de pesquisa em química. Sendo assim, foi feita uma desidratação dos compostos **5**, **6**, **7**, **10**·2H₂O e **11**, que foram convertidos aos seus respectivos desidratados **5D**, **6D**, **7D**, **8** e **11D**, e posteriormente submetidos a um ambiente úmido, para possíveis reidratações. Ficou constatado que os compostos **5D**, **8** e **11D** voltam aos seus originais hidratados. Entretanto, para os compostos **6D**, **7D**, não ocorreu a volta aos compostos originais hidratados. A investigação do processo de hidratação/reidratação foi feito, utilizando as técnicas de difração de raios-X em policristais, análise termogravimétrica e espectroscopia do infravermelho.

ABSTRACT

Title: New Compounds with High Dimensionality Containing the Flexible Ligand Bis(phosphinate).

Author: Rubia Mara Siqueira da Silva

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Compounds involving phosphinates ligands possess the ability to form strong metal-oxygen bonds in the solid state by virtue of the very electronegative O atoms bound to an electropositive P atom. This fact was the inspiration to the search of the synthesis and characterization of a new type of ligand bisphosphinate ($\text{O}_2\text{PCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{PO}_2$), PMPP^{2-} , in intention to increase the dimensionality of metallic polymers, as well to understand the interactions between metal centers with this flexible ligand.

In this work ten new compounds with high dimensionality were synthesized and characterized. The ligand 1,4-phenylenebis(methylene) bis(phenylphosphinate), abbreviated to H_2PMPP **1**, was synthesized. In its crystal structure, molecules are linked by intermolecular hydrogen bonds to form a two-dimensional layered supramolecular structure. The crystal structure of the ammonium salt of this ligand $(\text{NH}_4)_2\text{PMPP}$ **2**, formed a three dimensional structure by hydrogen bonding interactions. From aqueous solutions of compound **2** with corresponding metal acetates, nitrates or chlorides, five new coordination polymers and three ionic supramolecular compounds were synthesized. The coordination compound *tecto*-poly- $[\text{Ag}_2(\mu_8\text{-PMPP})]$ **3** had a three-dimensional structure and was considered isostructural to compound **2**. The hydrothermal reaction of H_2PMPP with $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ produced the two-dimensional (2D) coordination polymer *phyllo*-poly- $[\text{Mn}_2(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_2\text{-H}_2\text{PMPP})]$ **4**. The series of coordination compounds involving alkaline earth metals, *phyllo*-poly- $[(\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3)_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_4\text{-PMPP})](\text{PMPP})]$ **5** and the isostructural, *phyllo*-poly $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.25}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_3\text{-PMPP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **6** and *phyllo*-poly $[\text{Ca}_2(\text{H}_2\text{O})_{3.65}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_3\text{-PMPP})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **7**. In **5**, **6** and **7**, complex nets of hydrogen bonds between the coordinated water molecules and the PMPP^{2-} ligands link the 2D layers into the three-dimensional framework structures. The ionic compounds derived from Co^{2+} , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2](\text{PMPP})$, **9**, and

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PMPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **10**·2H₂O were obtained from the dissolution of $[\text{Co}(\text{PMPP})]$ **8**, in a solution of water/pyridine and cold water, respectively. The compound $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PMPP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **11** is isostructural with the structure of the compound **10**·2H₂O. The ionic compounds form supramolecular species formed by hydrogen bonds.

The reversible structural rearrangement of **5**, **6**, **7**, **10**·2H₂O and **11** frameworks was studied. This new flexible ligand bis(phosphinates) can lead to the formation of flexible and dynamic frameworks. This so called “structural dynamism” and at present is regarded as the basis of a new class of practical materials. Compounds **5**, **6**, **7**, **10**·2H₂O and **11** were dehydrated leading to **5D**, **6D**, **7D**, **11D** and **8**; rehydration converted them to their original species. However, for compounds **6D**, **7D**, this behavior is not verified. The investigation of the mechanism of hydration/rehydration was done using X-ray powder diffraction techniques, thermoanalytical methods and infrared spectroscopy.

Sumário

Agradecimentos	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT	7
Sumário.....	9
Lista de Figuras.....	14
Lista de Tabelas	20
Lista de Esquemas.....	23
Lista de Siglas e Abreviaturas	24
1. Introdução	26
1.1 Objetivos.....	28
2. Revisão Bibliográfica	29
2.1. Química Supramolecular	29
2.2. Ligações de Hidrogênio	30
2.2.1. Codificação de redes estabilizadas por ligações de hidrogênio	31
2.3. Transformações estruturais supramoleculares no estado sólido envolvendo polímeros de coordenação.	32
2.4. Uso de grupos aniônicos bifuncionais flexíveis para a construção de compostos com alta dimensionalidade.	34
2.4.1. Ligante bis(carboxilato): [Hexaaquobis(fenantrolina)dimanganês(II)(μ_2 -fenileno-1,4-diacetato)](fenileno-1,4-diacetato) monohidratado.	35
2.4.2. Compostos que apresentam conversão dinâmica de estado cristalino para estado cristalino.	36
2.4.2.1. Ligante bis(fosfonato): <i>tecto</i> -poli-[diaquadicobalto(II)(μ_8 -pxilenodifosfonato)]	37
2.4.2.3. Ligante bis(fosfinato): <i>phyllo</i> -poli-[diaquacobre(II)(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]- $\{\mu$ -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- $\kappa^2 O, O'$ \}] dihidratado ...	42
2.5. Fosfinatos de Metais Alcalinos Terrosos na Formação de Compostos Bidimensionais e Unidimensionais.	44

2.6. Topologia de redes cristalinas	48
3. Materiais e Métodos	50
3.1. Espectroscopia de infravermelho.....	50
3.2. Análise termogravimétrica	50
3.3. Análise elementar	50
3.4. Solventes e reagentes	50
3.5. Espectroscopia Eletrônica UV-vis.....	51
3.6. Difração de raios-X em policristais	51
3.7. Difração de raios-X em monocristal.....	51
3.8. Procedimentos experimentais.....	57
3.8.1. Síntese de ácido {1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínico)} 1 ⁴¹	57
3.8.2. Síntese do composto {1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)} de amônio 2	58
3.8.3. Síntese do composto <i>tecto</i> -poli-[diprata(I)-{ μ_8 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- $1\kappa O:3\kappa O'$ }] 3	58
3.8.5. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[hexaaquadibário(II)(μ -diaqua- κO){ μ_4 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- $\kappa^A O, O', O'', O'''$ }] {1,4-fenilenobis(metileno){bis (fenilfosfinato)} 5	59
3.8.6. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[pentaquadiestrôncio(II)(μ -aquo- κO){ μ_4 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)- $\kappa O; 2\kappa O:2\kappa O'$ }] { μ_3 -1,4-fenilenobis(metileno)bis (fenilfosfínato)- $\kappa O; \kappa^2 O, O'$ }] trihidratado 6	60
3.8.7. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[pentaquadicalcio(II)(μ -aquo- κO){ μ_4 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)- $\kappa O; 2\kappa O:2\kappa O'$ }] { μ_3 -1,4-fenilenobis(metileno)bis (fenilfosfínato)- $\kappa O; \kappa_2 O, O'$ }] trihidratado 7	60
3.8.9. Síntese do composto [tetra(aqua- κO)bis(piridin- κN)cobalto(II)] {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) 9	61
4. Discussão dos resultados.....	64
4.1. Discussão da síntese e caracterização.....	64
4.1.1. Síntese do ácido {1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínico)} (H ₂ PMPP).....	64

4.1.2. Síntese dos compostos envolvendo o ligante {1,4-fenilenobis(metileno)}bis (fenilfosfínico)	65
4.2. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 1, 2, 3 e 4.....	69
4.2.1. Discussão da estrutura cristalina do composto H ₂ PMPP 1	69
4.2.2. Discussão da estrutura cristalina do sal (NH ₄) ₂ PMPP 2	74
4.2.3. Discussão da estrutura cristalina do composto <i>tecto</i> -poli-[Ag ₂ (μ ₈ -PMPP)] _n 3	79
4.2.4. Discussão da estrutura cristalina do composto <i>phyllo</i> -poli-[Mn ₂ (μ ₄ -PMPP)(μ ₂ -H ₂ PMPP)] _n 4	85
4.2.6. Discussão da espectroscopia de infravermelho dos compostos 1, 2, 3 e 4	95
4.2.7. Discussão do difratograma de raios-X em policristais para o composto 3.	97
4.3. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 5, 6 e 7	99
4.3.1. Discussão da estrutura cristalina do composto <i>phyllo</i> -poli-[(Ba(H ₂ O) ₃) ₂ (μ-H ₂ O) ₂ (μ ₄ -PMPP)](PMPP) 5	99
4.3.2. Discussão da estrutura cristalina dos compostos <i>phyllo</i> -poli-[Sr ₂ (H ₂ O) _{4,25} (μ-H ₂ O)(μ ₄ -PMPP)(μ ₃ -PMPP)]·3H ₂ O 6 e <i>phyllo</i> -poli-[Ca ₂ (H ₂ O) _{3,65} (μ-H ₂ O)(μ ₄ -PMPP)(μ ₃ -PMPP)]·3H ₂ O 7	107
4.3.2.1. Discussão da estrutura cristalina do composto <i>phyllo</i> -poli-[Sr ₂ (H ₂ O) _{4,25} (μ-H ₂ O)(μ ₄ -PMPP)(μ ₃ -PMPP)]·3H ₂ O 6	107
4.3.2.2. Considerações da estrutura cristalina dos compostos <i>phyllo</i> -poli-[Ca ₂ (H ₂ O) _{3,65} (μ-H ₂ O)(μ ₄ -PMPP)(μ ₃ -PMPP)]·3H ₂ O 7	116
4.3.3. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos 5, 6 e 7	118
4.3.4. Discussão de espectroscopia de infravermelho dos compostos 5, 6 e 7 , e seus respectivos desidratados 5D, 6D e 7D	121
4.3.5. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos 5, 6 e 7	122
4.3.6.1. Transformações estruturais no estado sólido.	129

4.3.6.1.1. Conversão dinâmica envolvendo estado cristalino para estado cristalino.....	129
4.3.6.1.2. Conversão irreversível envolvendo estado cristalino para estado amorfo.....	133
4.4. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 9, 10·2H ₂ O e 11.	135
4.4.1. Compostos envolvendo Co ²⁺ com o ligante H ₂ PMPP.	135
4.4.1.1. Discussão da estrutura cristalina do composto [Co(H ₂ O) ₄ (NC ₅ H ₆) ₂] ₂ (PMPP) 9	136
4.4.1.2. Discussão da estrutura cristalina do composto {[Co(H ₂ O) ₆](PMPP)}·2H ₂ O 10·2H₂O	141
4.4.1.3. Discussão de espectroscopia de infravermelho para os compostos 8, 8A, 9 e 10·2H₂O	146
4.4.1.4. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos 8, 9 e 10·2H₂O	147
4.4.1.5. Discussão dos difratogramas de raios-X em policristais para os compostos 8, 8A, 9 e 10·2H₂O	150
4.4.1.5.1. Transformações estruturais no estado sólido, envolvendo um equilíbrio dinâmico no estado sólido entre estado cristalino e estado amorfo.	153
4.4.1.6. Discussão da Espectroscopia Eletrônica UV-visível.....	158
4.4.1.6.1 Equilíbrio dinâmico em solução.....	158
4.4.2.1. Discussão de espectroscopia de infravermelho dos compostos 11, 11D e 11A	163
4.4.2.2. Discussão do termograma de decomposição do composto 11	164
4.4.2.4. Discussão dos difratogramas de raios-X em policristais de 11	165
4.4.2.4.1. Transformações estruturais no estado sólido, envolvendo um equilíbrio dinâmico no estado sólido entre estado cristalino e estado amorfo.	166

4.4.3. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos 9 , 10 ·2H ₂ O e 11	169
5. Conclusões.....	171
6. Referências Bibliográficas.....	172
7. ANEXOS	175

Lista de Figuras

Figura 1.1. Representação do ligante 1,4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato): configuração <i>anti</i> (a) e devido a flexibilidade da ligação P-C pode adotar uma configuração <i>syn</i> (b).....	27
Figura 2.1. Coordenação tetraedral das moléculas de água.	31
Figura 2.2. Exemplos de codificações de ligações de hidrogênio.	32
Figura 2.3. Transformações estruturais no estado sólido envolvendo: (a) estado cristalino para estado amorfo e (b) estado cristalino para estado cristalino. ⁷	33
Figura 2.4. Transformações cristal-para-cristal e amorfo-para-cristal, envolvendo a troca de solventes. ⁷	34
Figura 2.5. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto $[Mn_2(O_2CCH_2(C_6H_4)CH_2CO_2)(phen)_2(H_2O)_6](O_2CCH_2(C_6H_4)CH_2CO_2) \cdot (H_2O)$. Operadores de simetria: ⁱ : 1-x, -y, -z, ⁱⁱ : -1/2+x, -y, z, ⁱⁱⁱ : 1/2-x, y, -z.	35
Figura 2.6. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio do composto $[Mn_2(O_2CCH_2(C_6H_4)CH_2CO_2)(phen)_2(H_2O)_6](O_2CCH_2(C_6H_4)CH_2CO_2) \cdot (H_2O)$	36
Figura 2.7. (a) Representação da rede bidimensional; (b) Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto $[Co_2(H_2O)_2(O_3PCH_2(C_6H_4)CH_2PO_3)]$	37
Figura 2.8. Representação do processo de desidratação/reidratação, mostrando a mudança do ambiente de coordenação de octaedro para piramidal quadrado e finalmente retornando a octaedro.....	38
Figura 2.9. Padrão de difração de raios-X de pó simulado a partir da estrutura de monocristal (a), amostra original (b), amostra desidratada após aquecimento a 350 °C (c), 400 °C (d), 500 °C (e), e amostra reidratada após aquecimento a 350 °C (f).	38
Figura 2.10. Representação da parte orgânica e inorgânica do composto do composto $[Co(NH_3)_6](\alpha, \alpha'-para-xilenodisulfonato)1,5·(H2O)2 A.$	39
Figura 2.11. Representação da parte orgânica e inorgânica do composto do composto $[Co(NH_3)_6](\alpha, \alpha'-para-xilenodisulfonato)1,5(anilina)·(H2O)3 B.$	40
Figura 2.12. Padrão de difração de raios-X de pó simulado a partir da estrutura de monocristal, composto A (a), composto B (b), composto A mais excesso de anilina	

(c), composto C (d), composto A reidratado (e), composto C mais anilina (f), composto C mais anilina mais água (g).	41
Figura 2.13. (a) Representação da rede polimérica bidimensional; (b) Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto [Co ₂ (H ₂ O) ₂ {O ₃ PCH ₂ (C ₆ H ₄)CH ₂ PO ₃ }]	42
Figura 2.14. Padrão de difração de raios-X de pó da amostra original (a), amostra após aquecimento a 120 °C (b), e amostra reidratada após contato com água (c)...	43
Figura 2.15. Representação esquemática de redes poliméricas 2-D mostrando exemplos de topologias (6,3) e (4,4).	48
Figura 2.16. (a) Representação de uma rede com topologia 3 ² .4.3.4; (b) Representação de uma rede com topologia 3.4.6.4.	49
Figura 4.1. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 1 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z.	70
Figura 4.2. Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 1 com a representação dos elementos de simetria pertencentes a cela monoclinica <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	70
Figura 4.3. Representação do anel formado por ligações de hidrogênio no composto 1	71
Figura 4.4. Representação da sobreposição da rede bidimensional e da topologia, formada por ligações de hidrogênio do composto 1	72
Figura 4.5. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 2 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z.	74
Figura 4.6. Representação das ligações de hidrogênio formando cadeias do composto 2 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ -1+x, y, z; ^{iv} 2-x, 1- y, 1-z; ^v 1-x, 1-y, 1-z; ^{vi} 1+x, y, z; ^{vii} 3-x, 1-y, 1-z.	75
Figura 4.7. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto 2	76
Figura 4.8. Representação da rede bidimensional paralela ao plano <i>ac</i> , enfatizando a formação de anéis contendo ligações de hidrogênio.	78
Figura 4.9. Representação da rede bidimensional paralela ao plano <i>bc</i> . Operadores de simetria: ⁱ -1+x, y, z; ⁱⁱ -x, 2-y, 1-z.	78
Figura 4.10. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 3 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ -1+x, y, z; ^{iv} 2-x, 1-y, 1-z; ^v 1-x, 1-y, 1-z.	80

Figura 4.11. (a) Representação da cadeia polimérica do composto 3 , (b) enfatizando as distâncias Ag...Ag nesta cadeia. Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z, ⁱⁱⁱ -1+x, y, z; ^{iv} 2-x, 1-y, 1-z; ^v 1-x, 1-y, 1-z; ^{vi} 1+x, y, z; ^{vii} 3-x, 1-y, 1-z.....	81
Figura 4.12. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto 3 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z, ⁱⁱⁱ -1+x, y, z; ^{iv} 2-x, 1-y, 1-z; ^v 1-x, 1-y, 1-z.....	83
Figura 4.13. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano ac, enfatizando a formação de anéis. Operadores de simetria: ^{iv} 2-x, 1-y, 1-z; ^{vi} 1+x, y, z.....	84
Figura 4.14. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano bc. Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ 1-x, 2-y, 1-z.....	84
Figura 4.15. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 4 . Operadores de simetria: ⁱ 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ⁱⁱ x,-1+y, z; ⁱⁱⁱ 1/2-x, 3/2+y, 1/2-z.....	86
Figura 4.16. Geometria de coordenação do átomo de manganês no composto 4 , enfatizando as distâncias Mn-O. Operadores de simetria: ⁱ 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ⁱⁱ x,-1+y, z.....	87
Figura 4.17. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto 4 . Operadores de simetria: ^{iv} : 1-x, 1-y, -z.....	88
Operadores de simetria: ⁱ 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ⁱⁱ x,-1+y, z.....	89
Figura 4.18. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano (101).....	90
Figura 4.19. Projeção do conteúdo da cela unitária do composto 4 com a representação dos elementos de simetria pertencentes a cela monoclinica $P2_1/n$. As fenilas terminais e o hidrogênios foram omitidos, para maior clareza. Operadores de simetria: ⁱⁱⁱ : 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; ^{iv} : -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; ^v : -x,-y,1-z.....	91
Figura 4.20. Topologia $10^2 \cdot 6^4 \cdot 4^2$ do composto 4	91
Figura 4.21. Conformações adotadas pelas fenilas terminais em relação ao anel benzênico central do ácido e anion bis(fosfinato) nas estruturas de 1-4: aproximadamente (a) lineares, (b) perpendiculares, (c) linear e perpendicular.....	92
Figura 4.22. (a) ambiente de coordenação dos cátions amônios, (b) ambiente de coordenação dos cátions pratas e (c) sobreposição do conteúdo de cela dos compostos 2 (azul) e 3 (vermelho), os hidrogênios e as ligações cátion-oxigênio forma omitidas, para uma melhor visualização.	94

Figura 4.23. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 3	98
Figura 4.24. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 5 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ -1+x,y, z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, -z; ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z.....	100
Figura 4.25. Geometria de coordenação do centro metálico do composto 4 , (a) representação dos ligantes coordenados, (b) representação da geometria na forma de poliedro. Operadores de simetria: ⁱⁱ -1+x,y, z; ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z.....	101
Operadores de simetria: ⁱⁱ -1+x, y, z; ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z.....	101
Figura 4.26. Representação das ligações de hidrogênio do composto 5 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ -1+x,y, z; ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, -z; ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z; ^v 2-x, 1-y, 1-z; ^{vi} 3-x,2-y, 1-z; ^{vii} 1+x, 1+y, z; ^{viii} x, 1+y, z; ^{ix} -1+x, y, z.....	102
Figura 4.27. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto 5 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ -1+x, y, z.....	104
Figura 4.28. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano <i>ab</i> do composto 5	105
Figura 4.29. Topologia 12 ² .10.4 no plano <i>ab</i> do composto 5	105
Figura 4.30. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio paralela ao plano <i>cb</i> do composto 5	106
Figura 4.31. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto 6 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y,-z; ^{iv} x, y+1, z.....	108
Figura 4.32. Geometria de coordenação do centro metálico do composto 6 , (a) representação dos ligantes coordenados para Sr1 e representação dos ligantes coordenados para Sr1 e na forma de poliédro (b) considerando as duas águas com 25% de ocupância (c) sem considerá-las. (d) representação dos ligantes coordenados para Sr2, (e) representação da geometria na forma de poliedro para Sr2. Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y,-z; ⁱⁱ -x, 1-y,1-z.....	109
Figura 4.33. Representação das ligações de hidrogênio do composto 6	111
Figura 4.34. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto 6	113
Figura 4.35. Projeção dos ligantes (PMPP) ²⁻ coordenados à cadeia inorgânica: (a) ligante tipo <i>syn</i> ; (b) ligante tipo <i>anti</i>	114
Figura 4.36. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano (101) do composto 6	114

Figura 4.37. Topologia $18^2 \cdot 14^2 \cdot 7^2 \cdot 6 \cdot 4^2$ no plano (101) do composto 6 .	115
Figura 4.38. Representação da formação da terceira dimensão da estrutura do composto 6 , enfatizando a formação dos anéis do tipo $R^7_5(14)$.	115
Figura 4.39. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto 7 . Operadores de simetria: $^i1-x, 1-y, -z$, $^{iv}x, y+1, z$.	116
Figura 4.40. Conformações adotadas pelas fenilas terminais e pelo grupo fosfinato com relação ao anel benzênico central do ligante bis(fosfinato), nas estruturas de 5 , 6 e 7 : aproximadamente (a) lineares e <i>anti</i> , (b) perpendiculares e <i>anti</i> , (c) perpendiculares e <i>anti</i> .	118
Figura 4.41. Termograma de decomposição para o composto $[\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_4\text{-PMPP})](\text{PMPP})$, 5 .	122
Figura 4.42. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{4,25}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_3\text{-PMPP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 6 .	123
Figura 4.43. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{3,25}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_3\text{-PMPP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 7 .	124
Figura 4.44. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 5 .	126
Figura 4.45. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 6 .	127
Figura 4.46. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 7 .	128
Figura 4.47. Raios-X de pó mostrando a conversão de 5 para 5D e vice-versa. (Escala vertical são idênticas).	132
Figura 4.48. Raios-X de pó mostrando a conversão irreversível do estado cristalino para estado amorfo para os compostos: (a) 7 e (b) 6 . (Escala vertical são idênticas).	134
Figura 4.49. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto 9 . Operadores de simetria: $^i1-x, 2-y, 1-z$ e $^{ii}2-x, 1-y, 1-z$.	137
Figura 4.50. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio paralela ao plano <i>ab</i> do composto 9 .	139
Figura 4.51. Topologia $10^2 \cdot 6^2 \cdot 4^4$ no plano (101) do composto 9 .	140
Figura 4.52. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto $10 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Operadores de simetria: $^i1-x, -y, -z$ e $^{ii}-x, 1-y, 1-z$.	142

Figura 4.53. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio paralela ao plano <i>ab</i> do composto 10 ·2H ₂ O.	144
Figura 4.54. (A) representação da região hidrofóbica (parte orgânica) e hidrofílica (parte inorgânica) e (B) enfatizando a camada inorgânica, representada por poliédros formados de octaédros [Co(OH ₂) ₆] e tetraédros (O ₂ PR ₂) e moléculas de água solvatas (representada por esferas vermelhas) e (C) mostrando as ligações de hidrogênio que cada octaédro participa no composto 10 ·2H ₂ O.	145
Figura 4.55. Termograma de decomposição para o composto [Co(O ₂ PPhCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂)] 8	147
Figura 4.56. Termograma de decomposição para o composto [Co(H ₂ O) ₄ (Py) ₂](O ₂ PPhCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂) 9	148
Figura 4.57. Termograma de decomposição para o composto [Co(H ₂ O) ₆](O ₂ PPhCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂) ·2H ₂ O, 10 ·2H ₂ O.	149
Figura 4.58. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 9	151
Figura 4.59. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 10 ·2H ₂ O.	152
Figura 4.60. Raios-X de pó mostrando a conversão de 10 ·2H ₂ O para 8 e vice-versa. (Escala vertical são idênticas).	156
Figura 4.61.: Imagem dos cristais dos compostos 8 , 10 ·2H ₂ O e 8A	157
Figura 4.62. Demonstração das cores adquiridas pelos compostos em diferentes temperaturas: composto 8 (azul) e 10 (rosa).	158
Figura 4.63. Relação van't Hoff (ln K vs 1/T) para o equilíbrio da Equação 1 em diferentes temperaturas.	160
Figura 4.64. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto 11 . Operadores de simetria: ⁱ 1-x, -y, -z e ⁱⁱ -x, 1-y, 1-z.	161
Figura 4.65. Termograma de decomposição para o composto [Ni(H ₂ O) ₆](O ₂ PPhCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ PhPO ₂) ·2H ₂ O, 11	164
Figura 4.66. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 11	165
Figura 4.67.: Imagem dos cristais dos compostos 11 , 11D e 11A	166
Figura 4.68. Raios-X de pó mostrando a conversão de 11 para 11D e vice-versa. (Escala vertical são idênticas).	168

Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Características de ligações de hidrogênio.	30
Tabela 2.2: (a) Representação da geometria dos centros metálicos dos compostos. (b) Representação do modo de coordenação do ligante fosfinato. (c) Representação da sobreposição das redes bidimensionais.....	44
Tabela 2.3: Principais dados referentes aos compostos relatados por Siqueira, Facco e Silva.....	47
Tabela 3.1: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 1, 2, 3 e 4	54
Tabela 3.2: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 5, 6 e 7	55
Tabela 3.3: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 9, 10·H₂O e 11	56
Tabela 4.1. Condições de reflexão observadas e elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial P21/c.	69
Tabela 4.2. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 1 (Å, °).....	73
Tabela 4.3. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 1	73
Tabela 4.4. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 2 (Å, °).....	75
Tabela 4.5. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 2	77
Tabela 4.6. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 3	81
Tabela 4.7. Condições de reflexão para o grupo espacial monoclinico <i>P2₁/n</i>	85
Tabela 4.8. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 4 (Å, °).....	86
Tabela 4.9. Distâncias: átomo X – plano médio (Å) para o composto 4	88
Tabela 4.10. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 4	89
Tabela 4.11. Distâncias de ligações (Å) para o fragmento O–P–O e P...P nos compostos 1-4	93
Tabela 4.12. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 1, 2, 3 e 4	96

Tabela 4.13. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	98
Tabela 4.14. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 5	101
Tabela 4.15. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 5 (Å,°).....	103
Tabela 4.16. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 6	110
Tabela 4.17. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 6 (Å,°).....	111
Tabela 4.18. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 7	116
Tabela 4.19. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 7 (Å,°).....	117
Tabela 4.20. Distâncias de ligações (Å) para o fragmento O–P–O e P...P nos compostos 5-7	119
Tabela 4.21. Intervalo dos comprimentos de ligação metal–ligante e soma dos raios covalentes, iônicos e van der Waals (em Å).....	120
Tabela 4.22. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 5, 6, 7, 5D, 6D e 7D	121
Tabela 4.23. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de Raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	126
Tabela 4.24. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	127
Tabela 4.25. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	128
Tabela 4.26. Condições de reflexão observadas e elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial P21/c.	136

Tabela 4.27. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 9 (Å,°).	138
Tabela 4.28. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 9 (Å,°).....	139
Tabela 4.29. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 10·2H₂O (Å,°).	143
Tabela 4.30. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto 10·2H₂O (Å,°).....	143
Tabela 4.31. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 8, 9 e 10·2H₂O	146
Tabela 4.32. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	151
Tabela 4.33. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	152
Tabela 4.34: [10] igual 0,0151M (totalmente dissolvido).....	159
Tabela 4.35: [10] igual 0,0198 M (totalmente dissolvido).....	159
Tabela 4.36. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionada para o composto 11	162
Tabela 4.37. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto 11	162
Tabela 4.38. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos 11, 11D e 11A	163
Tabela 4.39. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X de pó.	165
Tabela 4.40. Distâncias de ligações (Å) para o fragmento O–P–O e P...P nos compostos 9 e 10·2H₂O e 11	169

Lista de Esquemas

Esquema 4.1: Síntese do ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico).	64
Esquema 4.2: Rota sintética geral para a obtenção dos compostos envolvendo bis(fosfinatos).	67
Esquema 4.3: Esquema geral demonstrando a dimensionalidade alcançada pelos compostos envolvendo o ligante bis(fosfinato), (PMPP) ²⁻	68
Esquema 4.4. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 5	123
Esquema 4.5. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 6	123
Esquema 4.6. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 7	124
Esquema 4.7: Representação esquemática da obtenção dos compostos de cobalto com o ligante (NH ₄) ₂ PMPP.....	135
Esquema 4.8. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 8	147
Esquema 4.9. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 9	148
Esquema 4.10. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 10·2H₂O	149
Esquema 4.11: Representação da interconversão entre os compostos 8 e 10·2H₂O	153
Esquema 4.12: Representação da interconversão entre os compostos 8 e 8A	157
Esquema 4.13. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 11	164
Esquema 4.14: Representação da interconversão entre os compostos 11 para 11D e 11D para 11A	166

Lista de Siglas e Abreviaturas

Ph: grupamento fenila

C. S. D.: Cambridge Structural Database

v: estiramento axial

δ : deformação angular

MeOH: metanol

EtOH: etanol

py: piridina

DMSO: dimetilsulfóxido

THF: tetrahidrofurano

DMF: dimetilformamida

TGA: análise termogravimétrica

I.V.: infravermelho

τ : parâmetro tau de geometria molecular

Goof: goodness-of-fit (parâmetro de correlação)

V: volume da cela unitária

Z: número de fórmulas elementares por cela unitária

ρ_{calc} : densidade calculada

μ : coeficiente de absorção

T_{min} : transmissão mínima

T_{max} : transmissão máxima

R_{int} , R_1 e wR_2 : Índices de discordância

I : intensidade das reflexões coletadas

H₂PMPP: ácido 1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico)

1: H₂PMPP

2: (NH₄)₂PMPP

3: *tecto*-poli-[Ag₂(μ_8 -PMPP)]

4: *phyllo*-poli-[Mn₂(μ_4 -PMPP)(μ_2 -H₂PMPP)]

5: *phyllo*-poli-[[Ba(H₂O)₃]₂(μ -H₂O)₂(μ_4 -PMPP)](PMPP)

6: *phyllo*-poli-[Sr₂(H₂O)_{4,25}(μ -H₂O)(μ_4 -PMPP)(μ_3 -PMPP)]·3H₂O

7: *phyllo*-poli-[Ca₂(H₂O)_{3,65}(μ -H₂O)(μ_4 -PMPP)(μ_3 -PMPP)]·3H₂O

- 8:** *phyllo*-poli-[Co(PMPP)]
9: [Co(H₂O)₄(NC₅H₆)₂]₂(PMPP)
10: {[Co(H₂O)₆](PMPP)}_{aq}
10·2H₂O: {[Co(H₂O)₆](PMPP)}·2H₂O
11: {[Ni(H₂O)₆](PMPP)}·2H₂O
5D: [Ba(PMPP)]
6D: [Sr(PMPP)]
7D: [Ca(PMPP)]
11D: [Ni(PMPP)]
8A: {[Co(NH₃)₆](PMPP)}
11A: {[Ni(NH₃)₆](PMPP)}

1. Introdução

Polímeros de coordenação podem ser definidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes atuando em ponte, gerando unidades de repetição que se estendem infinitamente em uma, duas ou três dimensões por meio de ligações metal-ligante.^{1,2} Neste contexto, a designação de novos polímeros de coordenação de alta dimensionalidade baseados em ligantes orgânicos bidentados ou multidentados tem atraído grande interesse nos últimos anos por diversos grupos de pesquisa. Particularmente, por apresentarem potenciais de aplicações como materiais funcionais, tais como: armazenamento de gases, separação molecular e catálise, e também devido às interessantes topologias de rede que vem sendo criadas.^{3,4,5,6}

O grande desafio é compreender e controlar os diversos fatores que governam a formação de polímeros de coordenação de alta dimensionalidade e sua auto-organização,² incluindo parâmetros como, a escolha de sítios metálicos que adotam preferencialmente determinadas geometrias, características estruturais dos ligantes bidentados ou multidentados, a especificidade da interação metal/ligante, bem como, a presença de contra-íons e solventes coordenantes.⁷ Estes são alguns dos fatores que direcionam ou podem influenciar na construção de redes poliméricas com alta dimensionalidade.⁸

Uma série de ligantes tem sido utilizada na síntese de novos polímeros de coordenação, dentre os quais os ligantes rígidos são considerados mais interessantes, devido à robustez química e propriedades fotofísicas. Recentemente, tem havido um crescente interesse na utilização de ligantes flexíveis para a construção de estruturas com alta dimensionalidade,⁹ devido às diferentes conformações que estes ligantes podem adotar em decorrência da geometria preferencial dos centros metálicos utilizados, e particularmente, pelo fato destes ligantes formarem estruturas flexíveis que podem adquirir determinadas propriedades, como por exemplo, a mudança reversível da estrutura em resposta a estímulos externos. Esta propriedade é também chamada de “Dinamismo Estrutural” e seria o princípio fundamental para a alta seletividade, acomodação e separação de moléculas específicas.¹⁰ O ligante utilizado neste trabalho, $[\text{O}_2\text{PCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{PO}_2]^{2-}$, representa um forte candidato a gerar estruturas com esta propriedade, devido à

rotação em torno de uma ligação simples (Figura 1.1a) providenciando, deste modo, uma flexibilidade estrutural. Além disso, este ligante tem a tendência a gerar estruturas com alta dimensionalidade, resultantes da presença dos dois grupos fosfinatos terminais presentes em um grupamento orgânico *para*-xileno, o que os torna blocos de montagem promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas. Deste modo, podem ser construídas desde arquiteturas poliméricas mediante formação de ligações coordenadas até espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações não covalentes. A título de ilustração, a Figura 1.1 mostra a representação de distintas configurações que pode apresentar o ligante bis(fosfinato) derivado da desprotonação do ácido bis(fosfínico).

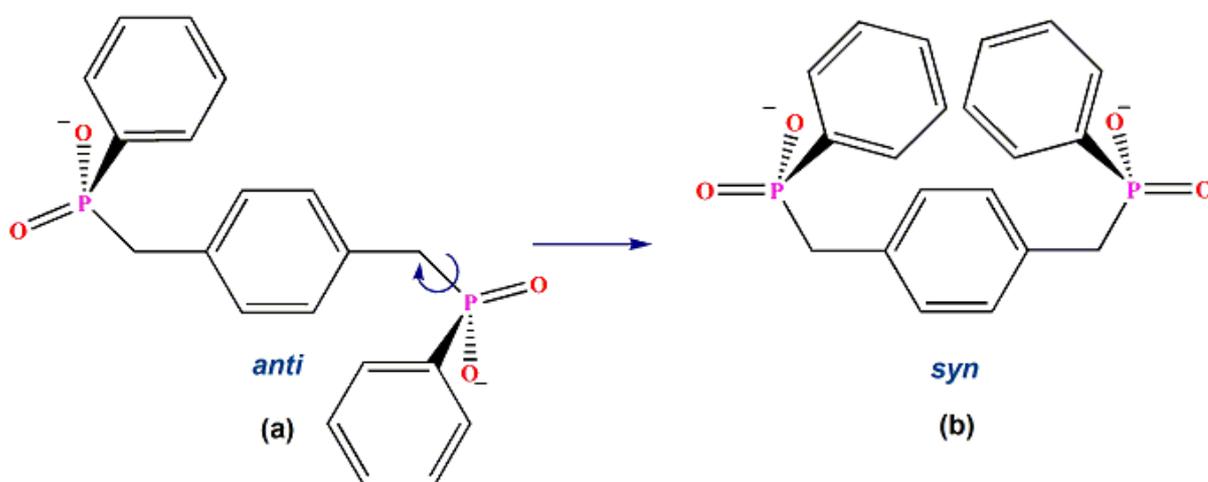


Figura 1.1. Representação do ligante 1,4-(fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato): configuração *anti* (a) e devido a flexibilidade da ligação P-C pode adotar uma configuração *syn* (b).

1.1 Objetivos

Este trabalho está centrado na síntese, na caracterização e na avaliação de modificações estruturais no estado sólido em compostos obtidos a partir da interação entre diferentes centros metálicos com um novo ligante fosfinato flexível.

São objetivos específicos deste trabalho:

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

II – Avaliar a influência do ligante flexível bis(fosfinato) na formação de estruturas com alta dimensionalidade, a partir da análise estrutural por difração de raios-X em monocristal.

III – Discutir parâmetros cristalográficos relevantes

IV – Investigar o processo de perda de água em compostos hidratados, utilizando a técnica de difração de raios-X em policristais e análise termogravimétrica.

V – Abrir novas possibilidades de estudos em química de compostos com ligantes fosfinatos, a qual se revela extremamente interessante. Finalmente, desenvolver um estudo relacionando este novo ligante bis(fosfinato) com propriedades de “Dinamismo Estrutural”, considerada atualmente, uma área muito promissora de pesquisa em química.

2. Revisão Bibliográfica

As seções a seguir mostram uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos envolvidos neste trabalho, como: química supramolecular, ligações de hidrogênio, transformações estruturais no estado sólido, grupos aniônicos bifuncionais para a construção de compostos com alta dimensionalidade, sendo que, dentro deste item serão enfatizados alguns compostos com a propriedade de “dinamismo estrutural” envolvendo desolvatação/resolvatação. Também serão apresentados alguns compostos envolvendo diferentes ligantes fosfinatos com metais alcalinos terrosos. E para finalizar serão abordados alguns aspectos sobre topologia de redes cristalinas.

2.1. Química Supramolecular

A Química Supramolecular, definida como a “química além da molécula”, está relacionada com entidades químicas de complexidade mais elevada que as próprias moléculas, como espécies supramoleculares e conjuntos ligados entre si, resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas, moléculas e/ou íons, unidas por ligações metal-ligante e/ou interações intermoleculares não-covalentes, tais como interações eletrostáticas, forças de van der Waals, entre outras.¹¹

Uma interessante área da química supramolecular que vem sendo amplamente desenvolvida envolve os polímeros de coordenação, definidos como centros metálicos ligados a estruturas orgânicas diferentemente substituídas que se repetem continuamente. Tal tendência deve-se às interessantes propriedades apresentadas, em particular, a formação de estruturas porosas em materiais que são candidatos para aplicações em catálise, identificação de materiais de absorção seletiva e às diferentes topologias de redes que podem apresentar. Os compostos de coordenação apresentam outras características favoráveis que são: a possibilidade de se obter várias geometrias, números de coordenação e a obtenção de supramoléculas por meio de reações de automontagem. Entretanto, o planejamento estratégico de um polímero vai muito além das características químicas do sítio metálico e dos ligantes, tendo um papel decisivo na formação de estruturas supramoleculares todos os tipos de interações, destacando: ligações de hidrogênio.¹²

2.2. Ligações de Hidrogênio

Ligações de Hidrogênio são consideradas atrações eletrostáticas fracas, entre um par isolado de elétrons de um átomo e um átomo de hidrogênio ligado covalentemente e que tenha uma carga parcial positiva. Em geral, ligações de hidrogênio são constituídas por um átomo doador do tipo $D-H$ e um átomo receptor A , sendo referida como $D-H\cdots A$. Dos parâmetros físico-químicos utilizados para interpretar a tendência das moléculas formarem a ligação de hidrogênio, a eletronegatividade do elemento ligado ao hidrogênio na espécie $D-H$ apresenta-se como sendo o mais importante, sem esquecer que o receptor de próton A deve conter uma alta densidade eletrônica.¹³ Estas ligações podem ser classificadas quanto à distância de ligação como: fracas (longas), médias e fortes (curtas). As ligações fracas e médias seguem o modelo covalente-eletrostático $D-H\cdots A$, onde o átomo cuja ligação com o átomo de hidrogênio é covalente é chamado de doador e o da interação eletrostática é definido como receptor. As ligações fortes ou curtas seguem o modelo eletrostático, e podem ser representadas por $D\cdots H\cdots A$, ou seja, a distância $D\cdots A$ torna-se curta, o átomo de hidrogênio tende a localizar-se eqüidistante de A e D (Tabela 2.1).¹⁴

Tabela 2.1. Características de ligações de hidrogênio.

	Forte	Moderado	Fraco
Interação $D-H\cdots A$	Predominantemente covalente	Predominantemente eletrostática	Eletrostática
Distância de Ligação	$D-H \approx H\cdots A$	$D-H < H\cdots A$	$D-H \ll H\cdots A$
Distância $d H\cdots A$ (Å)	~ 1,2 – 1,5	~ 1,5 – 2,2	~ 2,2 – 3,2
Distância $d D\cdots A$ (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 (kJ.mol ⁻¹)	60 – 160	17 – 63	< 17

É bem conhecido que muitas estruturas supramoleculares são estabilizadas em conseqüência das interações específicas de ligações de hidrogênio envolvendo, muitas vezes, moléculas de água que estão presentes na estrutura, podendo conferir habilidade de formarem redes tridimensionais.¹² De fato, o que garante à água o status de uma substância singular é o número de possíveis ligações

hidrogênio para cada molécula. A Figura 2.1 mostra que cada molécula de água é capaz de doar duas ligações hidrogênio e de aceitar outras duas. Com isso, as moléculas de água tendem a se organizar de uma maneira tetraedral: cada átomo de oxigênio é coordenado por quatro outros átomos de oxigênio que apresentam átomos de hidrogênio entre eles.

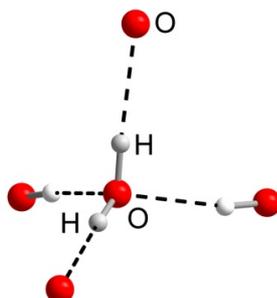


Figura 2.1. Coordenação tetraedral das moléculas de água.

2.2.1. Codificação de redes estabilizadas por ligações de hidrogênio

Uma vez que tenha sido estabelecido, através de dados cristalográficos, que existem diferentes ligações de hidrogênio dentro de uma mesma estrutura, torna-se necessário classificar e associar estas ligações de acordo com um padrão de reconhecimento molecular. Sendo assim, é essencial encontrar uma maneira de descrever e codificar os tipos de ligações de hidrogênio de forma abrangente e, principalmente, que seja em uma linguagem simples e compreensível.¹⁵

O método de maior sucesso para a codificação de ligações de hidrogênio foi desenvolvido por Margaret Etter¹⁶ e foi baseado na análise de ligações de hidrogênio de compostos orgânicos, em que se observou um padrão de preferência adotado por certos grupos funcionais. Desta forma, foram codificadas redes estabilizadas por ligações de hidrogênio, de acordo com a seguinte simbologia: $G^a_d(n)$, onde G = designador de padrão, que descreve o tipo de ligação de hidrogênio (S para ligações intramoleculares, C para cadeias infinitas, R para anéis intermoleculares e D para dímeros acíclicos e outras estruturas finitas); d = número de átomos doadores de ligação de hidrogênio; a = número de átomos aceptadores de ligação de hidrogênio; n = número de átomos em um anel. A Figura 2.2, demonstra os quatro exemplos fundamentais de simbologia adotada por ligações de hidrogênio.

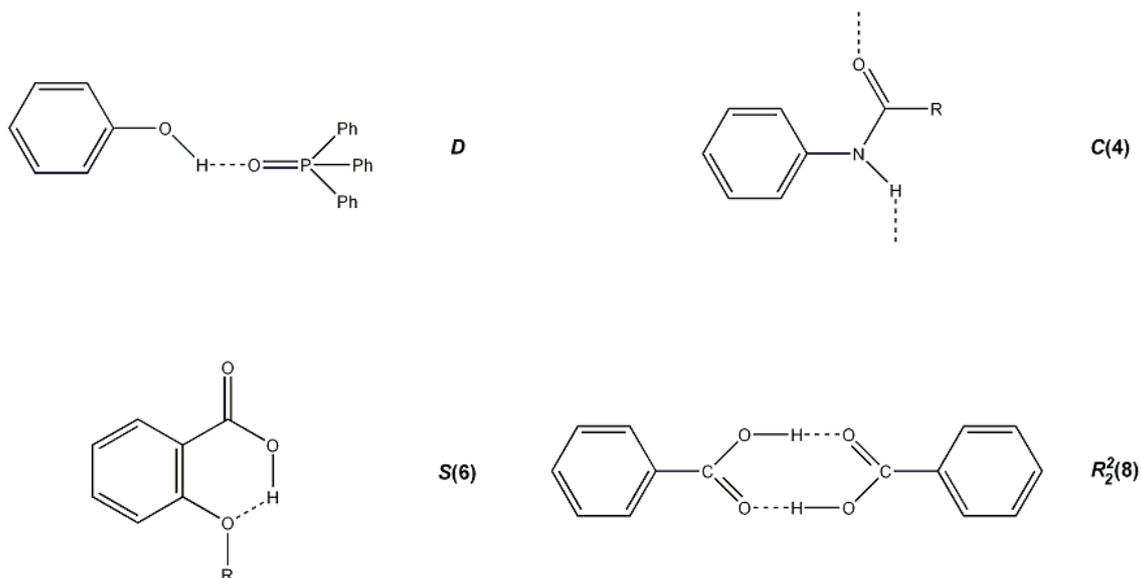


Figura 2.2. Exemplos de codificações de ligações de hidrogênio.

2.3. Transformações estruturais supramoleculares no estado sólido envolvendo polímeros de coordenação.

Para desenvolver ainda mais a compreensão da arquitetura supramolecular, é necessário fazer investigações sobre mudanças estruturais que ocorrem no estado sólido envolvendo polímeros de coordenação.^{17,18,19} As mudanças estruturais são acompanhadas por movimentos de átomos/moléculas e, conseqüentemente, a transformação de uma estrutura em outra é difícil no estado sólido, devido ao movimento restrito de moléculas. Diante disto, as transformações estruturais em polímeros de coordenação são consideradas raras, porque envolvem a quebra e formação de ligações, além de outros fatores como, expansão do número de coordenação, rearranjo de ligações ou a remoção/mudança de solvente.²⁰

Dentre as transformações estruturais estudadas são consideradas mais interessantes aquelas que apresentam a propriedade de “dinamismo estrutural”, que seria o princípio fundamental para a alta seletividade, acomodação e separação de moléculas específicas. Esta propriedade está sendo considerada a base de uma nova classe de materiais.¹⁰ Existem dois tipos de dinamismo estrutural envolvendo transformações reversíveis, que são do tipo: estado cristalino para estado amorfo (Figura 2.3 a) e estado cristalino para estado cristalino (Figura 2.3 b), sendo que este último caso é considerado menos comum, pois a natureza cristalina muitas vezes é perdida durante as transformações estruturais.⁷ Este fato, também dificulta o acompanhamento destas transformações por difração de raios-X de monocristal, e

os métodos mais utilizados para extrair informações estruturais ocorridas nestas transformações são as técnicas de difração de raios-X em policristais, análises termogravimétricas (ATG) e ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido.¹⁹

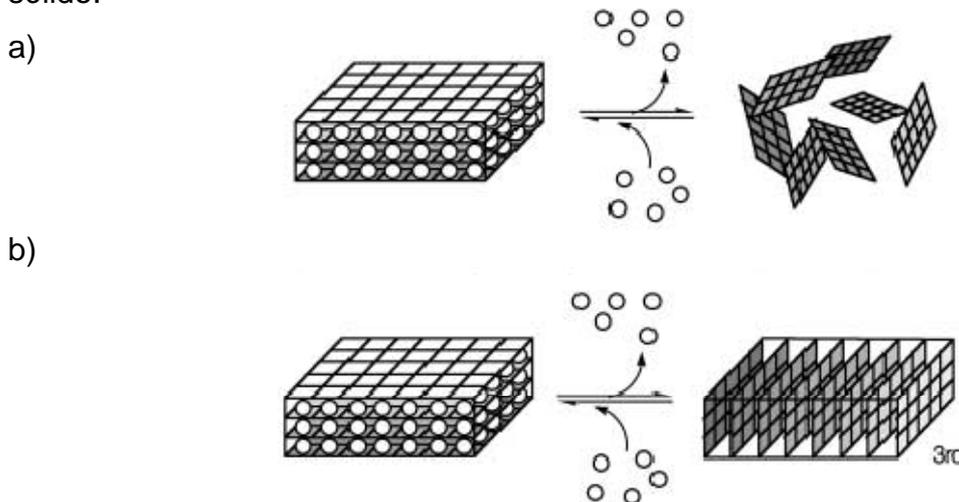


Figura 2.3. Transformações estruturais no estado sólido envolvendo: (a) estado cristalino para estado amorfo e (b) estado cristalino para estado cristalino.⁷

Dentro deste contexto, torna-se essencial para realizar uma caracterização completa de materiais sólidos hidratados, incluir estudos dedicados a processos de hidratação/desidratação, pois muitas propriedades podem ser alteradas pela presença de água na estrutura.^{21,22} Esses processos de hidratação/desidratação podem acontecer por diversos caminhos. Por exemplo, após a desidratação a estrutura pode ainda manter sua cristalinidade. Entretanto, em alguns casos a estrutura pode perdê-la, e assim, formar sólidos amorfos, que podem ser submetidos a um processo de reidratação, podendo ocorrer modificações estruturais e dar origem a uma estrutura nova (formas polimórficas) ou podendo voltar à estrutura original, porém, com uma perda de cristalinidade.^{7,20} É interessante ressaltar, que estes processos de desidratação podem reabsorver moléculas diferentes da original, ou seja, ocorrer troca de solvente, como exemplifica a Figura 2.4 a seguir.

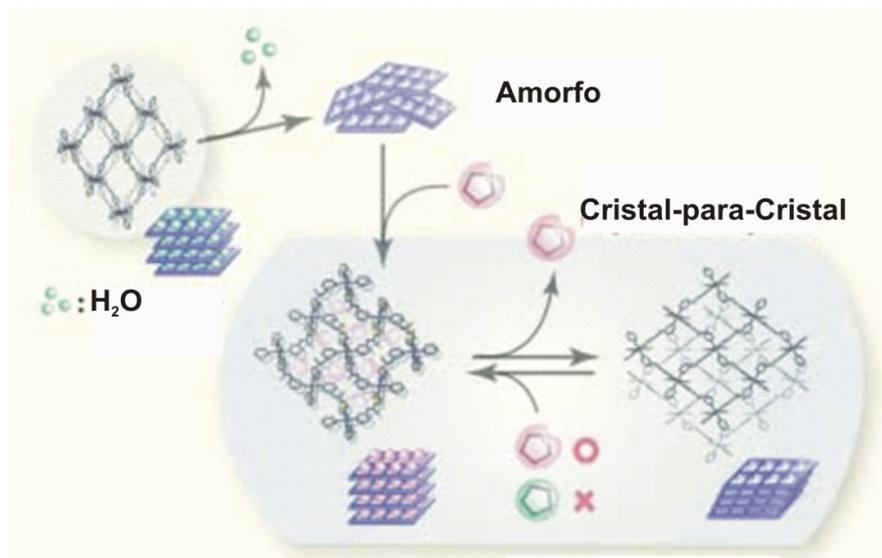


Figura 2.4. Transformações cristal-para-cristal e amorfo-para-cristal, envolvendo a troca de solventes.⁷

2.4. Uso de grupos aniônicos bifuncionais flexíveis para a construção de compostos com alta dimensionalidade.

Nos últimos anos, a construção de polímeros de coordenação através de íons metálicos e ligantes bifuncionais flexíveis ou rígidos tornou-se uma área de grande estudo por parte da Química Inorgânica Supramolecular. Particularmente, os estudos recentes têm focado mais no uso de ligantes rígidos.^{23,24} Ligantes flexíveis são raramente usados, devido à dificuldade que se tem em prever as estruturas finais, que são decorrentes das distintas configurações que podem ser adotadas pelo ligante flexível. Entretanto, esses ligantes vêm recebendo uma maior atenção devido às interessantes estruturas e topologias formadas.⁹

A literatura descreve alguns blocos construtores contendo ligantes flexíveis de três tipos: bis(carboxilatos), bis(fosfonatos) e bis(sulfonatos), que podem atuar de diferentes modos de coordenação com centros metálicos. Contudo, compostos contendo bis(fosfinatos), como por exemplo, {1,4-fenilenobis(metileno) bis(fenilfosfinato)} que foi utilizado nesta tese, não são tão comuns, existindo apenas um exemplo recente encontrado na literatura. Diante disso, foi feito um estudo com compostos análogos a este ligante (carboxilatos, fosfonatos e sulfonatos), ou seja, ligantes bifuncionais que contem o grupo orgânico *para*-xileno e duas unidades terminais de $-CO_2$, $-PO_3$, ou $-SO_3$, respectivamente.

2.4.1. Ligante bis(carboxilato): [Hexaaquobis(fenantrolina)dimangânês(II)(μ_2 -fenileno-1,4-diacetato)](fenileno-1,4-diacetato) monohidratado.

Em 2007 Jin e colaboradores²⁵ sintetizaram o composto $[\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CO}_2)\cdot(\text{H}_2\text{O})$ pela reação do ácido bis(carboxílico) com o sal do metal sob condições hidrotermais. Na estrutura do composto cada átomo de Mn(II) possui geometria de coordenação octaédrica, sendo que as duas posições apicais são ocupadas por dois átomos de oxigênio provenientes de uma molécula de água e de um ligante bis(carboxilato), e as posições equatoriais são ocupadas por dois átomos de nitrogênio da fenantrolina e por duas moléculas de água. Existem dois tipos de ligantes cristalograficamente independentes na estrutura e ambos adotam uma configuração *anti*. Observa-se que um dos ligantes está coordenado aos íons Mn(II) e o outro atua de contra-ânion (Figura 2.5). O ligante coordenado adota um modo de coordenação do tipo bis(monodentado) formando ponte entre dois centros metálicos, a presença de ligantes terminais de fenantrolina e água presentes na esfera de coordenação do metal impedem a propagação da estrutura, dessa forma, ocorre a formação de dímeros. Os dímeros, por sua vez, são interligados por ligações de hidrogênio formando uma rede bidimensional paralela ao plano (011), como mostra a Figura 2.6. Ocorrem também formação de ligações de hidrogênio entre o ligante não coordenado e moléculas de água solvatas na direção [100] formando uma estrutura supramolecular em três dimensões. Os autores concluem que a configuração adotada pelo ligante flexível 1,4-fenilenodiacetato é um importante fator na construção da estrutura final.

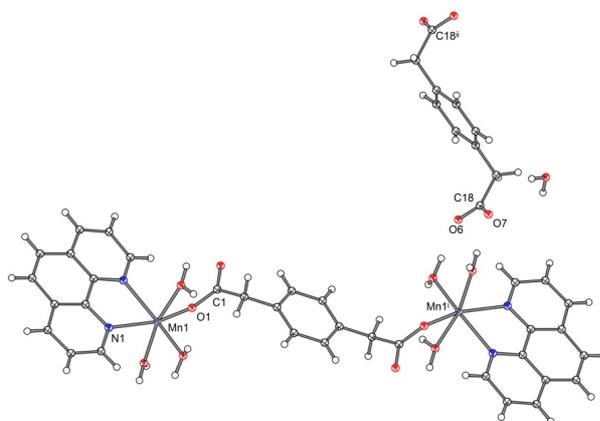


Figura 2.5. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto $[\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CO}_2)\cdot(\text{H}_2\text{O})$. Operadores de simetria: ⁱ: $1-x, -y, -z$; ⁱⁱ: $-1/2+x, -y, z$; ⁱⁱⁱ: $1/2-x, y, -z$.

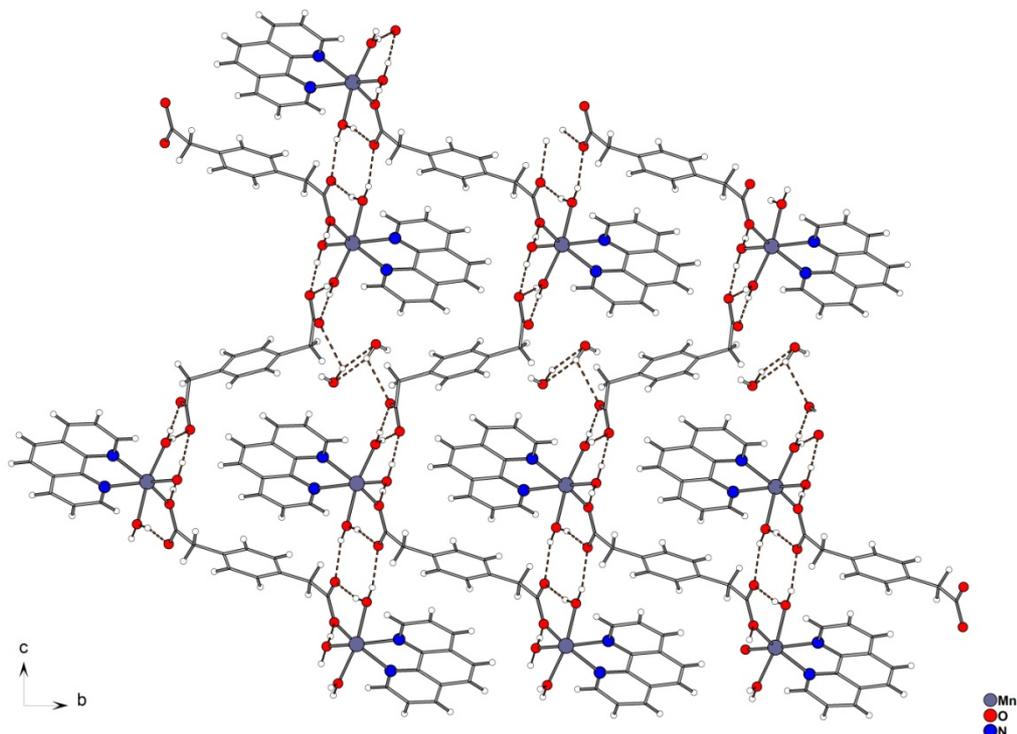


Figura 2.6. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio do composto $[\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CO}_2)(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{CO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

2.4.2. Compostos que apresentam conversão dinâmica de estado cristalino para estado cristalino.

Os próximos compostos apresentados nesta seção têm por finalidade demonstrar a interessante propriedade de “dinamismo estrutural” discutida anteriormente. Alguns dos compostos abordados nesta tese apresentam essa propriedade, e observa-se como característica em comum em compostos com “dinamismo estrutural” a presença de moléculas de água e de ligantes flexíveis. A grande vantagem de se obter estruturas flexíveis é que podem, muitas vezes, manter a sua cristalinidade após modificações, tais como hidratação/reidratação, e serem estudadas estruturalmente.²⁰

2.4.2.1. Ligante bis(fosfonato): *tecto*-poli-[diaquadicobalto(II)(μ 8-*p*-xileno difosfonato)]

Em 2006 Qiu e colaboradores²⁶ sintetizaram o composto $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{O}_3\text{PCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{PO}_3\}]$ pela reação do ácido bis(fosfônico) com o sal do metal sob condições hidrotermais. A análise por difração de raios-X de monocristal demonstra que o composto apresenta uma estrutura em três dimensões, formada por uma rede inorgânica bidimensional (cobalto-oxigênio) na direção [110] que é conectada pelo grupo $\text{P-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-P}$ na direção [001] (Figura 2.7 a). Os dois átomos de Co(II) cristalograficamente independentes apresentam geometria octaédrica, sendo que, cinco posições estão ocupadas por cinco átomos de oxigênio provenientes dos ligantes *p*-xileno difosfonato e uma posição ocupada por uma molécula de água (Figura 2.7 b).

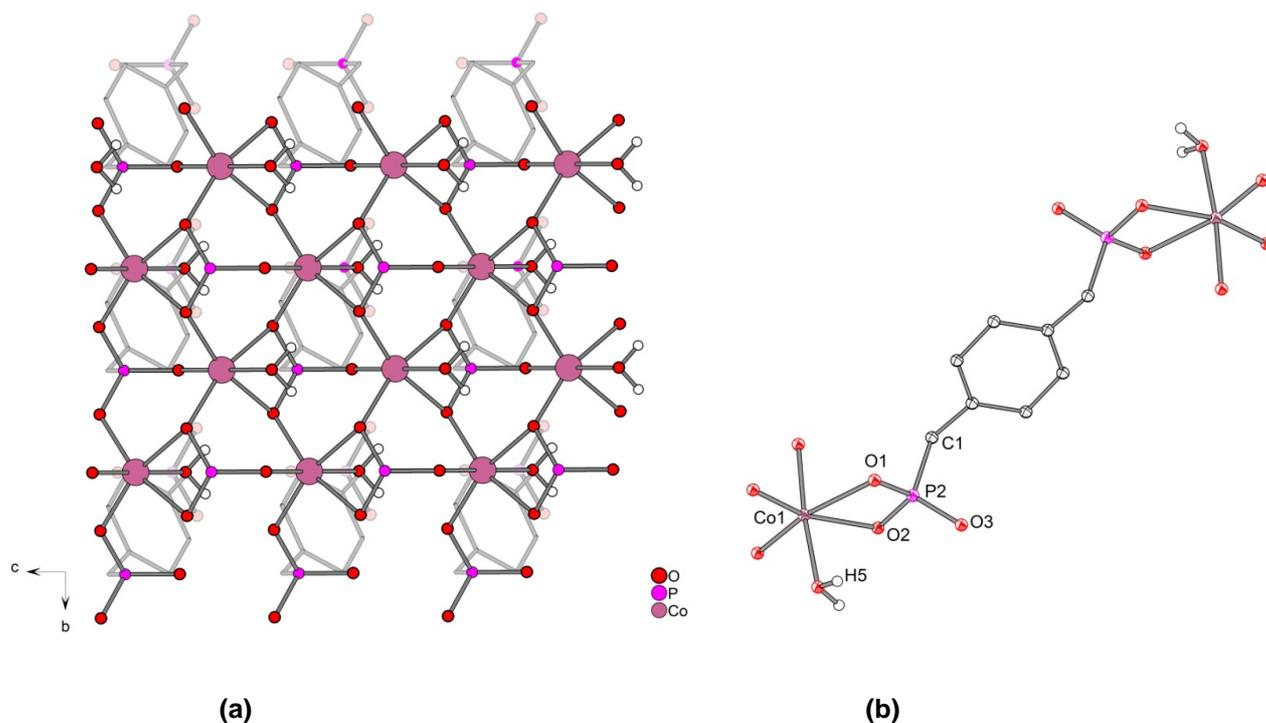


Figura 2.7. (a) Representação da rede bidimensional; (b) Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{O}_3\text{PCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{PO}_3\}]$.

Este composto apresenta a interessante propriedade de reversível hidratação/reidratação, ou seja, dinamismo estrutural entre estado cristalino para estado cristalino, que é acompanhada pela mudança de cor nos cristais, trocando da cor rosa (cobalto com geometria octaédrica) para cor azul (cobalto com geometria pirâmide de base quadrada), quando aquecidos acima de 350 °C durante duas horas (Figura 2.8). A estabilidade termal do composto foi estudada por análise

termogravimétrica (ATG), indicando a perda das duas moléculas de água coordenadas acima de 200 °C, e a decomposição do composto é observada acima de 500 °C. Considerando a estabilidade termal do composto foi feito um estudo por raios-X em policristais em diferentes temperaturas (350 °C, 400 °C e 500 °C). A Figura 2.9 mostra uma comparação entre raios-X em policristais simulado (a) e da amostra original (b) demonstrando pureza de fase, seguido pelos difratogramas da amostra aquecida a 350 °C (c), 400 °C (d) e 500 °C (e), indicando que não ocorre colapso na estrutura após a remoção da água, e finalmente o difratograma (f) indica a reversibilidade da estrutura após a reidratação. Os autores consideram este composto raro, visto que compostos organofosfonatos não preservam sua estrutura com aquecimentos em torno de 500 °C.

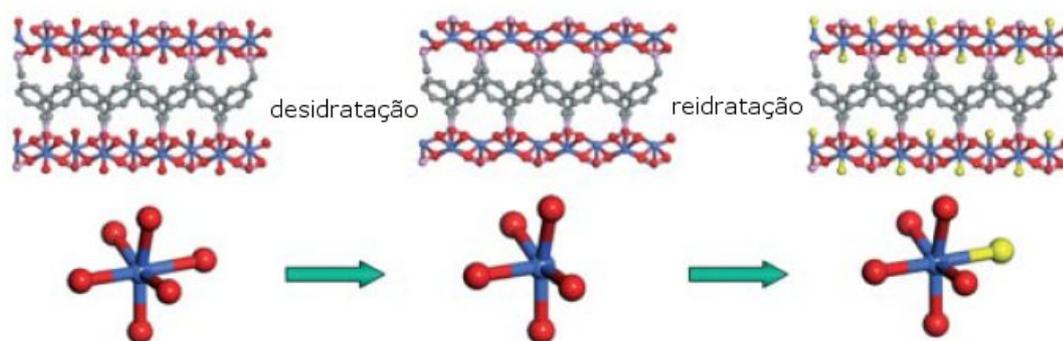


Figura 2.8. Representação do processo de desidratação/reidratação, mostrando a mudança do ambiente de coordenação de octaedro para pirâmido quadrado e finalmente retornando a octaedro.

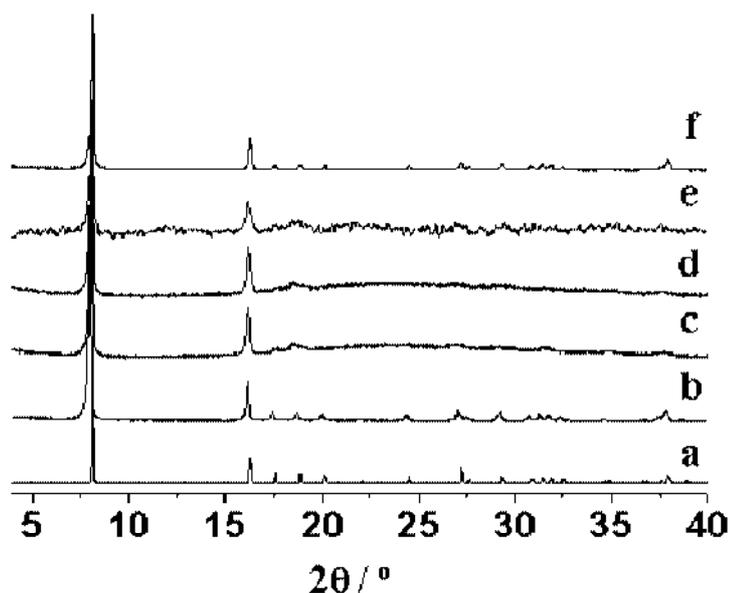


Figura 2.9. Padrão de difração de raios-X em policristais simulado a partir da estrutura de monocristal (a), amostra original (b), amostra desidratada após aquecimento a 350 °C (c), 400 °C (d), 500 °C (e), e amostra reidratada após aquecimento a 350 °C (f).

2.4.2.2. Ligante bis(fosfonato): $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha'\text{-para-xilenodisulfonato})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2\}$ e $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha'\text{-para-xilenodisulfonato})_{1.5}(\text{anilina})(\text{H}_2\text{O})_3\}$

Em 2006 Shimizu e colaboradores²⁷ sintetizaram o composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha'\text{-para-xilenodisulfonato})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ **A** pela combinação de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\cdot 3\text{Cl}$ com $\alpha,\alpha'\text{-para-xilenodisulfonato}$ de sódio. O composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha'\text{-para-xilenodisulfonato})_{1.5}(\text{anilina})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3$ **B** foi sintetizado pela combinação de **1** em água quente e excesso de anilina. A estrutura de **A** forma uma rede bidimensional paralela ao plano *ab* através de ligações de hidrogênio entre unidades octaédricas de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, alinhados ao longo de eixos *C4*, e quatro grupos sulfonatos vizinhos. As redes estão conectadas na direção de *c* por grupos *para-xileno* a uma distância de 12,74(1) Å, formando a terceira dimensão (Figura 2.10). A estrutura de **B** é semelhante a **A** ocorrendo a formação de redes bidimensionais. A diferença entre as duas estruturas encontra-se na conexão das redes bidimensionais, no caso de **B** elas são conectas pelo grupo orgânico *para-xileno* e a cada três grupamentos encontra-se uma molécula de anilina entre eles. Observa-se também uma aumento na distância interplanar em **B** (13,55(1) Å) devido a um alinhamento mais vertical dos grupos *para-xilenos* (Figura 2.11).

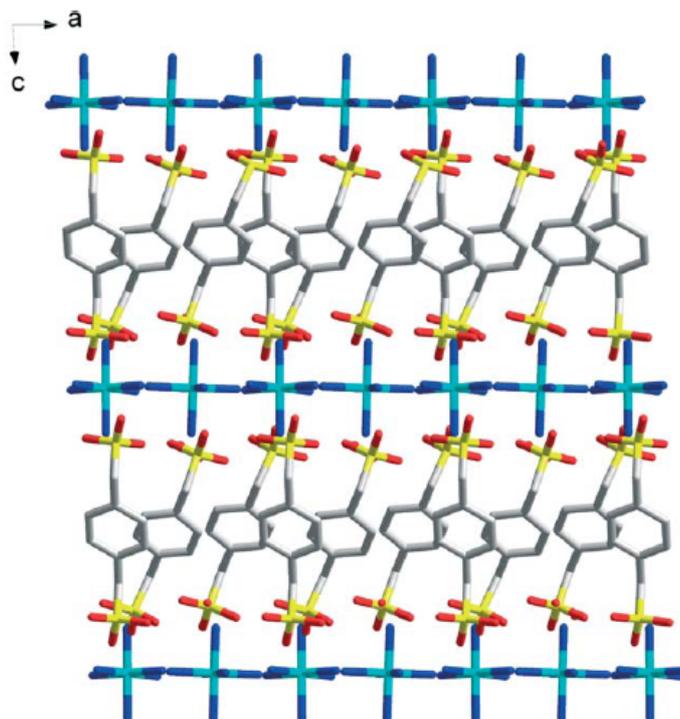


Figura 2.10. Representação da parte orgânica e inorgânica do composto do composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha'\text{-para-xilenodisulfonato})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2$ **A**.

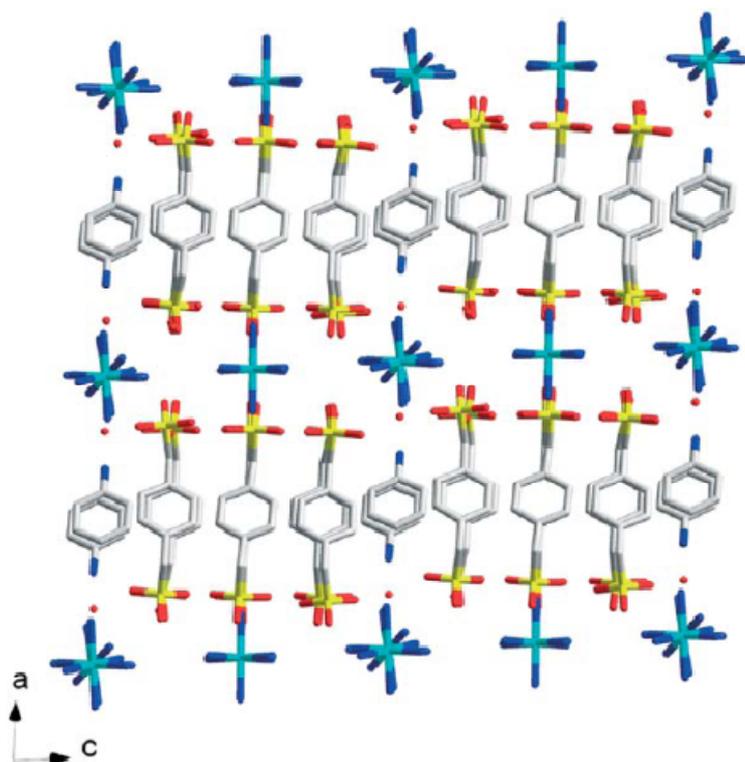


Figura 2.11. Representação da parte orgânica e inorgânica do composto do composto $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha, \alpha'\text{-para-xilenodisulfonato})_{1.5}(\text{anilina}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ **B**.

Os compostos **A** e **B** possuem habilidade de se interconverterem reversivelmente, e essa propriedade foi examinada por raios-X em policristais (resumidos na Figura 2.12). As Figuras 2.12a e 2.12b mostram os padrões de pó para **A** e **B**, respectivamente. O composto **A** quando imerso em anilina permanece como **A** (Fig. 2.12c). Desolvatação de **A** e **B** por aquecimento a 150 °C por 12 horas leva a uma conversão para a fase desidratada (composto **C**), Fig. 2.12d. O composto **C** quando exposto a vapor de água (w), é facilmente hidratado e convertido em **A** (Fig. 2.12e), mas quando o composto **C** é imerso em anilina não ocorre a conversão para **B** (Fig. 2.12f). No entanto, se o composto **C** é imerso em anilina em uma atmosfera úmida, ocorre facilmente a conversão para o composto **B** (Fig. 2.12g). Estas observações sugerem que existe um mecanismo de cooperação envolvendo a água e a anilina que formam uma complexa rede de ligações de hidrogênio.

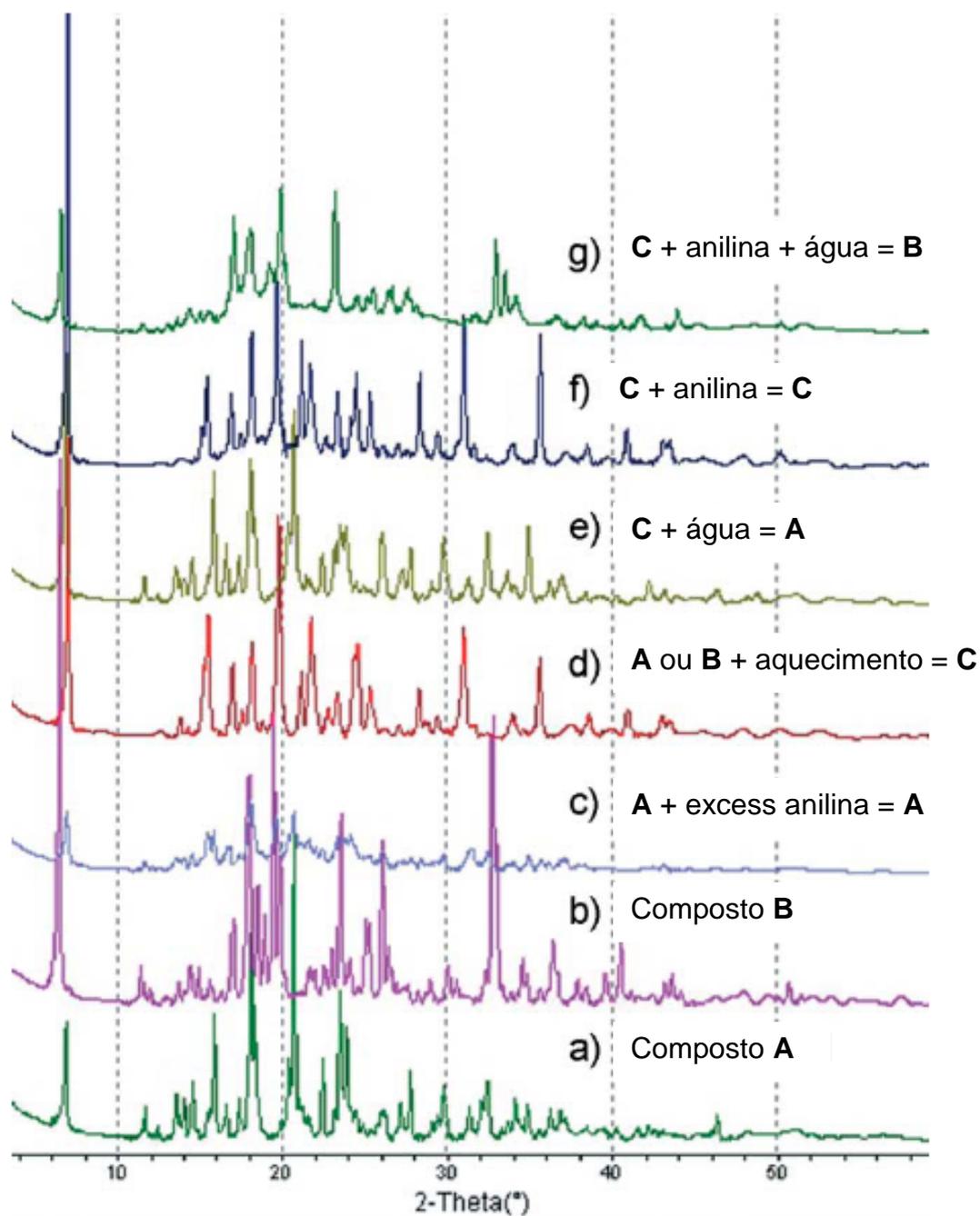


Figura 2.12. Padrão de difração de raios-X em policristais simulado a partir da estrutura de monocristal, composto A (a), composto B (b), composto A mais excesso de anilina (c), composto C(d), composto A reidratado (e), composto C mais anilina (f), composto C mais anilina mais água (g).

2.4.2.3. Ligante bis(fosfinato): *phyllo*-poli-[diaquacobre(II)(μ -4,4'-bipiridina- κ^2N,N')]- $\{\mu$ -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- κ^2O,O' \} dihidratado

O único exemplo de estrutura cristalina envolvendo o ligante {1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)} foi encontrado recentemente na literatura. Em 2010 Constantino e colaboradores²⁸ sintetizaram o composto $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{PMPP})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{PMPP} = \text{O}_2\text{PPhCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{PhPO}_2$), pela combinação de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ácido H_2PMPP e 4,4'-bipiridina (razão 1:1:1) em água. Análise cristalográfica por raios-X em monocristal revela que o composto é formado por cadeias onduladas de $[\text{Cu}(\text{PMPP})(\text{H}_2\text{O})_2]$ que estão interconectadas por ligantes 4,4'-bipy, resultando na formação de uma estrutura polimérica bidimensional, semelhante a uma grade retangular, com as distâncias $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ variando em $11,073(5) \times 11,314(2) \text{ \AA}$, conforme apresentado na Figura 2.13a. No composto os átomos de Cu estão localizados em um eixo C_2 , e adotam um ambiente de coordenação octaédrico (Figura 2.13b), possuindo o plano equatorial formado por dois oxigênios, provenientes de dois ligantes bis(fosfinatos) e por duas moléculas de água. Os dois átomos de nitrogênio, de duas 4,4'-bipy diferentes, estão em posição *trans* um para o outro, ocupando as posições axiais.

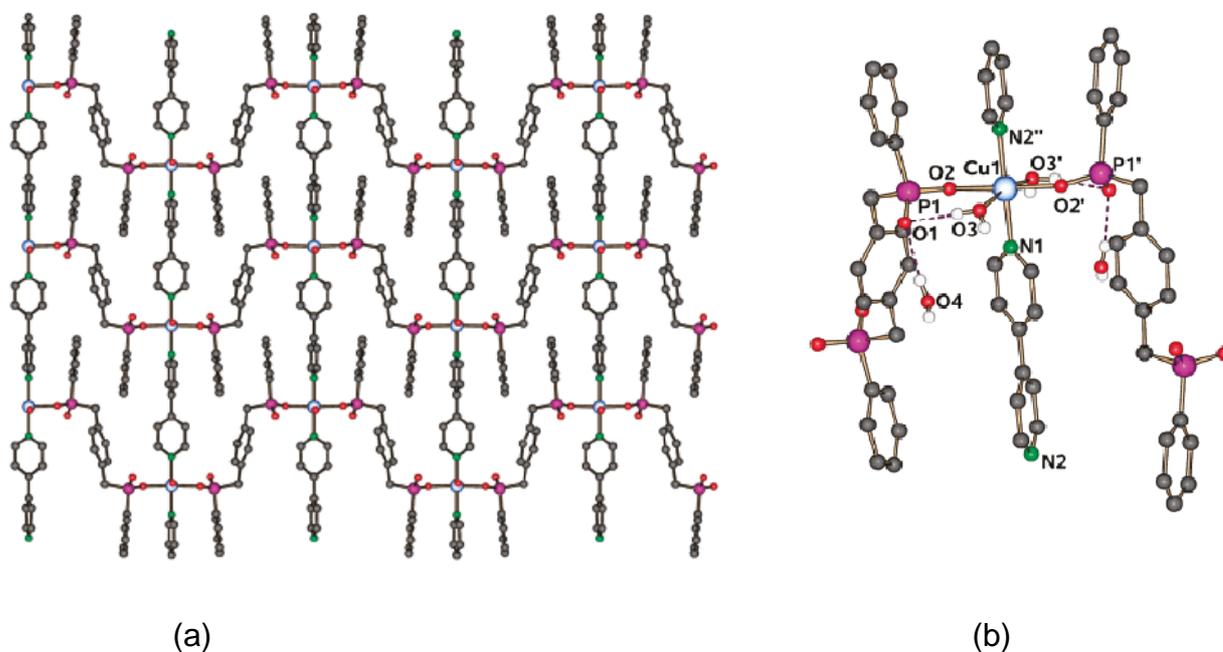


Figura 2.13. (a) Representação da rede polimérica bidimensional; (b) Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{PCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2\text{PO}_3)]$.

Foi observado que o composto $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipy})(\text{PMPP})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ apresenta uma conversão dinâmica (estado cristalino para estado cristalino), envolvendo a remoção e o retorno de moléculas de água coordenadas e solvatas, o estudo foi acompanhado por difração de raios-X em policristais, e mostra uma dependência da temperatura. Quando o composto é submetido a um aquecimento a $120\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a formação de uma nova fase cristalina. Esta fase é considerada estável a temperatura ambiente. A fase hidratada original é regenerada após submeter à fase desidratada em contato com água por poucos minutos, Figura 2.14.

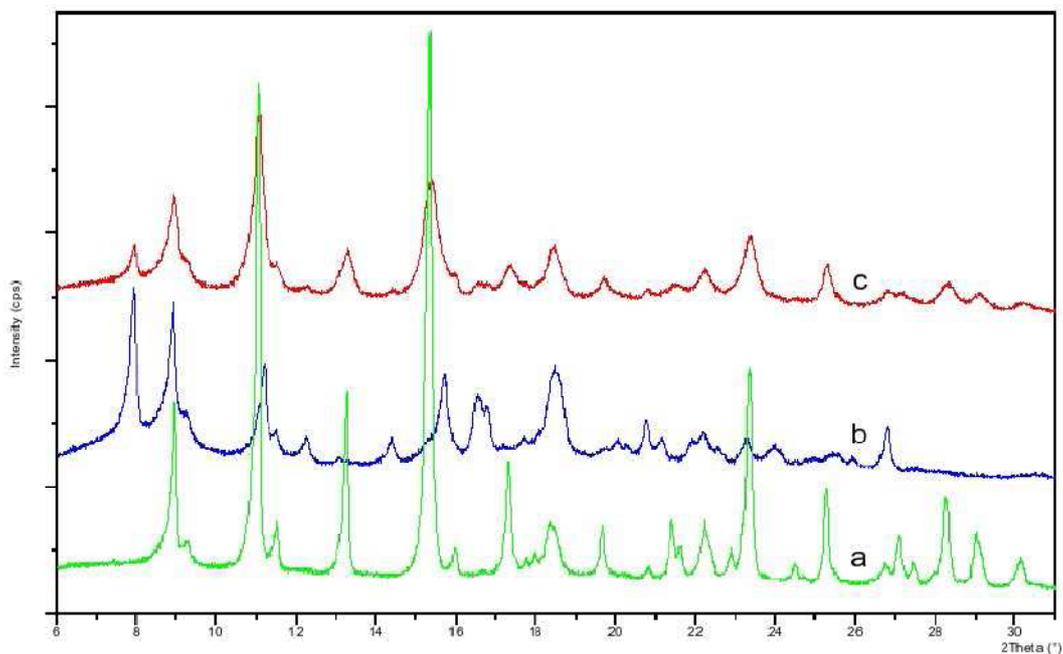


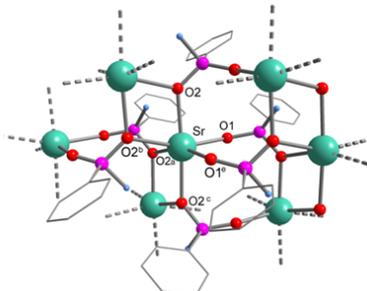
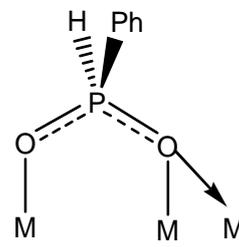
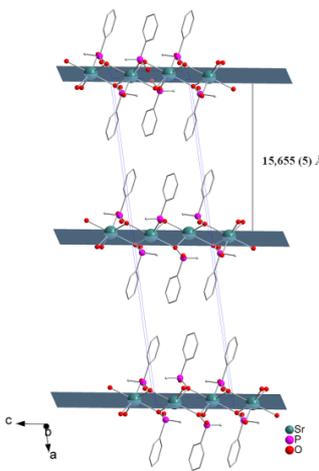
Figura 2.14. Padrão de difração de raios-X em policristais da amostra original (a), amostra após aquecimento a $120\text{ }^\circ\text{C}$ (b), e amostra reidratada após contato com água (c).

2.5. Fosfinatos de Metais Alcalinos Terrosos na Formação de Compostos Bidimensionais e Unidimensionais.

Polímeros do tipo fosfinatos metálicos $M(O_2PRR')_n$, entre os quais os mais estudados são os fosfinatos metálicos divalentes, formam uma classe de polímeros inorgânicos com grande potencial na síntese de novos materiais, devido, principalmente a versatilidade de coordenação aos centros metálicos e a estabilidade dos compostos resultantes.²⁹

Neste item, serão relatados alguns compostos do tipo fosfinatos envolvendo os mesmos metais alcalinos terrosos discutidos nesta tese, os quais se apresentam bastantes escassos na literatura, mas obtidos com grande sucesso pelo nosso grupo de pesquisa. As estruturas cristalinas, os modos de coordenação dos ligantes fosfinatos e as estruturas dos compostos relatados por Siqueira,³⁰ da Silva³¹ e Facco³² estão representados na Tabela 2.2. Os principais dados referentes a estas estruturas estão dispostos na Tabela 2.3. Estes ligantes são ânions que podem se coordenar a centros metálicos de diferentes formas para formar polímeros de coordenação.

Tabela 2.2: (a) Representação da geometria dos centros metálicos dos compostos. (b) Representação do modo de coordenação do ligante fosfinato. (c) Representação da sobreposição das redes bidimensionais.

	(a)	(b)	(c)
	<i>Phyllo-poli-[estrôncio(bis-μ-fenilfosfinato-κOk²O, O¹)]</i>		
(i)			

<i>Phyllo-poli-[(aquabário)(bis-μ-fenilfosfinato-κOκ²O,O')]</i>			
(ii)			
<i>Phyllo-poli-[(aquaestrôncio)(bis-μ-etilfosfinato-κ²O,O')]</i>			
(iii)			
<i>Phyllo-poli-[(aquacálcio)(bis-μ-etilfosfinato-κOκ²O,O')]</i>			
(iv)			
<i>Catena-poli-[piridin-κN-cálcio-bis(μ-difenilfosfinato-κ²O,O')]</i>			
(v)			<p>Não apresenta</p>

Catena-poli-[aquabário-bis(μ -difenilfosfinato $\kappa^2 O, O'$)]			
(vi)			Não apresenta

Composto e operações de simetria para gerar os átomos equivalentes: **(i)** *phyllo*-poli-[Sr(O₂PPh)₂]; ^a: x, y+1, z; ^b: x, -y, z-1/2; ^c: -x+1, 1+y, -z-1/2; ^d: 1+x, -y, -z; ^e: -x+1, y, -z-1/2; ^f: 1+x, -y, -z **(ii)** *phyllo*-poli-[Ba(O₂PPh)₂](OH₂); ^a: 1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; ^b: -1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; ^c: -1/2 x, y, -1/2+z; ^d: -1/2+x, y, 3/2-z; ^e: x, y, 1+z. **(iii)** *phyllo*-poli-[Sr(O₂PHEt)₂](OH₂)₄; ^a: -x+1, -y, -z+1; ^b: -1/2+x, 1/2-y, 3/2-z; ^c: -1/2 x, y, -1/2+z; ^d: -1/2+x, y, 3/2-z; ^e: x, y, 1+z. **(iv)** *phyllo*-poli-[Ca(O₂PHEt)₂](OH₂); ^a: 2-x, 1/2+y, 1/2-z; ^b: 2-x, 2-y, -z; ^c: 2-x, 1-y, -z. **(v)** *catena*-poli-[Ca(O₂PPh)₂](Py₂); ^a: x+1, y, z; ^b: -x+1, -y, -z+1; ^c: -x+2, -y, -z+1. **(vi)** *catena*-poli-[Ba(O₂PPh)₂](OH₂); ^a: -x-1/2, y+1/2, z; ^b: -x, y-1/2, z; ^c: x, y-1, z.

Tabela 2.3: Principais dados referentes aos compostos relatados por Siqueira, Facco e Silva.

Fórmula Mínima	[Sr(O ₂ PPH) ₂]	[Ba(O ₂ PPH) ₂ (OH ₂)]	[Sr(O ₂ PHEt) ₂ (OH ₂)]	[Ca(O ₂ PHEt) ₂ (OH ₂)]	[Ca(O ₂ PPh ₂) ₂](Py ₂)	[Ba(O ₂ PPh ₂) ₂ (OH ₂)]
Nº de coordenação do metal	6	7	7	6	6	8
Geometria de coordenação do metal*	oh	bp	bp	oh	oh	apq
Dimensionalidade do polímero**	B	B	B	B	U	U
Faixa de comprimento da ligação M-O (Å)	2,412(5)- 2,583(4)	2,743(3)- 2,883(3)	2,2856(17)- 2,325(2)	2,227(2)- 2,410(2)	2,273(2)- 2,327(2)	2,638(3)- 2,922(3)
Comprimento das Ligações P-O (Å)	1,492(5) e 1,510(5)	1,505(2) e 1,499(2)	1,484(2) e 1,476(2)	1,503(2) e 1,510(2)	1,4914(16) e 1,5048(15)	1,501(3) e 1,508(3)

* bq - bipirâmide pentagonal; oh - octaédrica; apq - antiprisma quadrado. ** U - unidimensional; B - bidimensional.

Estes polímeros de coordenação apresentam três diferentes ligantes fosfinatos com variações no grupamento orgânico R. Assim, é possível observar um aumento do volume desses ligantes na seguinte ordem etilfosfinato < fenilfosfinato < difenilfosfinato; essas variações de volume influenciam diretamente nas características estruturais desses compostos. Uma destas variações é observada nas distâncias interplanares apresentadas pelos compostos bidimensionais. Os que possuem o ligante fenilfosfinato apresentam uma distância interplanar maior em relação aos compostos contendo o ligante etilfosfinato, conseqüência do maior volume do anel fenílico. Outra variação observada é na dimensionalidade dos compostos contendo o ligante difenilfosfinato, os quais formam compostos unidimensionais. Deste modo, a dimensão desses compostos é uma função direta do volume dos grupamentos R dos ligantes fosfinatos.

2.6. Topologia de redes cristalinas

Uma abordagem conceitual para redes poliméricas bidimensionais baseia-se na idéia de construção de uma sucessão de pontos, ou nós (ex. sítios metálicos), unidos por espaçadores (ex. ligantes em ponte), podendo ser claramente definidos como uma conectividade ou topologia.³³ Esta forma de conectividade pode ser descrita em linguagem matemática, dada em termos de símbolos gerais (n, p), onde n é o número de nós presentes no menor caminho fechado na rede polimérica (símbolo de Schläfli) e p é o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança. A Figura 2.15 mostra alguns exemplos de redes poliméricas 2-D e a topologia adotada.

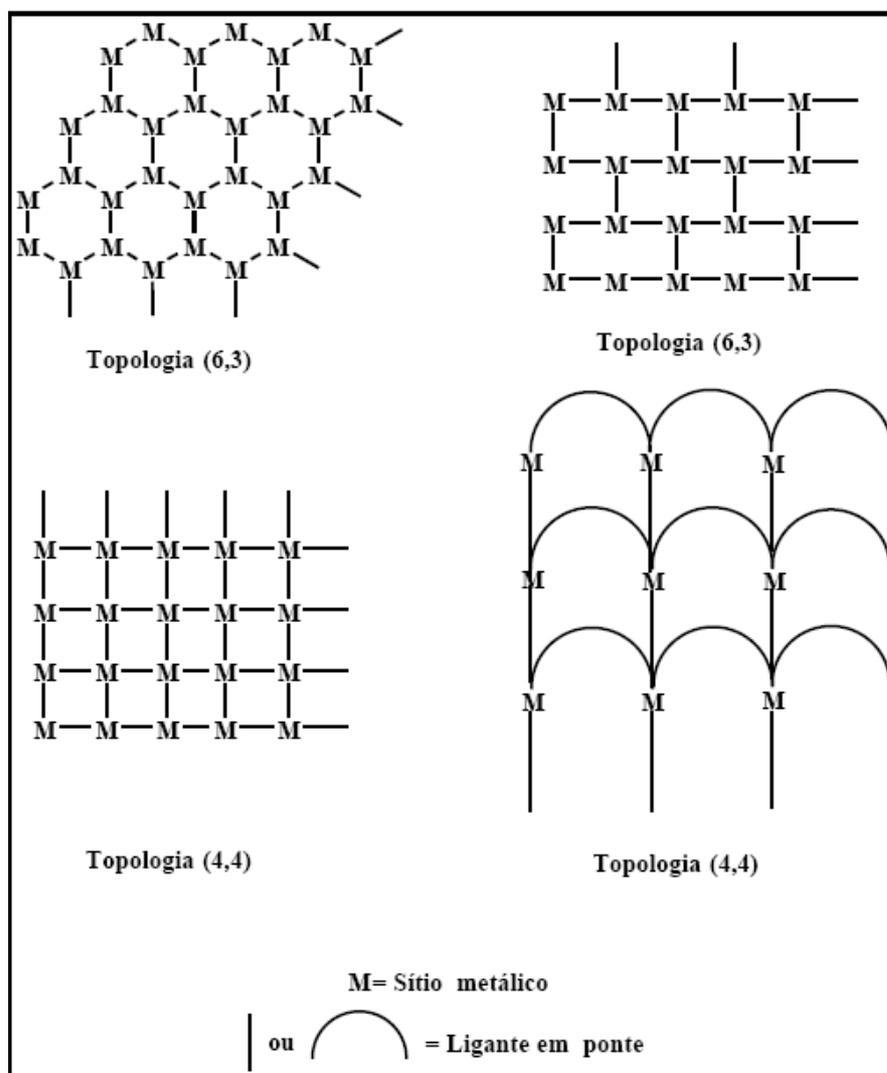


Figura 2.15. Representação esquemática de redes poliméricas 2-D mostrando exemplos de topologias (6,3) e (4,4).

Neste trabalho, onde algumas redes apresentam mais de um tipo de polígono, é conveniente utilizar a nomenclatura proposta por O’Keeffe e Hyde.³⁴ Neste caso, deve-se escolher um vértice, que representa um átomo da topologia, e observar as formas geométricas que se formam em volta deste vértice e quantas vezes estas formas geométricas se repetem em seqüência. Tomando como exemplo a Figura 2.16 a que mostra uma topologia $3^2.4.3.4$, se escolhermos um vértice qualquer, aqui representado por um círculo, este vértice é compartilhado por dois triângulos, 3^2 , um quadrado, 4, um triângulo, 3 e outro quadrado, 4, nesta seqüência. No caso da Figura 2.16 b, a topologia é representada por $3.4.6.4$, onde um vértice é compartilhado por um triângulo, 3, um quadrado, 4, um hexágono, 6 e um quadrado, 4, respectivamente.

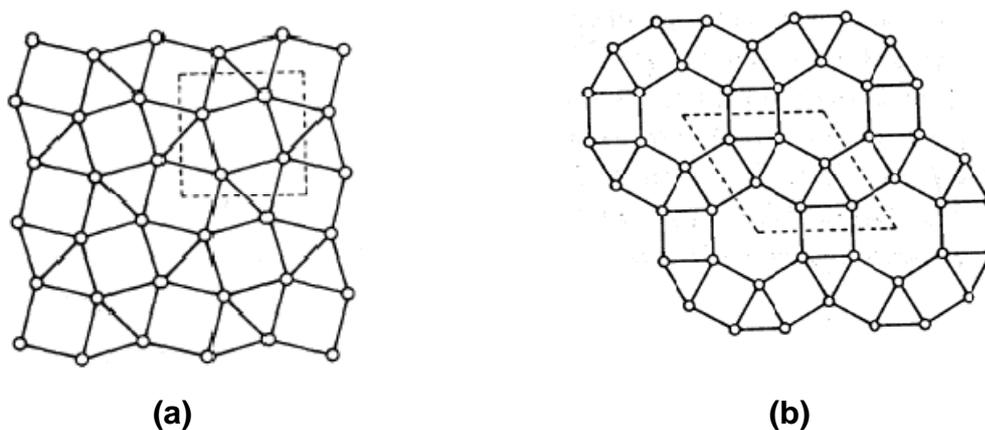


Figura 2.16. (a) Representação de uma rede com topologia $3^2.4.3.4$; (b) Representação de uma rede com topologia $3.4.6.4$.

3. Materiais e Métodos

3.1. Espectroscopia de infravermelho

Para a análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, foram confeccionadas pastilhas sólidas com os compostos macerados e brometo de potássio em uma proporção 1:50 (2 mg/100 mg) composto/KBr. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} . Os espectros foram registrados na região de 400 – 4000 cm^{-1} e encontram-se dispostos no Anexo A.

3.2. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos compostos **8** a **11** foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG-60WS, utilizando-se uma elevação de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto, até 900 $^{\circ}\text{C}$. Os dados de análise termogravimétrica foram coletados e tratados com auxílio do programa TA-60WS, que acompanha o aparelho.

3.3. Análise elementar

Os complexos foram analisados quanto aos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio em um equipamento Thermo Electron Analisador Elementar modelo FlashEA 1112. Como substância padrão utilizada para calibrar o equipamento foi empregado o 2,5-*bis*(5-*tert*-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, BBOT) que apresenta 72,53% de C, 6,09% de H, 6,51% de N, 7,44% de S e 7,43% de O.

3.4. Solventes e reagentes

Os solventes foram adquiridos da Vetec[®] e Merck[®]. Os solventes diclorometano e metanol foram tratados conforme técnicas descritas na literatura.³⁶ Os reagentes ácido fenilfosfínico, 1,4-dibromoxileno foram adquiridos da empresa Aldrich[®] e utilizados como recebidos. Os reagentes clorotrimetilsilano e diisopropilamina foram adquiridos junto à Aldrich[®] e destilados sob atmosfera inerte.

3.5. Espectroscopia Eletrônica UV-vis

Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta para os compostos foram obtidos em um Espectrofotômetro UV-Vis 1650 PC *Shimadzu*. As leituras em solução foram efetuadas em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. Utilizaram-se solventes de grau espectroscópico para cada amostra.

3.6. Difração de raios-X em policristais

Os dados do padrão de difração de raios-X das amostras foram coletados em um equipamento Bruker D8 Advance, nas seguintes condições: radiação de cobre ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$); velocidade do goniômetro de $0,01^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 0,5 segundo por passo e coletados de 4 a $60^\circ 2\theta$. Os dados foram tratados para a forma de gráficos utilizando-se o programa Microsoft Excel[®]. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões das estruturas cristalinas. Os refinamentos pelo método de Rietveld³⁵ foram executados no *software* Bruker-AXS Topas V3.

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se os parâmetros da célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos.

3.7. Difração de raios-X em monocristal

Os cristais foram selecionados manualmente, com o auxílio de uma lupa, e colados na extremidade de um fio de vidro de diâmetro aproximado de 0,1 mm. Este sistema cristal/fio de vidro foi então fixado em uma cabeça de goniômetro e

centralizado óticamente. Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos complexos foram obtidos em um difratômetro automático de quatro ciclos com detector de área, Bruker X8 Kappa APEX-II CCD com fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) com monocromador de monocristal de grafite.

A suíte de programas do APEX2 (versão 2) A foi utilizada na determinação dos parâmetros da cela cristalina e retículo de Bravais preliminar dos compostos **1-7**, **9**, **10**·2H₂O e **11**, que foram obtidos com base no refinamento das reflexões de 24 imagens preliminares coletados em 3 regiões do espaço recíproco. A estratégia da coleção completa foi feita com o programa COSMO, com varreduras ω e Φ para atingir 100% das reflexões únicas com uma redundância de aproximadamente quatro, usando uma largura de varredura por imagem de 0,5° para todos os compostos. O tempo de imagem foi constante por estrutura e estimado pelas intensidades vistas nas imagens preliminares. As estratégias atingiram toda a esfera de Ewald. As imagens coletadas foram submetidas à redução dos dados envolvendo correções de polarização e Lorentz com o programa SAINT,³⁷ que forneceu as intensidades brutas e a cela final. Correções de absorção e de escala foram feitas com o programa SADABS ou TWINABS³⁸ para gerar as intensidades finais. A análise em função da simetria métrica, das estatísticas das reflexões e das condições de extinção, foram feitas pelo programa XPREP,³⁸ a fim de confirmar o sistema cristalino, retículo de Bravais e os elementos de simetria de translação que podem compor o grupo espacial. Baseados nestes dados, um grupo espacial foi escolhido como mais provável.

A solução inicial foi determinada por métodos diretos usando SHELXS do suíte WinGX.³⁹ Com subseqüentes ciclos de refinamento usando SHELXL, os demais átomos, com exceção do hidrogênio, foram localizados no mapa da diferença de Fourier e incluídos no refinamento com parâmetros de deslocamento isotrópicos. Ciclos seguintes de refinamento foram feitos usando parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides. Finalmente, os átomos de hidrogênio foram observados no mapa de diferença de Fourier como descrito abaixo e os ciclos finais de refinamento feitos até que mudanças significantes dos parâmetros não fossem observadas.

As coordenadas dos átomos de hidrogênio da piridina no composto **9** e dos anéis aromáticos do ligante bisfosfinato presente em todos os compostos

apresentados foram calculadas com base na geometria do grupo orgânico a que pertence. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento, em posições calculadas, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos de carbono e refinados como grupos rígidos (distância C-H = 0,93 Å a 296 K e 0,95 Å a 100 K) e fator de temperatura como sendo 1,2 vezes o fator dos carbonos aos quais estão ligados ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$). Os hidrogênios das moléculas de água presentes nos compostos **5**, **6**, **7**, **9**, **10**·2H₂O e **11** foram localizados através da determinação da densidade eletrônica residual no mapa da diferença Fourier. Os átomos de hidrogênio do cátion amônio presente no composto **2** foram idealizados como grupos rígidos (distância N-H = 1,03 Å e ângulos H-N-H = 109,5°) e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Para todos os compostos o pico mais alto de densidade eletrônica residual ficou dentro do padrão de 0,5 e⁻·Å⁻³, com exceção dos compostos **3** e **5** que apresentam uma densidade superior a este valor, sendo que este pico fica a uma distância menor de 0,5 Å do metal. Este fato ocorre em decorrência destas estruturas apresentarem átomos pesados, como prata e bário, respectivamente.

Os compostos **5** e **9** apresentaram gemação do tipo não-meroédrica. Em que ocorre, em cada caso dos compostos **5** e **9**, a presença de dois cristais idênticos (não necessariamente do mesmo tamanho), aparentando ser um único cristal. Inicialmente as reflexões fora do retículo foram separadas em outro grupo, e foi determinada uma cela para cada retículo (componente), sendo as duas celas iguais, porém, com matrizes de orientações diferentes. O refinamento foi feito com as duas celas, e no lugar de *SADABS*, foi usado o programa *TWINABS*, que separa as refrações de cada componente e as refrações que estão sobrepostas (dos dois componentes). São criados os arquivos HKLF4, com um só componente, para uma solução e refinamento inicial da estrutura e HKLF5 contendo os dois componentes mais as reflexões sobrepostas, para um refinamento final da estrutura. Para o composto **5** a razão dos dois componentes é 62%:38% e para o composto **9** a razão é 66%:34%.

O programa *Diamond*⁴⁰ foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas dos complexos determinadas através de difração de raios-X em monocristal. As tabelas completas contendo os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3.

Tabela 3.1: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**.

Composto	1	2	3	4
Fórmula molecular	C ₂₀ H ₂₀ O ₄ P ₂	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₄ P ₂	C ₂₀ H ₁₈ Ag ₂ O ₄ P ₂	C ₃₀ H ₂₈ MnO ₆ P ₃
Massa molecular (g·mol ⁻¹)	386,30	420,37	600,02	632,37
Tamanho do cristal (mm ³)	0,44 x 0,28 x 0,06	0,18 x 0,15 x 0,14	0,25 x 0,17 x 0,11	0,17 x 0,065 x 0,045
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	19,228(5) Å	6,7929(2)	6,2195(3)	22,3876(5)
<i>b</i> /Å	6,0354(17) Å	11,6559(3)	11,7361(6)	5,3476(3)
<i>c</i> /Å	7,943(2) Å	14,2473(4)	13,3615(7)	26,0277(6)
α /°	90	84,501(2)	85,705(3)	90
β /°	98,987(15)	84,881(3)	83,824(3)	114,782(7)
γ /°	90	74,841(2)	77,469(3)	90
<i>V</i> /Å ³	910,5(4)	1484,17(17)	945,20(8)	2829,08(11)
<i>Z</i>	2	2	2	4
<i>T</i> (K)	296(2)	296(2)	120(2)	200(2)
ρ_{calc} (mg·m ⁻³)	1,409	1,291	2,108	1,974
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,262	0,228	2,266	0,680
Região de varredura angular θ (°)	3,22–30,70	3,11–30,71	3,37–33,15	3,14–30,57
Índices de varredura <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-27 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Refl. Coletadas	10678	25265	16259	37362
Refl. Independentes	2781	6498	6857	8623
<i>R</i> _{int}	0,0760	0,0476	0,0200	0,0630
<i>R</i> _{sig}	0,0883	0,0656	0,0298	0,0629
Critério de observação	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Número de parâmetros	122	253	253	365
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> _{min}	0,8935	0,9600	0,5989	0,85095
<i>T</i> _{max}	0,9845	0,9687	0,7854	1
<i>F</i> (000)	404	444	588	1304
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	0,982	1,168	0,976	1,044
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0512 <i>wR</i> ₂ = 0,1102	<i>R</i> ₁ = 0,0600 <i>wR</i> ₂ = 0,1527	<i>R</i> ₁ = 0,0354 <i>wR</i> ₂ = 0,0935	<i>R</i> ₁ = 0,0461 <i>wR</i> ₂ = 0,0982
Densidade eletrônica residual ($\rho_{\text{máx}}$ $\rho_{\text{mín}}$) [e·Å ⁻³]	0,477 e -0,440	0,870 e -0,574	2,794 e -1,520	0,440 e -0,427

Tabela 3.2: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos **5**, **6** e **7**.

Composto	5	6	7
Fórmula molecular	$C_{20}H_{26}BaO_8P_2$	$C_{40}H_{52,50}O_{16,25}P_4Sr_2$	$C_{40}H_{51,90}O_{15,62}P_4Ca_2$
Massa molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	593,69	1092,44	987,91
Tamanho do cristal (mm^3)	0,27 x 0,15 x 0,07	0,43 x 0,19 x 0,09	0,13 x 0,11 x 0,08
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	6,2542(2)	13,158(3)	13,0328(15)
$b/\text{Å}$	11,7876(3)	13,251(3)	13,1206(14)
$c/\text{Å}$	16,2073(4)	15,163(4)	14,8646(17)
$\alpha/^\circ$	79,525(2)	71,696(1)	72,849(7)
$\beta/^\circ$	89,5040(10)	67,223(1)	66,753(7)
$\gamma/^\circ$	81,040(2)	83,158(3)	83,275(7)
$V/\text{Å}^3$	1160,35(6)	2314,31(10)	2231,6(4)
Z	2	2	2
T(K)	100(2)	100(2)	100(2)
ρ_{calc} ($mg \cdot m^{-3}$)	1,699	1,568	1,273
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	1,892	2,511	0,303
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	3,30–30,55	2,33–30,58	1,55–28,48
Índices de varredura h, k, l	$-8 \leq h \leq 8,$ $-16 \leq k \leq 16,$ $0 \leq l \leq 23$	$-18 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 18,$ $-21 \leq l \leq 21$	$-17 \leq h \leq 17,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-19 \leq l \leq 19$
Refl. Coletadas	48416	59798	39713
Refl. Independentes	13336	14069	11147
R_{int}	0,0478	0,0435	0,0690
R_{sig}	0,1068	0,0582	0,0393
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	313	622	640
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
T_{min}	0,6291	0,4114	0,7837
T_{max}	0,8790	0,8055	0,9219
F(000)	444	1117	1080
Goodness-of-fit (F^2)	0,786	1,041	1,270
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0341$ $wR_2 = 0,0419$	$R_1 = 0,0401$ $wR_2 = 0,0952$	$R_1 = 0,0445$ $wR_2 = 0,0844$
Densidade eletrônica residual ($\rho_{\text{máx}} \rho_{\text{min}}$) [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	1,276 e -0,744	0,590 e -1,253	0,362 e -0,389

Tabela 3.3: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos **9**, **10**·H₂O e **11**.

Composto	9	10 ·H ₂ O	11
Fórmula molecular	C ₃₀ H ₃₆ CoN ₂ O ₈ P ₂	C ₂₀ H ₃₄ CoO ₁₂ P ₂	C ₂₀ H ₃₄ NiO ₁₂ P ₂
Massa molecular (g·mol ⁻¹)	673,48	587,34	587,12
Tamanho do cristal (mm ³)	0,19 x 0,15 x 0,04	0,26 x 0,08 x 0,04	0,31 x 0,11 x 0,04
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> /Å	14,8457(7)	6,7126(4)	6,6846(3)
<i>b</i> /Å	6,5128(3)	8,2638(4)	8,2147(4)
<i>c</i> /Å	16,7001(7)	12,9832(9)	12,9464(9)
α /°	90	101,886(4)	101,525(5)
β /°	99,602(2)	97,891(4)	97,546(5)
γ /°	90	104,843(3)	104,945(3)
<i>V</i> /Å ³	1592,06(12)	667,35(7)	660,34(6)
<i>Z</i>	2	1	1
<i>T</i> (K)	296(2)	296(2)	296(2)
ρ_{calc} (mg·m ⁻³)	1,405	1,461	1,476
Coeficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	0,691	0,820	0,913
Região de varredura angular θ (°)	3,03–30,52	2,63–30,05	3,21–30,13
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 20, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 9, 0 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-8 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Refl. Coletadas	29156	21685	16549
Refl. Independentes	8489	3895	3875
<i>R</i> _{int}	0,0491	0,0792	0,0723
<i>R</i> _{sig}	0,0841	0,0775	0,0895
Critério de observação	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]
Número de parâmetros	209	192	184
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> _{min}	0,8800	0,8151	0,7649
<i>T</i> _{max}	0,9729	0,9679	0,9644
<i>F</i> (000)	702	307	308
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	0,833	1,026	0,990
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0366 <i>wR</i> ₂ = 0,0685	<i>R</i> ₁ = 0,0453 <i>wR</i> ₂ = 0,0829	<i>R</i> ₁ = 0,0458 <i>wR</i> ₂ = 0,0859
Densidade eletrônica residual ($\rho_{\text{máx}}$ ρ_{min}) [e·Å ⁻³]	0,362 e -0,299	0,428 e -0,434	0,338 e -0,488

3.8. Procedimentos experimentais

3.8.1. Síntese de ácido {1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínico)} **1** ⁴¹

Em um balão de 250 mL, com três bocas, equipado com agitador magnético e funil de adição de sólidos contendo 1,86 g de 1,4-dibromoxileno, foi adicionado 2,00 g (14,1 mmols) de ácido fenilfosfínico. O balão foi fechado e o meio reacional foi evacuado e rapidamente teve sua atmosfera preenchida com argônio. Em seguida, 30 mL de diclorometano - destilado em atmosfera inerte - foram transferidos para dentro do balão, com auxílio de uma seringa e agulha. O balão foi agitado até dissolver completamente o ácido fenilfosfínico. O balão foi resfriado em banho de gelo (5–10 °C) e foram adicionados com uma seringa graduada 5,18 mL (29,6 mmols) de diisopropiletilamina, em seguida foram adicionados com uma seringa graduada 3,87 mL (29,6 mmols) de clorometilsilano. A mistura reacional foi agitada por três horas a temperatura ambiente. Posteriormente o balão foi resfriado em banho de gelo (5–10 °C) e foram adicionados lentamente 1,86 g (7,04 mmols) de 1,4-dibromoxileno, contidos no funil de adição de sólidos, na reação. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente por aproximadamente 48 h. Terminado o tempo de reação, os voláteis foram removidos com auxílio de bomba de vácuo e o produto branco resultante foi lavado com HCl 2M, para dissolução de sais. O produto restante se mostrou insolúvel em HCl e foi filtrado em um funil de placa porosa e lavado com acetona e seco em um dessecador a temperatura ambiente. Rendimento com base no ácido fenilfosfínico utilizado: 2,63 g (6,81 mmols) (93%). Ponto de fusão: acima de 250 °C.

Para obtenção de cristais aptos a difração de raios-X, foram adicionados 100 mg (0,204 mmol) do composto **1** em um tubo de ensaio contendo 5 mL de água, formando uma suspensão. O tubo de ensaio contendo a suspensão foi colocado no interior de um reator, que por sua vez, foi fechado e submetido a uma temperatura de 170 °C por 24 h. Terminado o tempo de reação, o sistema foi resfriado lentamente até temperatura ambiente. Rendimento dos cristais (15%). Análise elementar calculada: C 62,06%; H 5,02%. Experimental: C 61,23%; H 4,49%. I.V. (cm⁻¹): 1439,9, 1153,6, 1131,9, 958,7, 690,2, 475,8.

3.8.2. Síntese do composto {1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)} de amônio **2**.

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,259 mmol) do composto **1** e dissolvido em 2 mL de uma solução de NH₄OH (28%) m/m. A solução foi agitada mecanicamente durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **2**, do tipo bloco, aptos a difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente por uma semana. Rendimento dos cristais com base em **1**: 0,884 g (0,228 mmol) (88,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. Análise elementar calculada: C 57,14%, H 6,23%, N 6,66%, Experimental: C 56,83%, H 6,64%, N 6,72%. I.V. (cm⁻¹): 3055,1, 2879,4, 1123,7, 1009,1, 849,9, 556,1, 475,8.

3.8.3. Síntese do composto *tecto*-poli-[diprata(I)-{μ₈-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- 1κO:3κO'}] **3**.

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,258 mmol) do composto **1** e dissolvidos em 1 mL de uma solução de NH₄OH (28% m/m). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de AgNO₃, 88 mg (0,518 mmol) em 4 mL de água, protegida da luz. Imediatamente após o início da adição foi observada a formação de um precipitado branco. Esta solução foi mecanicamente agitada por 1 h a uma temperatura de cerca de 80 °C. O produto formado foi filtrado em um funil de placa porosa, protegido da luz com papel alumínio e lavado com acetona e seco em um dessecador a temperatura ambiente. Rendimento com base **1** utilizado: 128 mg (0,218 mmol; 82%). Em um béquer de 10 mL foram adicionados 50 mg (0,919 mmol) do composto polimérico **3** e dissolvidos em 5 mL de uma solução de metanol saturado com NH₃-anidro. A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a uma temperatura de cerca de 4 °C. Cristais incolores de **3**, do tipo bloco, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente por quatro semanas. Rendimento dos cristais com base em **1**: 0,033 g (0,607 mmols) (66,0%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elementar calculada: C 40,03%; H 3,03%. Experimental: C 39,83%; H 3,98%. I.V. (cm⁻¹): 1123,6, 1007,5, 695,8, 553,4, 503,1.

3.8.4. Síntese do composto *phyllo*-poli-[dimanganês(II){ μ_4 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato- $\kappa^4 O, O', O'', O'''$)}{ μ -hidrogeno-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- $\kappa^2 O, O'$ }] **4**

Em um tubo de ensaio de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,2588 mmol) do composto **1** e 54 mg (0,2588 mmol) de cloreto de manganês(II) tetraidratado, seguido pela adição de 5 mL de metanol, formando uma suspensão. Esta suspensão foi mecanicamente agitada por cinco minutos e colocada em uma autoclave de reação solvotermal de 20 mL. A autoclave foi devidamente selada, colocada em um forno a uma temperatura de 100 °C por 7 dias e depois resfriada de 10 em 10 °C até a temperatura ambiente. Ocorreu a formação de cristais incolores com dois tipos de agulhas, sendo que a maioria eram agulhas muito pequenas, não sendo possível caracterização por difração de raios-X de monocristal, e o outro tipo de agulha, em menor quantidade, e com tamanho adequado, possibilitando à difração de raios-X de monocristal, composto **4**. Rendimento dos cristais: em torno de 5%. Ponto de fusão: acima de 250°C. Devido à mistura de compostos não foi possível a análise elementar deste composto. I.V. (cm^{-1}): 1153,4, 1134,8, 1050,9, 556,2, 500,9.

3.8.5. Síntese do composto *phyllo*-poli-[hexaaquadibário(II)(μ -diagua- κO){ μ_4 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)- $\kappa^4 O, O', O'', O'''$)]{1,4-fenilenobis(metileno){bis(fenilfosfinato)}} **5**

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,259 mmol) do composto **1** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH_4OH (28%). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de acetato de bário 66 mg (0,2588 mmol) em 4 mL de água. Após a adição, a reação foi refluxada a 100 °C por 6 h e não foi observado formação de precipitado. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **5**, do tipo blocos, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente por duas semanas. Rendimento dos cristais com base em **1**: 0,121 g (0,204 mmol) (79,0%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elementar calculada: C 42,36%; H 5,17%. Experimental: C 41,88%; H 4,76%. I.V. (cm^{-1}): 3163,5, 1164,4, 1129,7, 1036,5, 1020,6, 557, 491,4.

3.8.6. Síntese do composto *phyllo*-poli-[pentaquaestroncio(II)(μ -aquo- κ O){ μ ₄-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)- κ O; 2 κ O:2 κ O'}]{ μ ₃-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)- κ O; κ ²O, O'}] trihidratado **6**

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,2588 mmol) do composto **1** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH₄OH (28%). A solução foi agitada mecanicamente durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de acetato de estrôncio 53 mg (0,2588 mmol) em 4 mL de água. Após a adição a reação foi refluxada a 100 °C por 6 h e não foi observado a formação de precipitado. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **6**, do tipo blocos, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente durante duas semanas. Rendimento dos cristais com base em **1**: 118 mg (0,212 mmol) (82,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. Análise elementar calculada: C 42,13%; H 4,15%; Experimental: C 41,73%; H 3,97%. I.V. (cm⁻¹): 3419,6, 1148,9, 1126,1, 1038,2, 1020,9, 561,2, 496,9.

3.8.7. Síntese do composto *phyllo*-poli-[pentaquadicalcio(II)(μ -aquo- κ O){ μ ₄-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)- κ O; 2 κ O:2 κ O'}]{ μ ₃-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)- κ O; κ 2O, O'}] trihidratado **7**

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,2588 mmol) do composto **1** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH₄OH (28%). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de acetato de cálcio, 41 mg (0,2588 mmol) em 4 mL de água. Após a adição, a reação foi refluxada a 100°C por 6 h e não foi observado a formação de precipitado. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **7**, do tipo blocos, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente por duas semanas. Rendimento dos cristais com base em **1**: 99 mg (0,2148 mmol) (83,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. Análise elementar calculada: C 46,13%; H 4,26%. Experimental: C 45,56%; H 4,25%. I.V. (cm⁻¹): 3384,9, 1180, 1125,5, 1037,3, 560,4, 496,6.

3.8.8. Síntese do composto *phyllo*-poli-[dicobalto(II){1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)}] **8**

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,258 mmol) do composto **1** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH₄OH (28%). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de nitrato de cobalto hexahidratado, 75 mg (0,2588 mmol) em 4 mL de água. Após o início da adição a reação foi aquecida a 80 °C e ocorreu a formação de um precipitado azul escuro e a reação foi agitada e refluxada por 1 h. O produto formado foi filtrado em um funil de placa porosa e lavado com acetona e seco em um dessecador a temperatura ambiente. Rendimento com base **1**: 105 mg (0,213 mmol) (81,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. Análise elementar calculada: C 51,08%; H 4,40%. Experimental: C 50,92%; H 3,44%. I.V. (cm⁻¹): 1437,1, 1137, 1047,7, 1021,8, 850,9, 695,6, 561.

3.8.9. Síntese do composto [tetra(aqua-κO)bis(piridin-κN)cobalto(II)]{1,4-fenileno bis(metileno)}bis(fenilfosfinato) **9**

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 45 mg (0,134 mmol) do composto polimérico **8** e dissolvidos em 4 mL de uma solução de água/piridina (3:1). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min a temperatura ambiente. A solução resultante foi filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite[®], para remoção de impurezas insolúveis. A solução límpida e com coloração levemente rosa foi posta em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **9**, em forma de placa, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente durante cinco dias. Rendimento dos cristais com base em **8**: 0,108 g (0,104 mmol) (81,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. I.V. (cm⁻¹): 3417, 1157,4, 1123,8, 1031,3, 1010,6, 554,8, 501,12.

3.8.10. Síntese do composto [hexa(aqua- κ O)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)} bis(fenilfosfinato) dihidratado **10**·2H₂O.

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 55 mg (0,129 mmol) do composto polimérico **8** e dissolvidos em 3 mL de água. A solução foi mecanicamente agitada durante 10 min em banho de gelo. A solução resultante foi filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite[®], para remoção de impurezas insolúveis. A solução límpida e com coloração rosa foi colocada em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **10**, em forma de placa, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente por cinco dias. Rendimento dos cristais com base em **8**: 0,108 g (0,098 mmol) (81,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. I.V. (cm⁻¹): 3175,6, 1650,8, 1134,3, 1038, 1020, 558,8, 493,1.

3.8.11. Síntese do composto [hexa(aqua- κ O)niquel(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)} bis(fenilfosfinato) dihidratado **11**.

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,258 mmol) do composto **1** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH₄OH (28%). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 min. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de acetato de níquel hexahidratado, 88 mg (0,2588 mmol) em 4 mL de água. Após a adição a reação foi refluxada a 100 °C por 6 h e não foi observado a formação de precipitado. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a temperatura ambiente. Cristais incolores de **11**, do tipo blocos, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente por duas semanas. Rendimento com base em **1**: 105 mg (0,211 mmol) (80,0%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. Análise elementar calculada: C 40,91%; H 5,81%. Experimental: C 41,05%; H 5,14%. I.V. (cm⁻¹): 3345,8, 1154,3, 1125,5, 1037,2, 553,5, 498.

3.8.12. Obtenção dos compostos desidratados **5D**, **6D**, **7D** e **11D**

Após os compostos hidratados **5**, **6**, **7** e **11** serem submetidos a um ambiente seco (24 h em um dessecador contendo H_2SO_4) ocorreu a desidratação dos mesmos, convertendo-se aos novos compostos desidratados nomeados de **5D**, **6D**, **7D** e **11D**, respectivamente. Porém não foi possível realizar análise elementar destes compostos, devido sua instabilidade, ou seja, os compostos desidratados após alguns minutos já reabsorvem água do ambiente com muita facilidade, este fato foi observado por espectroscopia de I.V.

3.8.12. Sínteses dos compostos com amônia **11A** e **8A**.

Após os compostos hidratados $\mathbf{10 \cdot 2H_2O}$ e **11** serem submetidos a um ambiente seco (24 h em um dessecador contendo H_2SO_4) ocorreu a desidratação dos mesmos, convertendo-se aos seus respectivos compostos desidratados, nomeados de **8** e **11D**, respectivamente. Os compostos desidratados, foram mantidos em atmosfera de argônio, e posteriormente submetidos a um ambiente com amônia gasosa, por um período de 3 min, em que se observou a troca de cor dos compostos. Sendo que, para o composto **8**, de cor azul, ocorreu a troca para cor marrom, e este novo composto foi nomeado como sendo **8A**. E para o composto **11**, de cor marrom, ocorreu à troca para a cor azul clara, e este foi nomeado como **11A**. Estes compostos apresentam instabilidade, em atmosfera ambiente, não sendo possível realizar análise elementar destes compostos com amônia.

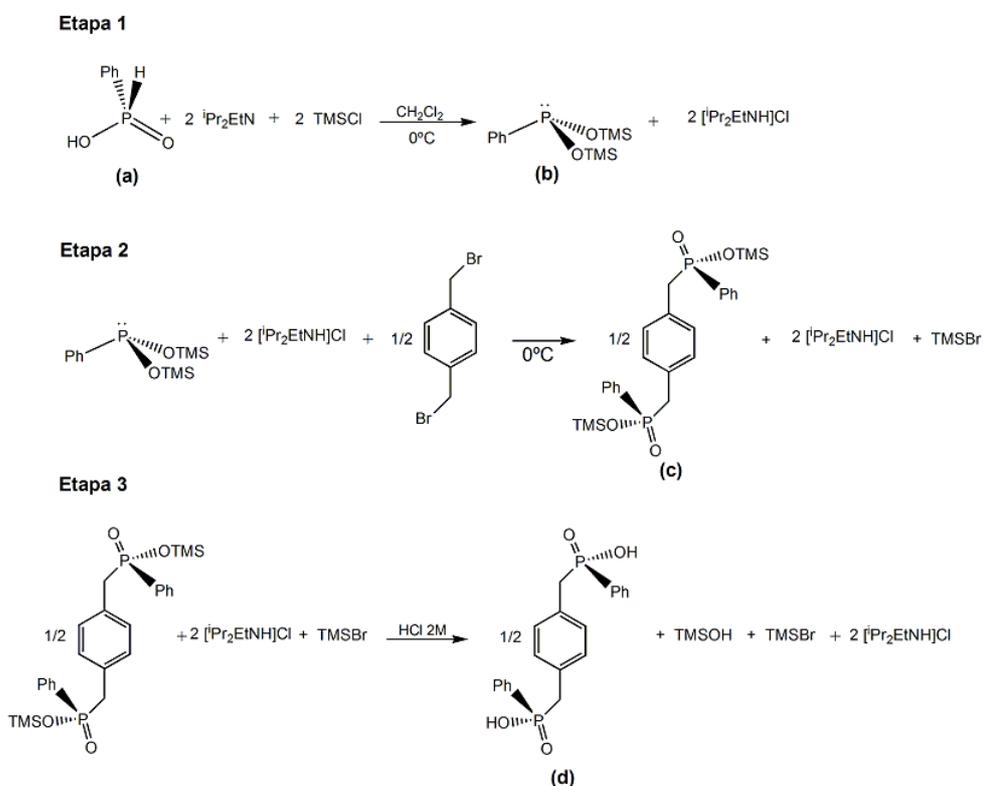
4. Discussão dos resultados

4.1. Discussão da síntese e caracterização

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

4.1.1. Síntese do ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico)} (H_2PMPP)ⁱ

A síntese do ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico) foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura feitas a partir do ácido fenilfosfínico, sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas. A rota sintética está ilustrada no Esquema 4.1, e foi dividida em três etapas mostradas em seqüência:



ⁱ Por razões de simplificação do nome do ácido 1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico), foram adotadas a sigla H_2PMPP e bis(fosfínico) como sinônimos do ácido no decorrer deste trabalho.

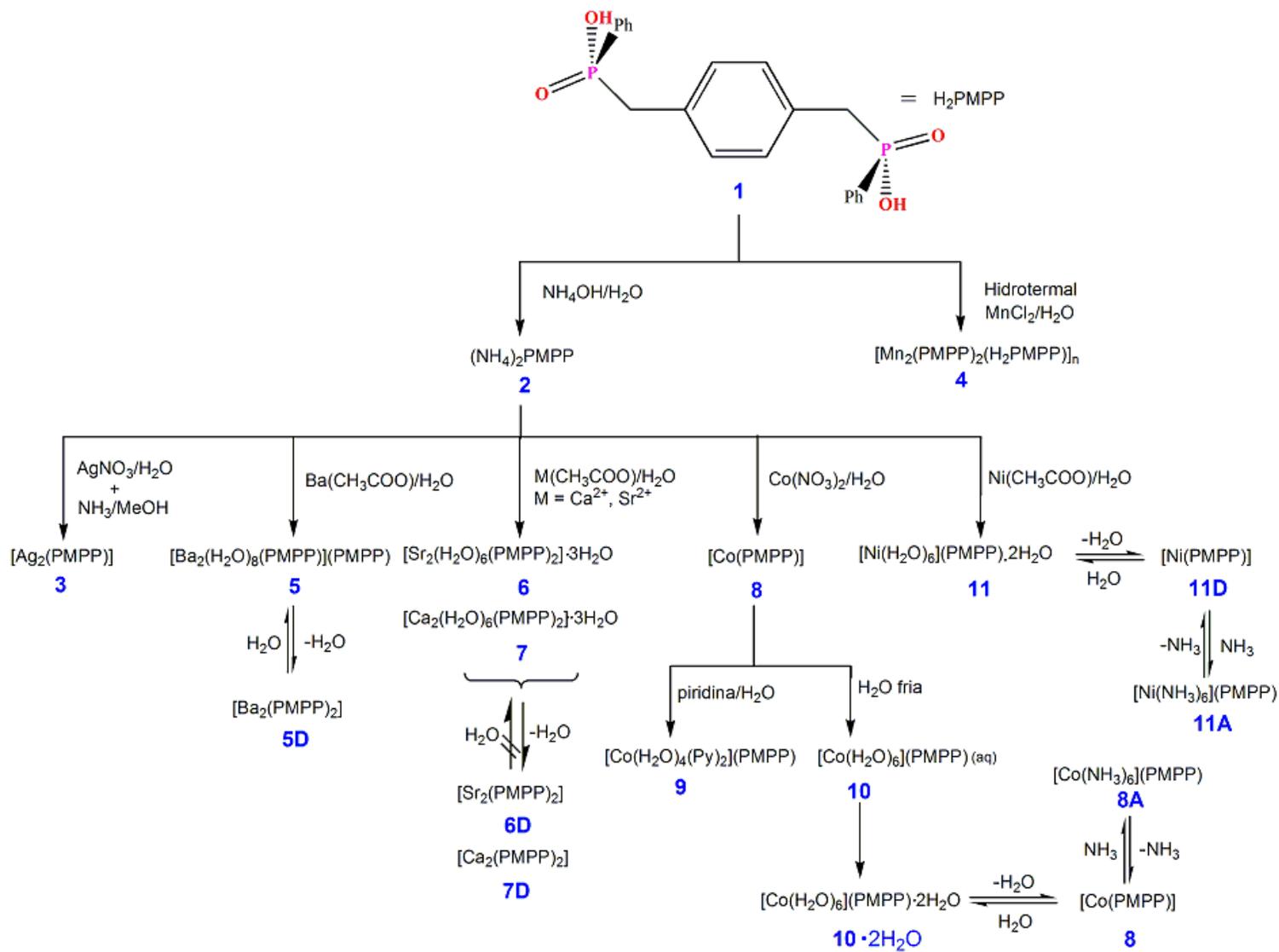
O ácido fenilfosfínico (**a**) comercial foi empregado como material de partida e convertido, em uma primeira etapa, ao correspondente derivado bis(trimetilsilil)fenilfosfinato (**b**), para proteção dos oxigênios. O produto foi formado reagindo o ácido fenilfosfínico com clorotrimetilsilano (TMSCl) e diisopropiletilamina ($^i\text{Pr}_2\text{EtN}$), ocorrendo a redução do fósforo (V) para fósforo (III) e produção de HCl que é neutralizado pela base $^i\text{Pr}_2\text{EtN}$. A reação deve ser conduzida em atmosfera inerte e resfriada em banho de gelo, pois esta é bastante exotérmica. A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 3 h. A próxima etapa envolveu a adição lenta do eletrófilo apropriado, neste caso, o 1,4-dibromoxileno; nesta etapa a reação também foi exotérmica, devendo ser resfriada em banho de gelo. Com o término da adição do eletrófilo, a reação foi conduzida por 48 h sob agitação a temperatura ambiente. Após este tempo de reação, os voláteis foram removidos em alto vácuo, sobrando um sólido branco contendo mistura de sais e o produto desejado (**c**). Na última etapa o sólido branco é lavado com HCl 2M e os sais são dissolvidos e o produto final (**d**) já hidrolisado fica em suspensão, sendo posteriormente filtrado e lavado com hexano.

4.1.2. Síntese dos compostos envolvendo o ligante {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico)

O ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico) (H_2PMPP) **1** mostra-se insolúvel em água e frente a vários solventes orgânicos testados (DMSO, DMF, THF e acetona), o que dificultou uma inicial caracterização estrutural do ácido. Porém, **1** apresenta boa solubilidade em hidróxido de amônio, e desta forma, a partir da evaporação lenta desta solução foram obtidos cristais e a estrutura do sal de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{PMPP}$ **2** foi bem caracterizada por difração de raios-X de monocristal. Os compostos **3**, **5**, **6**, **7**, **8** e **11**, foram obtidos a partir de reações entre a solução aquosa do sal de amônio do ligante (composto **2**) e os correspondentes acetatos ou nitratos de metais em água com refluxo a 100 °C. Os compostos **9** e **10**·2H₂O foram obtidos a partir da dissolução de **8** em água/piridina e água fria, respectivamente. Todos os compostos foram bem caracterizados por técnicas de difração de raios-X de monocristal (exceção de **8**) e pó, análise elementar, infravermelho e análise termogravimétrica. O composto **4** foi obtido através de reação hidrotermal entre o ácido (H_2PMPP) e MnCl_2 em água e devido a excesso de ligante na reação obteve-se uma mistura de cristais em forma de agulha, (composto **4**) e em forma de placa,

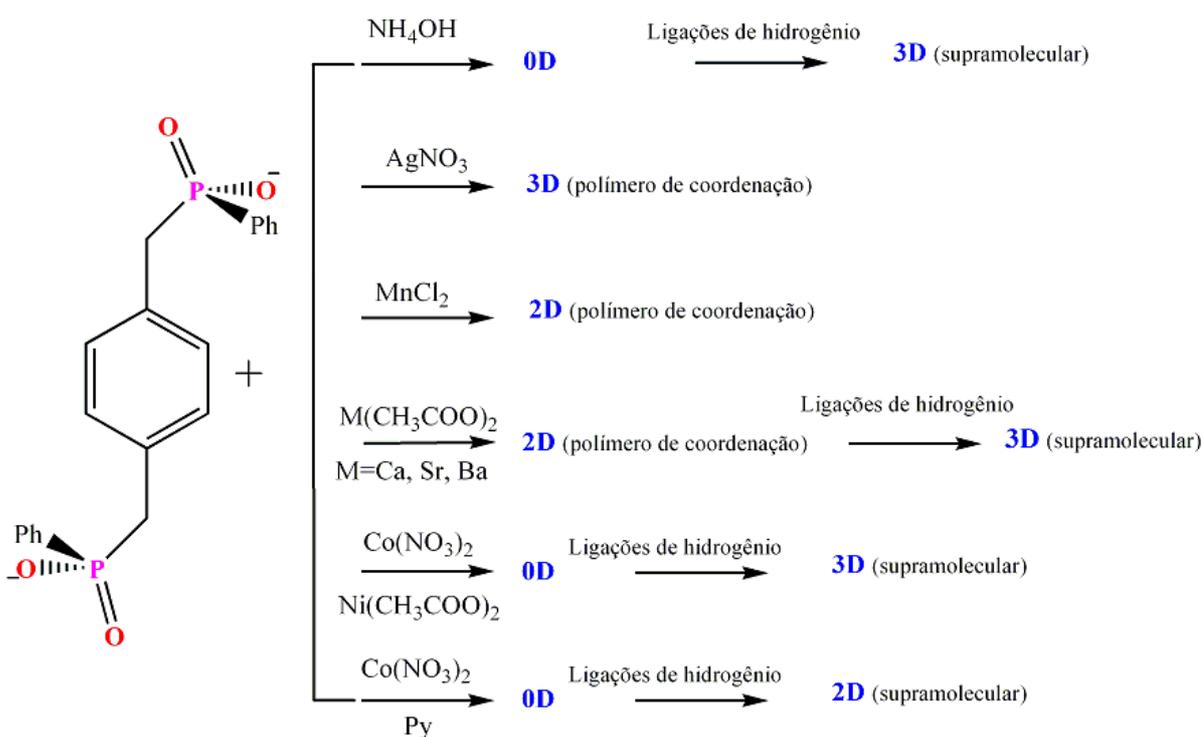
possibilitando a caracterização do ácido 1,4-fenilenobis(metileno) bis(fenilfosfínico) (composto **1**). Posteriormente, a reação para obtenção de **4** foi repetida em metanol, e o produto resultante foi dois tipos de cristais em forma de agulha, uma com tamanho adequado a difração de raios-X (composto **4**), e a outra com tamanho muito pequeno, impossibilitando a caracterização por difração de raios-X de monocristal. Foi feito um estudo de difração de raios-X em policristais da amostra com os dois tipos de cristais, e comparado com o espectro de raios-X em policristais simulado do composto **4**. Verificou-se uma diferença entre os dois espectros, indicando que os dois cristais em forma de agulhas possuem estruturas diferentes.

É interessante salientar que para todos os compostos hidratados, com exceção do composto **9** que apresenta moléculas de piridina, foi feito um estudo de desidratação dos compostos, com posterior reidratação. O objetivo deste estudo foi avaliar possíveis propriedades de dinamismo estrutural, devido à utilização de um ligante flexível nestas estruturas, bem como, a presença de moléculas de água solvatas e/ou coordenadas. Essas duas condições são consideradas favoráveis para que os compostos hidratados sintetizados apresentem essa propriedade. Sendo assim, foi feita uma desidratação dos compostos **5**, **6**, **7**, **10·2H₂O** e **11**, que foram convertidos aos seus respectivos **5D**, **6D**, **7D**, **8** e **11D**, e posteriormente submetidos a um ambiente úmido, para possíveis reidratações. Ficou constatado que os compostos **5D**, **8** e **11D** voltam aos seus originais hidratados, entretanto, para os compostos **6D**, **7D**, não ocorreu a volta aos compostos originais hidratados. Para os compostos **8** (cor azul) e **11D** (cor marrom) foi feito um estudo complementar de possíveis trocas de solvente. Desta forma, estes compostos desidratados foram submetidos a um ambiente com amônia gasosa, e através de visualização da troca de cor nos compostos foi evidenciada a ocorrência de troca de solventes. Nestes dois casos, houve a troca de moléculas de água por moléculas de amônia, formando os compostos **8A** (cor marrom) e **11A** (cor azul). Porém estes compostos apresentam instabilidade, em atmosfera ambiente, no caso de **8A** ocorre a volta para o composto **8**, e no caso do composto **11A** a cor do composto permanece azul, porém, este demonstra ser bastante higroscópico. O Esquema 4.2, a seguir, resume a síntese de todos os compostos, bem como, demonstra o dinamismo estrutural de alguns destes compostos sintetizados.



Esquema 4.2: Rota sintética geral para a obtenção dos compostos envolvendo bis(fosfinatos).

Este trabalho originou-se da continuidade da pesquisa que já vinha sendo realizada no grupo. Resultados prévios demonstram que utilizando ácidos fosfínicos simples, se obtêm polímeros de coordenação unidimensionais que são capazes de serem quebrados e reformados com ligantes neutros que podem unir polímeros de coordenação unidimensionais. Neste trabalho, investigou-se uma estratégia para aumentar a dimensionalidade de polímeros metálicos envolvendo fosfinatos. Para isto, foi utilizado o ligante bis(fosfinato) [O₂PCH₂(C₆H₄)CH₂PO₂] que representa um conector supramolecular, o qual pode gerar estruturas de alta complexidade e de até três dimensões, resultantes da presença dos dois grupos fosfinatos terminais presentes no ácido, o que os torna blocos de montagem promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas. O Esquema 4.3 representa a dimensionalidade das estruturas obtidas e discutidas neste trabalho.



Esquema 4.3: Esquema geral demonstrando a dimensionalidade alcançada pelos compostos envolvendo o ligante bis(fosfinato), (PMPP)²⁻.

4.2. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 1, 2, 3 e 4.

4.2.1. Discussão da estrutura cristalina do composto H₂PMPP 1.

Obteve-se cristais do composto **1** por métodos hidrotermais, formando cristais em forma de placas aptos para a difração de raios-X de monocristal. A análise cristalográfica revelou que a estrutura de **1** forma uma rede bidimensional paralela ao plano *ab* formada por fortes ligações de hidrogênio.

O composto ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico) **1** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $P2_1/c$ (N^o14).⁴² Este grupo espacial apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Após uma análise das reflexões coletadas, não foi encontrada nenhuma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl), o que indica a ausência de uma rede centrada e sim uma cela unitária do tipo Bravais P . As condições de reflexão observadas nas classes: integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($h00, 0k0, 00l$), são mostradas na Tabela 4.1, vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria 2_1 e c .

Tabela 4.1. Condições de reflexão observadas e elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria
Integral	hkl	–	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n+1$	c perpendicular b
Serial	$0k0$	$k = 2n+1$	$2_1//b$

A unidade assimétrica do composto **1** é constituída por meia molécula do ácido {1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico). A fórmula mínima completa é gerada através de um centro de inversão que coincide com o centro do anel benzênico formado pelos átomos $C2, C3, C4, C2^i, C3^i, C4^i$, Figura 4.1, que opera através do operador de simetria representado pela letra i : $1-x, 1-y, -z$. O conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas mínimas.

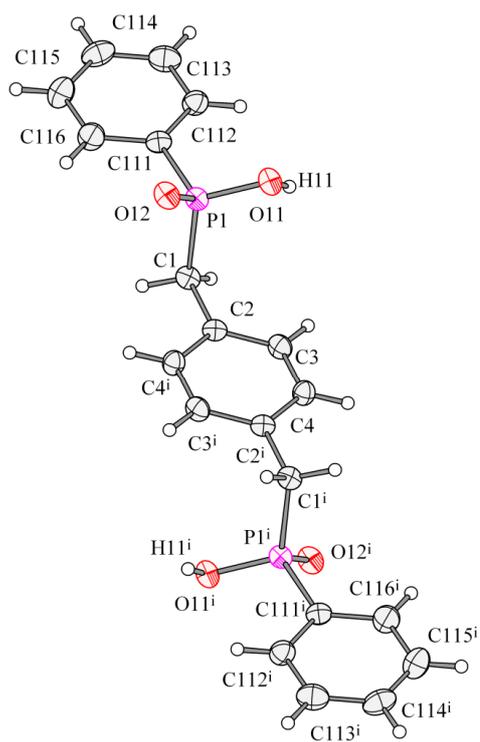


Figura 4.1. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **1**. Operadores de simetria: i : 1-x, 1-y, -z.

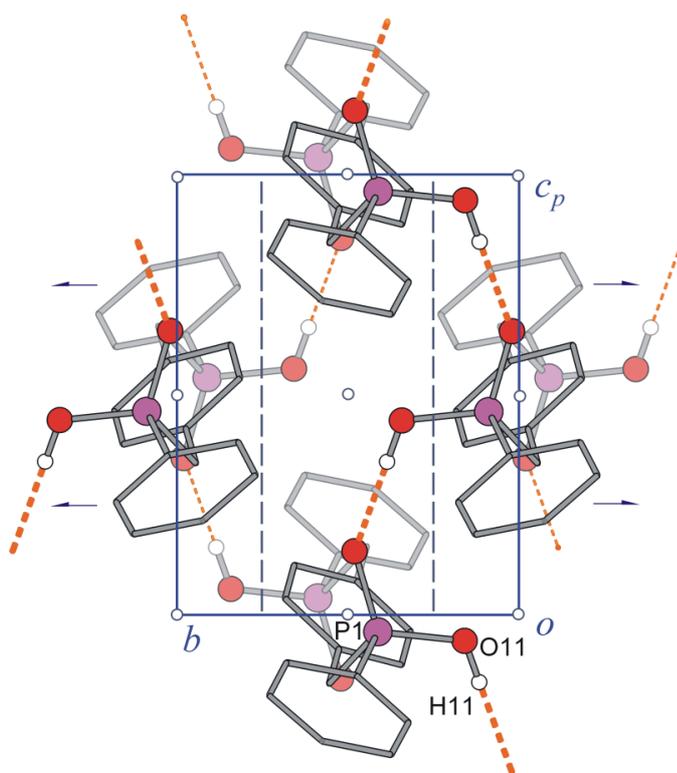


Figura 4.2. Projeção do conteúdo da célula unitária do composto **1** com a representação dos elementos de simetria pertencentes a célula monoclinica $P2_1/c$.

A estrutura consiste de uma rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio. Cada grupo fosfínico (PO_2H) do ácido bis(fosfínico) atua como doador e como receptor de hidrogênio. Através do átomo O11, como doador, e através do átomo O12, como receptor, formando moderadas¹⁴ ligações de hidrogênio, $\text{O11}\cdots\text{O12}$, com distância de 1,71(3) Å e ângulo de 178(3)°, indicando alta direcionalidade linear. Estas ligações de hidrogênio formam cadeias, na direção do eixo cristalográfico c , que estão conectas perpendicularmente por grupos orgânicos *para*-xileno, dando a estrutura uma conformação em zig-zag. As operações de simetria envolvidas na geração da cadeia são reflexão-translação operadas ao longo da direção do eixo cristalográfico c , e estas cadeias relacionam-se entre si através de um eixo rotação-translação (2_1) paralelo ao eixo cristalográfico b (Figura 4.2). Assim, resulta um arranjo cristalino supramolecular bidimensional estendido paralelo ao plano cristalográfico cb , mostrando uma topologia³⁴ do tipo 4^4 , como mostra a Figura 4.4. A formação destas ligações de hidrogênio provoca a formação de anéis centrossimétricos na estrutura cristalina da rede bidimensional, formado pelas ligações $-\text{P1}-\text{O11}-\text{H11}\cdots\text{O12}-\text{P1}-\text{O11}-\text{H11}\cdots\text{O12}-\text{P1}-\text{C}-(\text{C}_6)-\text{C}-\text{P1}-\text{O11}-\text{H11}\cdots\text{O12}-\text{P1}-\text{O11}-\text{H11}\cdots\text{O12}-\text{P1}-\text{C}-(\text{C}_6)-\text{C}$. Estes anéis organizam-se a partir do reconhecimento molecular do tipo $R^4_d(34)$,ⁱⁱ mostrado na Figura 4.3. A Tabela 4.2 lista as interações do tipo ligações de hidrogênio, para o composto ácido H_2PMPP .

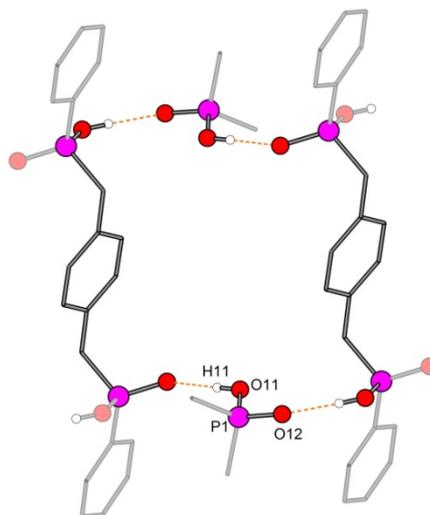


Figura 4.3. Representação do anel formado por ligações de hidrogênio no composto 1.

ⁱⁱ Redes estabilizadas por ligações de hidrogênio são codificadas de acordo com a seguinte simbologia: $G^a_d(n)$, onde G = designador de padrão, que descreve o tipo de ligação de hidrogênio (S para ligações intramoleculares, C para cadeias infinitas, R para anéis intermoleculares e D para dímeros acíclicos e outras estruturas finitas); d = número de átomos doadores de ligação de hidrogênio; a = número de átomos aceptores de ligação de hidrogênio; n = número de átomos em um anel.

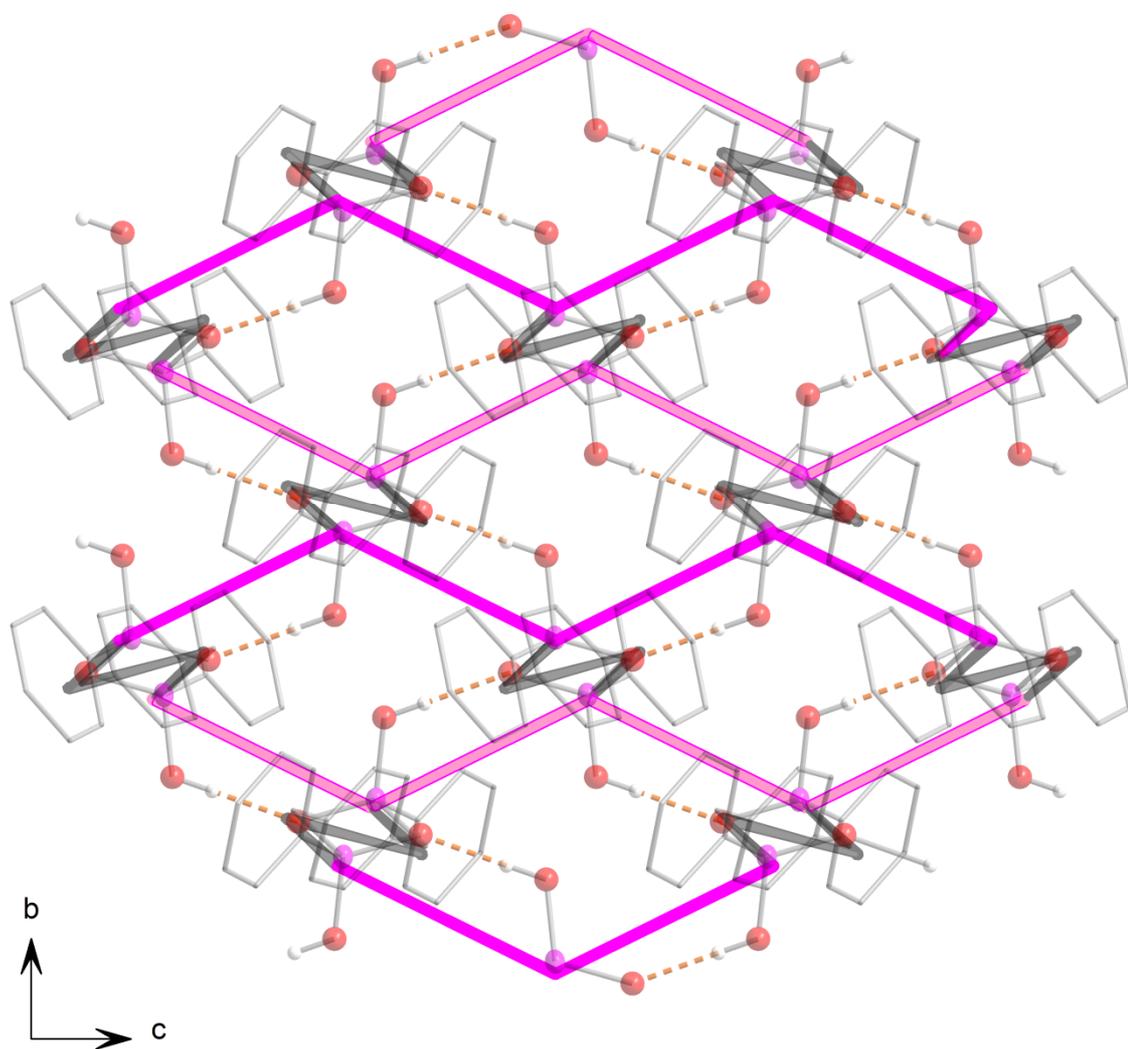


Figura 4.4. Representação da sobreposição da rede bidimensional e da topologia, formada por ligações de hidrogênio do composto **1**.

Tabela 4.2. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **1** (Å, °).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O11–H11...O11 ⁱⁱ	0,79(3)	1,71(3)	2,502(2)	178(3)

Operadores de simetria: ⁱⁱ: x, 3/2-y, 1/2+z

Com relação à análise conformacional de **1**, observa-se que os dois grupos fosfinatos presentes no ácido adotam uma configuração *anti*, com um ângulo de torção de 176,33(14)° formado pelos átomos C111/P1/C1/C2 (Fig 4.1, pag. 70), favorecendo um empacotamento linear das fenilas terminais do ácido. As distâncias P=O e P–O estão dentro da média encontrada para compostos já relatados,⁴³ 1,492(2) e 1,556(2) Å, respectivamente. A Tabela 4.3 reúne as principais distâncias e ângulos do composto **1**.

Tabela 4.3. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **1**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,5548(17)	O12–P1–O11	111,79(8)
P1–O12	1,4918(14)	O12–P1–C121	111,71(9)
P1–C1	1,798(2)	O22–P2–O21	108,53(9)
P1–C111	1,804(2)	O22–P2–C211	110,34(9)
C111–C112	1,394(3)	O21–P2–C211	106,75(9)
C1–C2	1,510(3)	O21–P2–C221	107,51(9)
C2–C3	1,391(3)	C112–C111–P1	121,29(17)

4.2.2. Discussão da estrutura cristalina do sal $(\text{NH}_4)_2\text{PMPP } 2$.

Obeve-se cristais do composto **2** pela dissolução de **1** em solução aquosa de hidróxido de amônio, a partir da evaporação lenta de solvente após uma semana. A análise cristalográfica revelou que a estrutura de **2** forma uma estrutura tridimensional formada por ligações de hidrogênio entre cátions amônio tetraedricamente orientados e ligantes bis(fosfinatos).

O sal 1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato) de amônio **2** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial centrossimétrico $P1$ (N°).⁴² A unidade assimétrica do composto **2** é constituída por duas meias moléculas do anion 1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato) e dois cátions amônios. A fórmula mínima é gerada através de um centro de inversão, a partir da unidade assimétrica, que coincide com o centro do anel benzênico formado pelos átomos C122, C123, C124, C122ⁱ, C123ⁱ, C124ⁱ, e C222, C223, C224, C222ⁱⁱ, C123ⁱⁱ, C124ⁱⁱ (Figura 4.5), que opera através dos operadores de simetria representados pelas letras ⁱ: 1-x, 2-y, -z e ⁱⁱ: 1-x, 1-y, 1-z. O conteúdo de célula de **2** é formado por duas fórmulas mínimas.

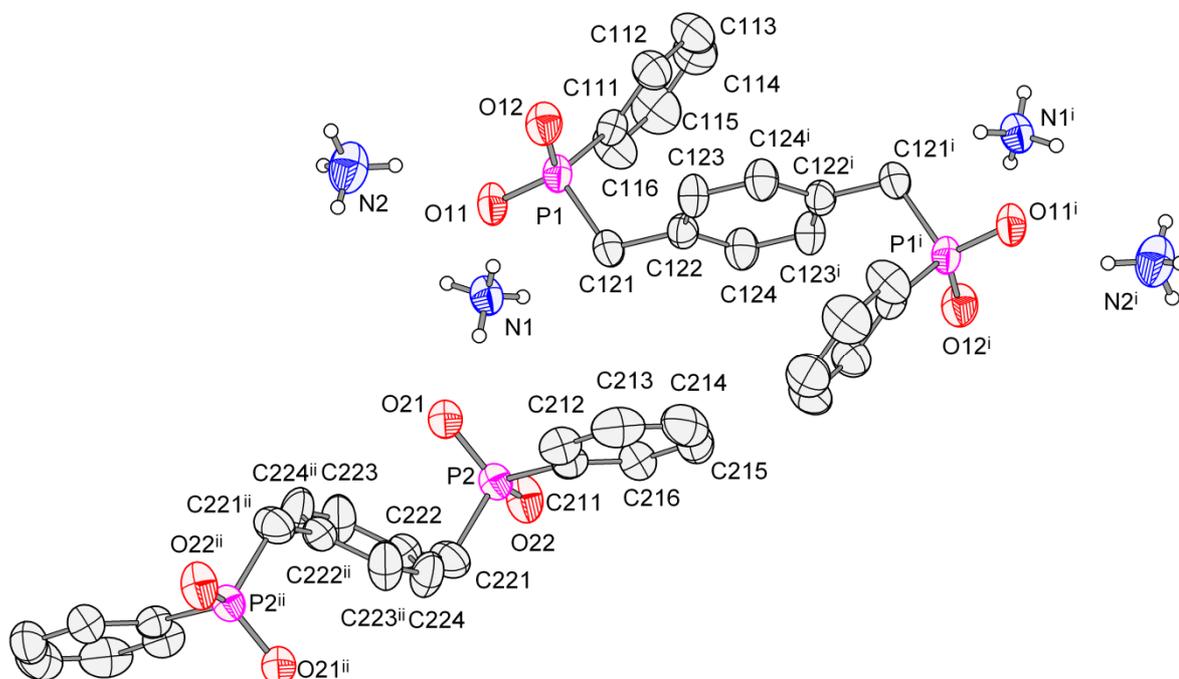


Figura 4.5. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **2**. Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ1-x, 1-y, 1-z.

O composto **2** apresenta os dois cátions amônios, cristalograficamente independentes (simbolizados por N1 e N2), tetraedricamente orientados e participando de ligações de hidrogênio, conforme ilustra a Figura 4.6. Os cátions amônios N1 e N2 formam, cada um deles, quatro ligações de hidrogênio com quatro diferentes ligantes. No cátion N1 as ligações formadas são: N1–H1A...O21^{viii}, N1–H1B...O12^{vi}, N1–H1C...O21 e N1–H1D...O11. No cátion amônio N2 as ligações são formadas por: N2–H2A...O11^v, N2–H2B...O11, N2–H2C...O21^v e N2–H2D...O22^{viii}. A Tabela 4.4 reúne as principais distâncias e ângulos dessas ligações.

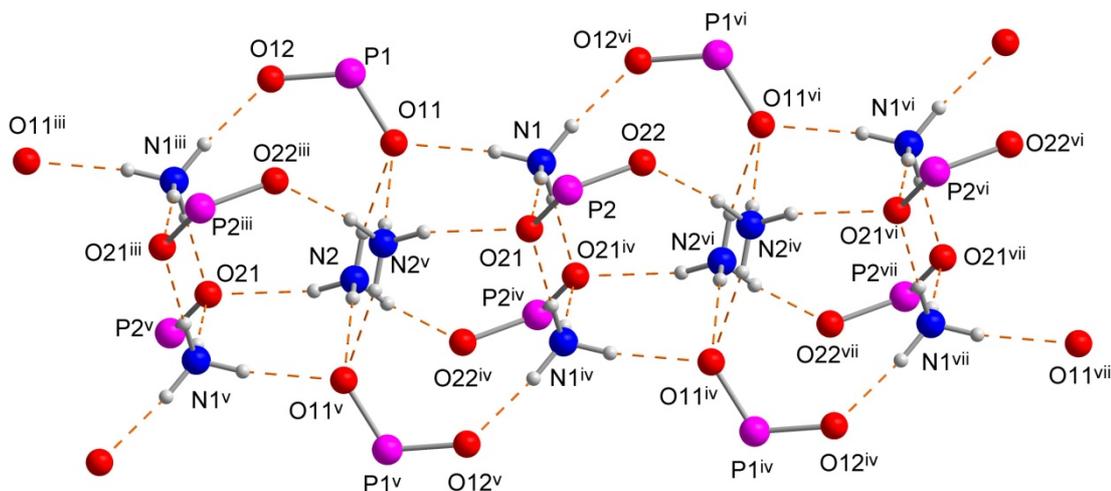


Figura 4.6. Representação das ligações de hidrogênio formando cadeias do composto **2**. Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ-1+x, y, z; ^{iv}2-x, 1-y, 1-z; ^v1-x, 1-y, 1-z; ^{vi}1+x, y, z; ^{vii}3-x, 1-y, 1-z.

Tabela 4.4. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **2** (Å, °).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1–H1A...O21 ^{viii}	0,89	1,94	2,826(3)	176,5
N1–H1B...O12 ^{vi}	0,89	1,76	2,642(3)	173,7
N1–H1C...O21	0,89	2,03	2,906(3)	168,9
N1–H1D...O11	0,89	1,90	2,779(3)	171,7
N2–H2A...O11 ^v	0,89	2,19	3,031(4)	157,0
N2–H2B...O11	0,89	1,97	2,801(3)	154,0
N2–H2C...O21 ^v	0,89	1,97	2,794(3)	153,7
N2–H2D...O22 ^{viii}	0,89	1,77	2,648(3)	170,2

Operadores de simetria: ^v1-x, 1-y, 1-z; ^{vi}1+x, y, z; ^{viii}x+2, -y+1, -z+1.

O modo de coordenação e simetria das duas metades de ligantes cristalograficamente independentes (simbolizados por P1 e P2), possuem como características em comum um centro de inversão que coincide com o centro do anel benzênico, fazendo com que os dois grupos fosfinatos presentes no ânion adotem uma configuração *anti*, e todos os átomos de oxigênio atuando como receptores para ligações de hidrogênio. A Figura 4.7 mostra uma projeção dos ligantes P1 e P2 isolados do cátion amônio. O ligante P1 apresenta um ângulo de torção de $52,35(5)^\circ$ formado pelos átomos C111/P1/C121/C122. O ligante P2 apresenta um maior ângulo de torção (C211/P2/C221/C222), em comparação ao ligante P1, com um valor de $73,97(5)^\circ$. As maiores distâncias observadas para as ligações P–O, foram para as ligações P1–O11 e P2–O21, com valores de $1,5220(16)$ e $1,5176(16)$ Å, respectivamente. Este fato pode estar associado às ligações que possuem oxigênios comprometidos com três ligações de hidrogênio, o que enfraquece a ligação P–O em comparação a P1–O12 e P2–O22, que participam apenas de uma ligação de hidrogênio, Tabela 4.5.

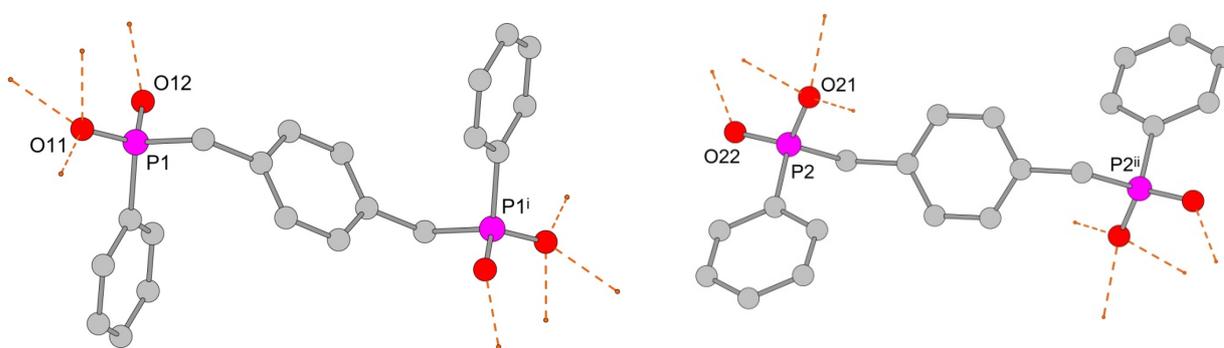


Figura 4.7. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto **2**.

Tabela 4.5. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **2**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,5220(16)	O12–P1–O11	116,76(10)
P1–O12	1,5024(17)	O12–P1–C121	110,33(12)
P2–O21	1,5176(17)	O11–P1–C121	106,04(11)
P2–O22	1,4985(17)	O11–P1–C111	109,51(10)
P1–C111	1,812(3)	O22–P2–O21	116,25(10)
P1–C121	1,804(2)	O22–P2–C211	107,98(11)
P2–C211	1,811(2)	O21–P2–C211	107,41(10)
P2–C221	1,812(3)	O21–P2–C221	108,45(11)

O composto **2** apresenta uma estrutura tridimensional, formada por uma rede complexa de ligações de hidrogênio, onde cátions amônios atuam como doadores de hidrogênio, e grupos PO₂ atuam como receptores. Essas ligações formam dois anéis do tipo $R^4_3(10)$: um envolvendo as ligações O21...H1C–N1–H1B...O11–P1–O12...H2D–N2–H2C, e o outro envolvendo O21ⁱ...H2Cⁱ–N2ⁱ–H2Bⁱ...O11...H1B–N1–H1D...O22ⁱ–P2ⁱ. Estes anéis por translação a uma unidade de *a* geram uma cadeia inorgânica na direção cristalográfica [100], e os centros de inversão localizados no centro da face *ac* e na metade dos segmentos *ac* geram uma dupla cadeia, conectadas por ligações de hidrogênio através de anéis $R^4_3(8)$.

Estas duplas cadeias estão unidas às adjacentes, na direção do eixo cristalográfico *c*, por ligantes P1 que por translação a uma unidade de *a* geram cadeias orgânicas, a união alternada dessas cadeias inorgânicas e orgânicas geram uma rede bidimensional paralela ao plano cristalográfico *ac*, Figura 4.8. A conexão à redes adjacentes é feita pelo ligante P2 na direção cristalográfica [010], conferindo à estrutura tridimensionalidade, Figura 4.9.

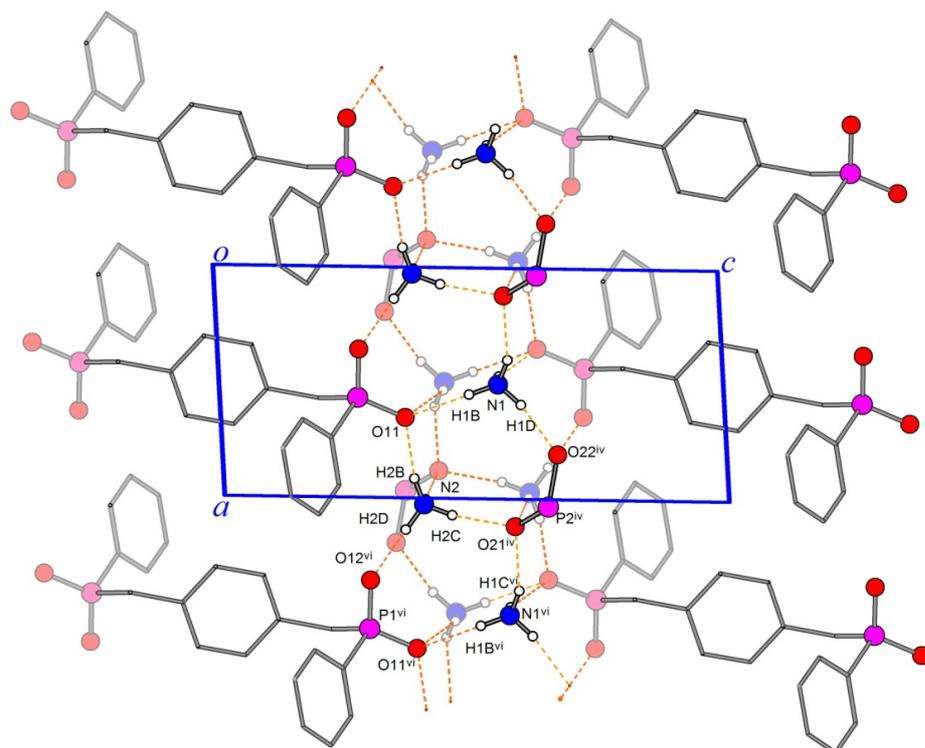


Figura 4.8. Representação da rede bidimensional paralela ao plano *ac*, enfatizando a formação de anéis contendo ligações de hidrogênio.

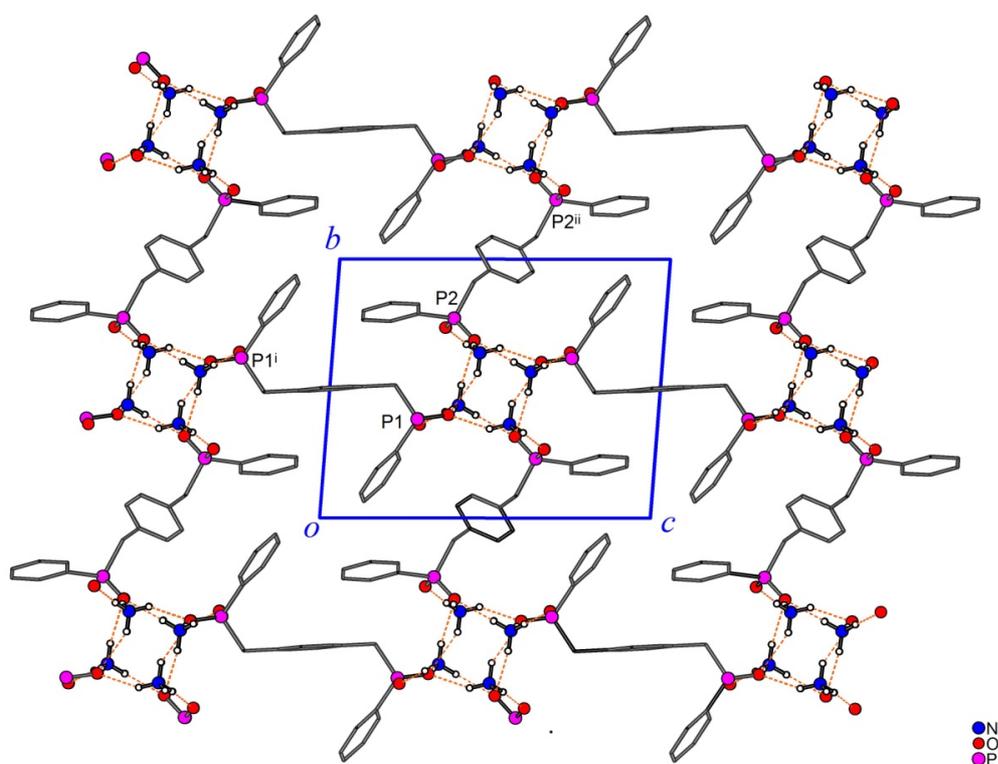


Figura 4.9. Representação da rede bidimensional paralela ao plano *bc*. Operadores de simetria: ⁱ $-1+x, y, z$; ⁱⁱ $-x, 2-y, 1-z$.

4.2.3. Discussão da estrutura cristalina do composto *tecto*-poli-[Ag₂(μ₈-PMPP)]_n **3**

O composto **3** foi obtido pela reação de AgNO₃ com solução aquosa de **2**. A dissolução desse polímero foi auxiliada por uma mistura de MeOH/NH₃ formando cristais aptos a difração de raios-X. O composto **3** possui duas metades de ligante cristalograficamente independentes que estão ligados a átomos de prata com geometria tetraédrica distorcida. Os átomos de oxigênio dos ligantes (PMPP)²⁻ fazem pontes com os Ag⁺ criando uma cadeia polimérica na direção [100]. Os ligantes completos são gerados através de um centro de inversão, sendo que um deles faz ponte com Ag⁺ na direção [010] e o outro, na direção [001] gerando um polímero de coordenação tridimensional. A menor distância Ag...Ag neste composto é de 3,0608(4) Å. O composto **3** é isoestrutural ao sal **2**, discutido anteriormente.

O composto *tecto*-poli-[diprata(I)-{μ₈-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)-1κO:3κO'}] **3** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial centrossimétrico *P*1 (N²).⁴² A unidade assimétrica do composto **3** é constituída por duas meias moléculas do ligante 1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato) e dois centros metálicos de prata. A fórmula mínima é formada por duas unidades assimétricas, gerada através de um centro de inversão que coincide com o centro do anel benzênico dos dois ânions, formado pelos átomos C122, C123, C124, C122ⁱ, C123ⁱ, C124ⁱ, e C222, C223, C224, C222ⁱⁱ, C123ⁱⁱ, C124ⁱⁱ (Figura 4.10), que opera através dos operadores de simetria representados pelas letras ⁱ: 1-x, 1-y, -z e ⁱⁱ: 1-x, 2-y, 1-z. O conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas mínimas.

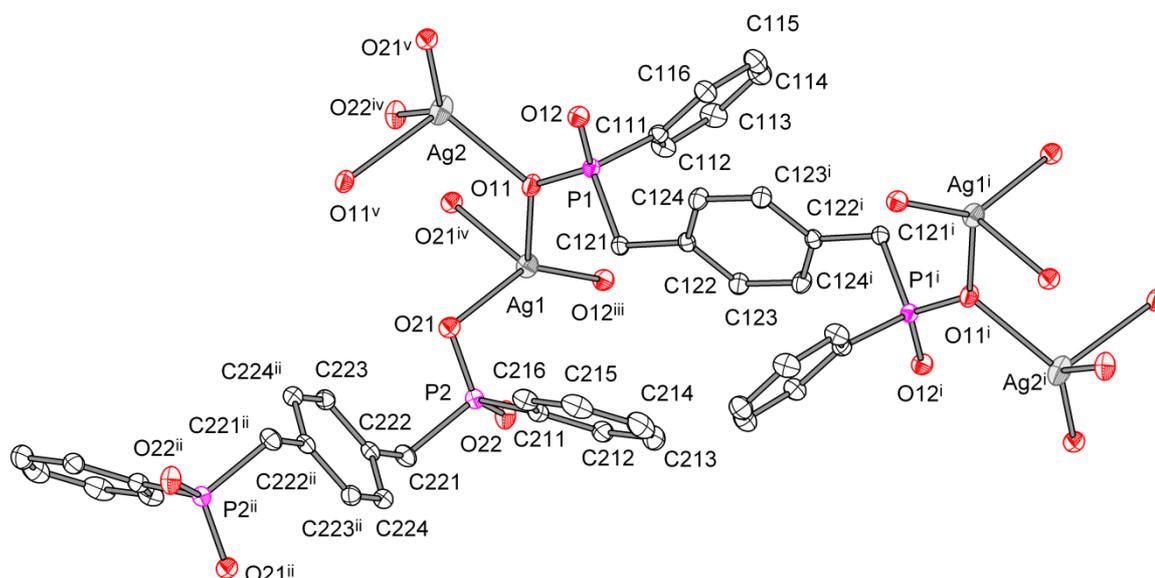


Figura 4.10. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **3**. Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ-1+x, y, z; ^{iv}2-x, 1-y, 1-z; ^v1-x, 1-y, 1-z.

Os dois átomos de prata cristalograficamente independentes possuem geometria de coordenação tetraédrica distorcida, com quatro ligantes bisfosfinatos coordenados de maneira monodentada através de seus átomos de oxigênio O12, O21ⁱ, O21 e O11 para Ag1 e O11, O22ⁱ, O21 e O22ⁱ para Ag2. Os ângulos O–Ag–O variam de 87,15(7)° a 141,76(7)°, sendo que o ideal para geometria tetraédrica é de 109,28°. Cada tetraedro é compartilhado com mais dois tetraedros pelas arestas e compartilhado pelos vértices com outros dois tetraedros (Figura 4.11a). Em **3** as menores distâncias prata-prata encontradas são de 3,061(2) Å e 3,142(2) Å para Ag1...Ag1ⁱ e Ag2...Ag2ⁱⁱ, respectivamente, sendo consideradas maior que a soma dos raios metálicos 2,889(6) Å,⁴⁴ porém, consideravelmente menor que a soma dos raios de van der Waals 3,44(6) Å⁴⁵. Entretanto, as interações Ag...Ag para serem referidas como argentofílicas devem possuir distâncias com valores menores do que 3 Å.^{46,47} Desta forma, considera-se que o composto **3** não apresenta interação do tipo d¹⁰-d¹⁰ (Figura 4.11b). Observa-se ainda, que os grupos fosfinatos (PO₂) estão mais fortemente coordenados a um tipo de átomo de prata (Ag2–O = 2,289(3) Å) e menos fortemente coordenado a outro tipo de átomo de prata (Ag1–O = 2,375(5) Å), sendo que, em ambos os casos a distância Ag–O possui um valor maior que a soma dos seus raios covalentes que é de 2,11 Å,⁴⁸ (Tabela 4.6).

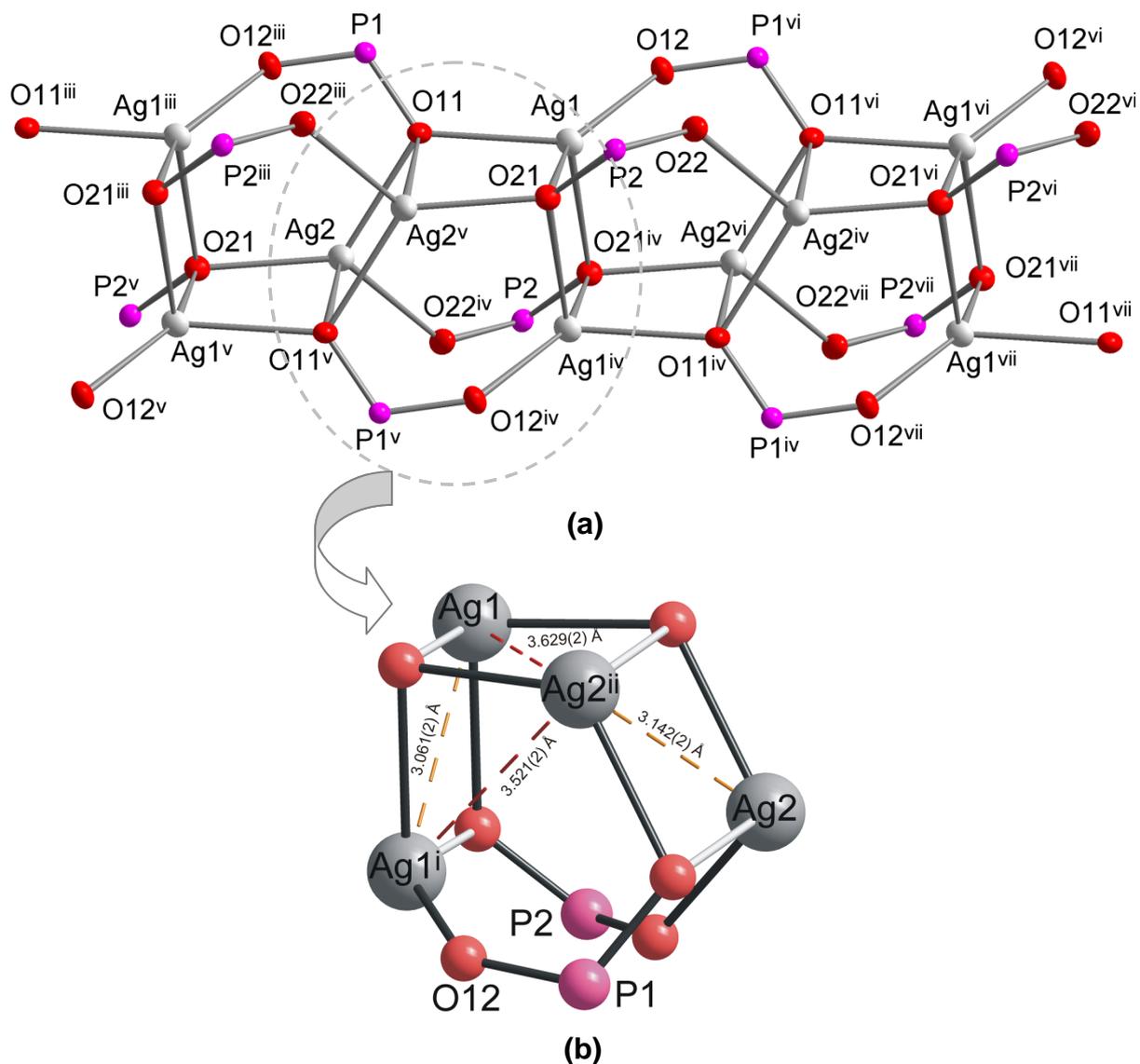


Figura 4.11. (a) Representação da cadeia polimérica do composto **3**, (b) enfatizando as distâncias Ag...Ag nesta cadeia. Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ1-x, 2-y, 1-z, ⁱⁱⁱ-1+x, y, z; ^{iv}2-x, 1-y, 1-z; ^v1-x, 1-y, 1-z; ^{vi}1+x, y, z; ^{vii}3-x, 1-y, 1-z.

Tabela 4.6. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **3**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ag1-O12	2,2030(19)	O12-Ag1-O11	125,75(7)
Ag1-O11	2,363(2)	O12-Ag1-O21	141,76(7)
Ag1-O21	2,4192(19)	O11-Ag1-O21	87,15(7)
Ag2-O11	2,357(2)	O12-Ag1-O21 ⁱ	91,98(7)
Ag2-O22 ⁱ	2,249(2)	O12-Ag1-Ag1 ⁱ	53,05(5)
Ag2-O21 ⁱⁱ	2,262(2)	O22 ⁱ -Ag2-O11	100,81(7)
Ag1-Ag2	4,0628(2)	O21 ⁱⁱ -Ag2-O11	125,14(7)

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ag1–Ag1 ⁱ	3,0608(4)	O22 ⁱ –Ag2–O21 ⁱⁱ	132,56(7)
Ag2–Ag2 ⁱ	3,1426(5)	O22 ⁱ –Ag2–Ag2 ⁱⁱ	106,51(6)
P1–O11	1,531(2)	O12–P1–O11	116,76(10)
P1–O12	1,509(2)	O12–P1–C121	110,33(12)
P2–O21	1,524(2)	O11–P1–C121	106,04(11)
P2–O22	1,504(2)	O11–P1–C111	109,51(10)
P1–C111	1,812(3)	O22–P2–O21	116,25(10)
P1–C121	1,811(3)	O22–P2–C211	107,98(11)
P2–C211	1,805(3)	O21–P2–C211	107,41(10)
P2–C221	1,814(3)	O21–P2–C221	108,45(11)

Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ1-x, 2-y, 1-z.

Analisando aspectos relacionados ao modo de coordenação e simetria das duas metades de ligantes cristalograficamente independentes (simbolizados por P1 e P2), observa-se que ambas as metades possuem um centro de inversão que coincide com o centro do anel benzênico, fazendo com que os dois grupos fosfinatos presentes no ligante adotem uma configuração *anti* um em relação ao outro. Outra característica em comum é que ambos os ligantes apresentam a mesma geometria de coordenação com os centros metálicos, ou seja, cada um dos ligantes se coordena a oito centros metálicos (μ_8 -PMPP), Figura 4.12 mostra uma projeção dos ligantes P1 e P2. O ligante P1 apresenta uma rotação em torno da ligação P1–C121 de 51,017(5)° demonstrada pelo ângulo de torção formado pelos átomos C111/P1/C121/C122. O ligante P2 apresenta um maior ângulo de torção (C211/P2/C221/C222) em torno da ligação P2–C221 em comparação ao ligante P1 com um valor de 58,770(5)°. Em ambos os casos as maiores distâncias observadas para as ligações P1–O11 e P2–O21 podem estar associadas aos oxigênios que estão comprometidos com três átomos de prata, o que enfraquece a ligação P–O em comparação a P1–O12 e P2–O22 que estão coordenados a um átomo de prata.

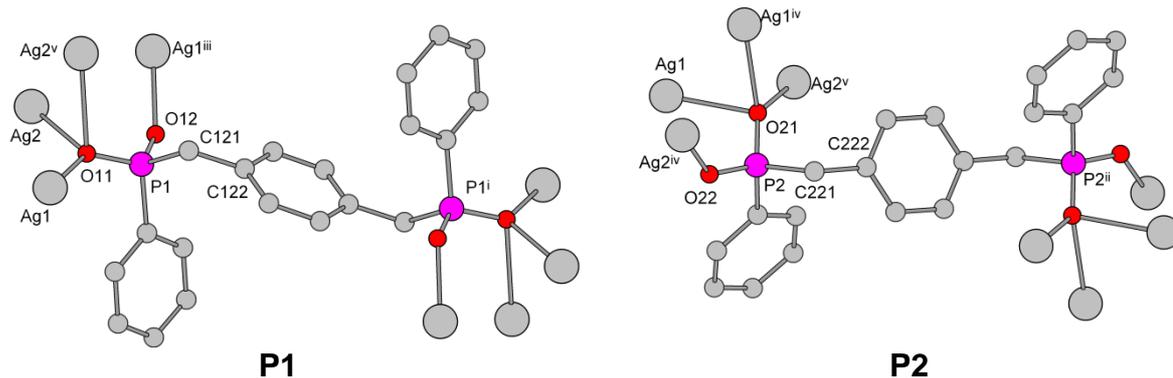


Figura 4.12. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto **3**. Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ1-x, 2-y, 1-z; ⁱⁱⁱ-1+x, y, z; ^{iv}2-x, 1-y, 1-z; ^v1-x, 1-y, 1-z.

A cadeia inorgânica é formada por pontes de grupos fosfinatos entre unidades Ag₂, do tipo Ag₁-O₁₂-P₁-O₁₁-(Ag₂,Ag₂,Ag₁) e Ag₂-O₂₂-P₂-O₂₁-(Ag₁,Ag₁,Ag₂). Nesta cadeia ocorre a formação de dois anéis de seis membros, o primeiro é constituído pelos átomos Ag₁-O₁₂-P₁-O₁₁-Ag₂-O₂₁ e o segundo anel é constituído pelos átomos Ag₁-O₁₁-Ag₂-O₂₂-P₂-O₂₁, estes anéis geram o crescimento da cadeia por translação a uma unidade de *a*, e devido a presença de centros de inversão no centro de face *ac* ocorre a formação de uma segunda cadeia. Estas duplas cadeias estão unidas a duplas cadeias adjacentes por ligantes contendo o átomo P₁ na direção de *c* formando uma rede bidimensional paralela ao plano *ac*, Figura 4.13. As redes estão conectadas às redes adjacentes pelo ligante contendo o átomo P₂ na direção de *b*, gerando a estrutura em três dimensões, Figura 4.14.

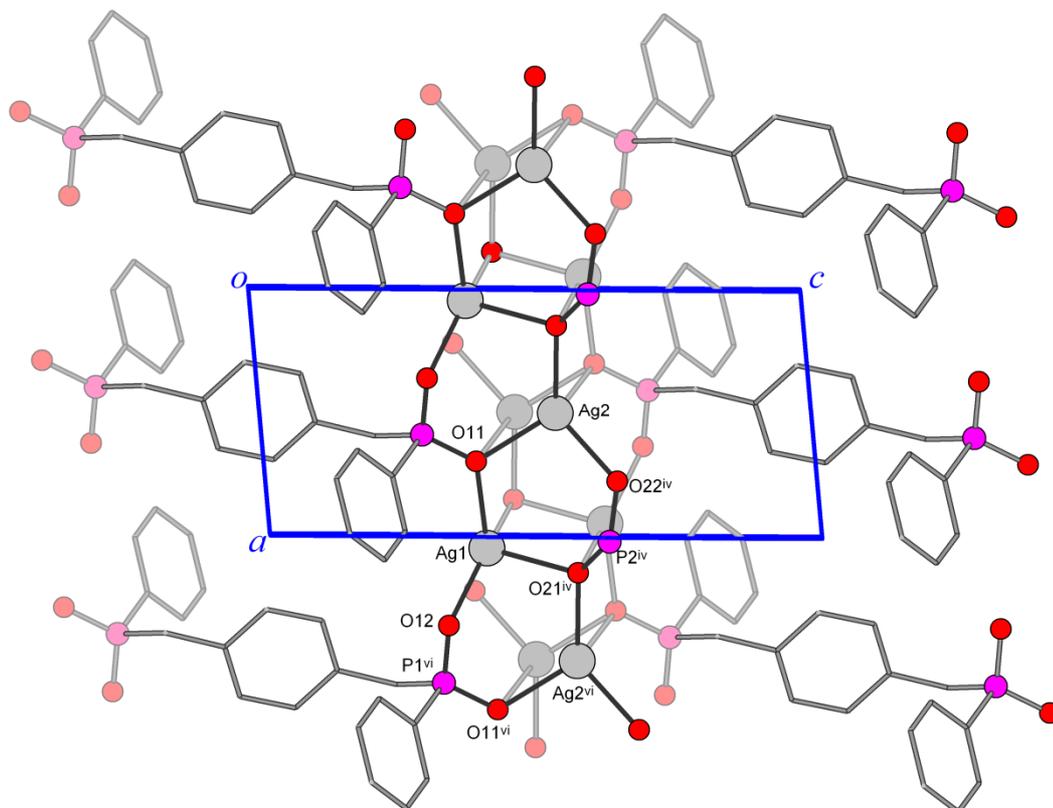


Figura 4.13. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano ac , enfatizando a formação de anéis. Operadores de simetria: $^{iv} 2-x, 1-y, 1-z$; $^{vi} 1+x, y, z$.

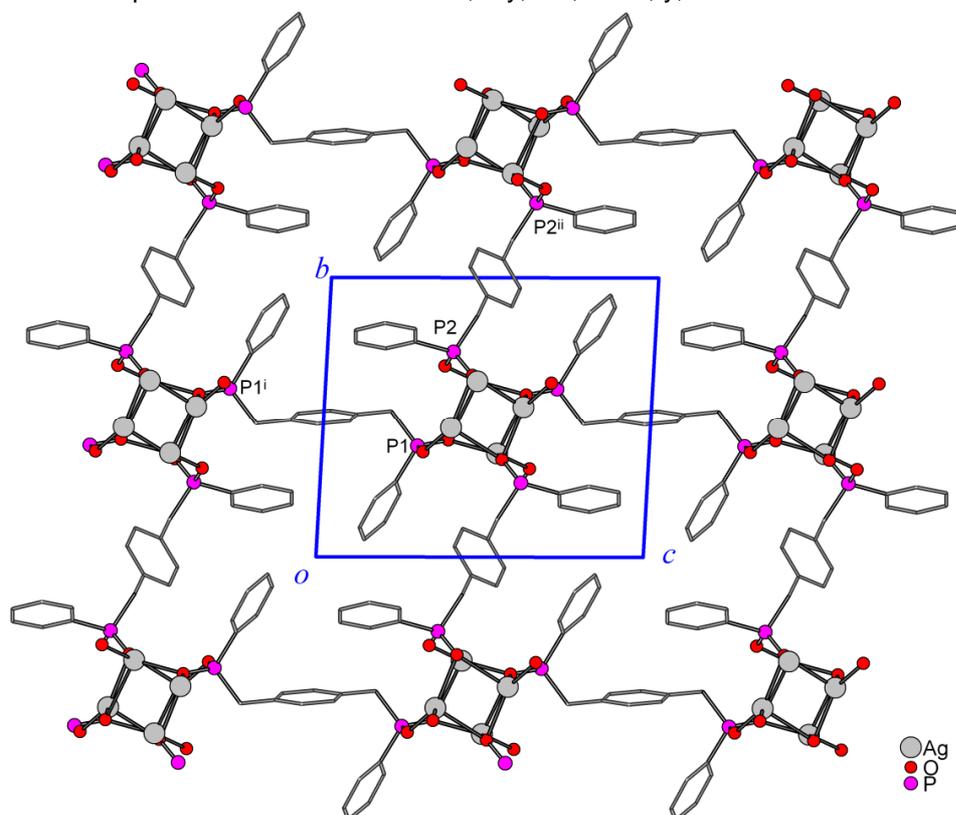


Figura 4.14. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano bc . Operadores de simetria: $^i 1-x, 1-y, -z$; $^{ii} 1-x, 2-y, 1-z$.

4.2.4. Discussão da estrutura cristalina do composto *phyllo*-poli-[Mn₂(μ₄-PMPP)(μ₂-H₂PMPP)]_n **4**

O composto **4** foi obtido pela reação de MnCl₂·4H₂O com o ácido bis(fosfínico) (H₂PMPP) em condições hidrotermais (170°C), após uma semana, nessas condições, obteve-se cristais em forma de agulhas (em torno de 10%) aptos a difração de raios-X. A estrutura cristalina deste composto apresenta o átomo de Mn em uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada. Cada grupo fosfinato do ligante PMPP²⁻ faz ponte com dois centros metálicos, formando uma dupla cadeia na direção cristalográfica [010] e cada grupo hidrogeno fosfinato do ligante neutro H₂PMPP faz uma ligação dativa com o centro metálico na direção [101] e, assim, conecta as cadeias 1D formando uma rede polimérica bidimensional.

O composto *phyllo*-poli-[dimanganês(II){μ₄-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato-κ⁴O,O',O'',O''')}{μ-hidrogeno-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfinato)-κ²O,O'}] **4**, teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial *P*2₁/*n* (N°14).⁴² O tipo de Bravais Primitivo *P* para todos os compostos desta série foi deduzido a partir da inexistência de uma sistemática na condição de reflexão, quando analisada a classe integral (*hkl*). A Tabela 4.7 mostra as condições de reflexão observadas para as classes: integral (*hkl*), zonal (*h0l*) e serial (*0k0*), vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria cristalográficos 2₁ e *n*.

Tabela 4.7. Condições de reflexão para o grupo espacial monoclinico *P*2₁/*n*.

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

A unidade assimétrica da cela unitária do composto **4** é formada por um centro metálico de manganês um ligante bisfosfinato PMPP²⁻ e por meio ligante hidrogeno bisfosfinato H₂PMPP, coordenados a partir dos seus átomos de oxigênio (O31 e O12) a um centro metálico de Mn (Figura 4.15). A esfera de coordenação do átomo Mn1 é completada com mais três ligantes bisfosfinatos gerados a partir dos operadores de translação (i ½-x, -½+y, ½-z; ii x, -1+y, z; iii ½-x, 3/2+y, ½-z). A fórmula mínima é constituída por duas unidades assimétricas, e o conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas mínimas.

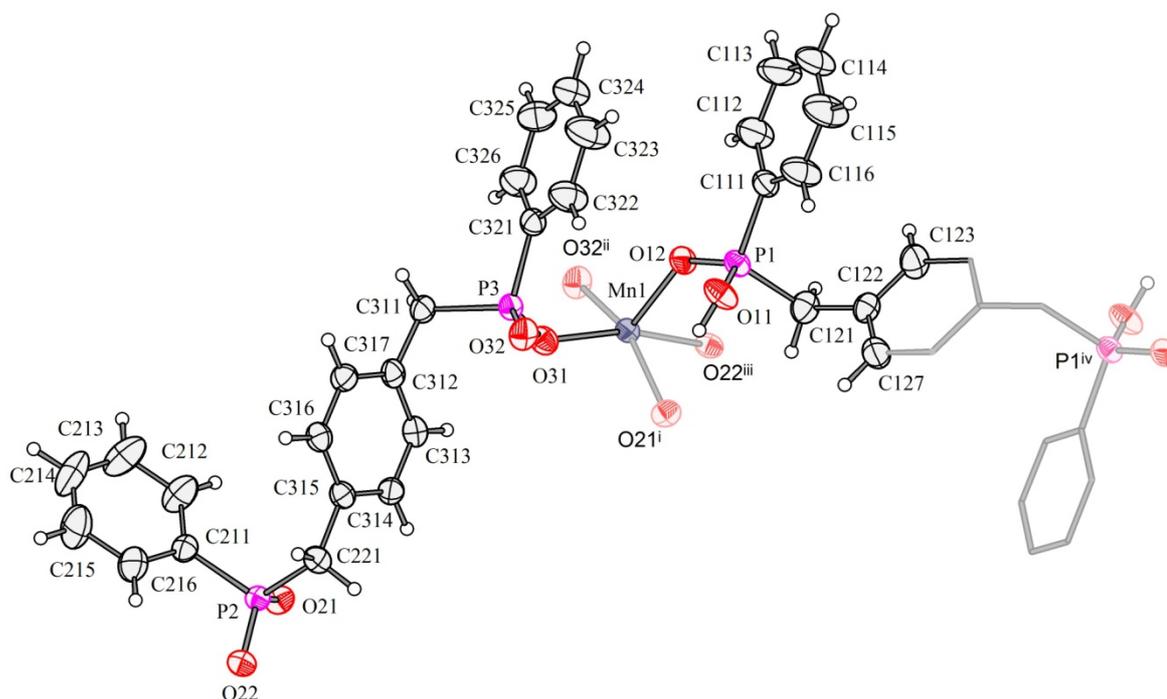


Figura 4.15. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **4**. Operadores de simetria: ⁱ $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, ⁱⁱ $x, -1+y, z$, ⁱⁱⁱ $\frac{1}{2}-x, \frac{3}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

No composto **4** observa-se a formação de ligação de hidrogênio intramolecular entre um dos grupamentos fosfinatos (O_2P_3) do ligante bisfosfinato e o hidrogeno bisfosfinato (H_2PMPP). Supõe-se que este tipo de interação auxilie a estabilização do composto através da formação de um anel de oito membros do tipo $R^1_1(8)$, envolvendo os átomos $Mn1-O12-P1-O11-H11...O22^i-P2^i-O21^i$ (ver Figura 4.16). A ligação de hidrogênio formada ($O12-H12...O21$) é considerada forte,¹⁴ apresentando uma distância de 1,65(4) Å, Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **4** (Å, °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O11-H11...O22 ⁱⁱ	0,87(4)	1,65(4)	2,518(2)	176(4)

Operadores de simetria: ⁱⁱ: $x, -1+y, z$

Os comprimentos de ligação entre o átomo de manganês e os átomos de oxigênio estão entre 2,0181(14) e 2,3539(15) Å, este último valor é consideravelmente maior que a soma dos raios covalentes⁴¹ (Mn–O22) que é de 2,05 Å, porém foi considerada como ligação. A grande diferença de comprimento de ligação Mn1–O22 pode estar associada ao oxigênio O22 que participa de uma ligação de hidrogênio e também em função do fator de empacotamento. O átomo Mn1 no composto **4** apresenta número de coordenação igual a cinco, com quatro ligantes bisfosfinatos coordenados de maneira monodentada através de seus átomos de oxigênio O31, O32ⁱⁱ, O22 e O21ⁱ ocupando as posições equatoriais (base da pirâmide), com ângulos na faixa de 86,56(6)-91,46(6)° para os ângulos *cis* e de 154,90(7)-163,58(6)° para os ângulos *trans*. A posição axial é ocupada pelo ligante hidrogeno bisfosfinato coordenado a partir de seu átomo de oxigênio O12 completando a esfera de coordenação do metal, como mostra a Figura 4.16. De acordo com os procedimentos descritos por Addison,⁴⁹ o átomo Mn1 no composto **4** tem o parâmetro $\tau = 0,14$, característica da geometria pirâmide de base quadrada.ⁱⁱⁱ

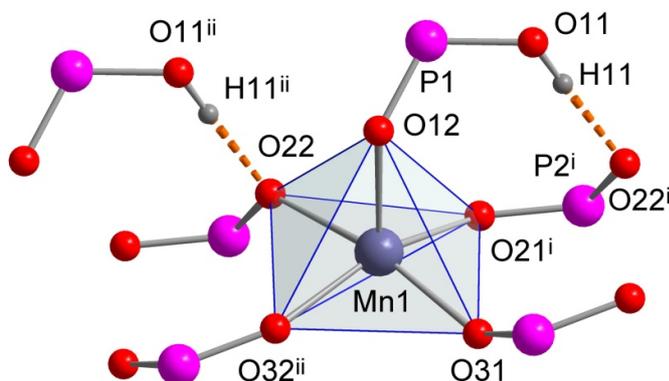


Figura 4.16. Geometria de coordenação do átomo de manganês no composto **4**, enfatizando as distâncias Mn-O. Operadores de simetria: ⁱ $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ⁱⁱ $x, -1+y, z$.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio ligados ao átomo de manganês revelou distorções da geometria piramidal quadrada. O átomo de manganês encontra-se a uma distância de 0,4213(12) Å do plano médio calculado, em direção contrária ao ápice representado pelo átomo O12. Neste mesmo plano os átomos de oxigênio também se encontram afastados do plano médio existente. A planaridade da base quadrada é confirmada pela soma dos ângulos internos de 359,58° (360° ideal).

ⁱⁱⁱ $\tau = (\theta_1 - \theta_2)/60$, sendo que θ_1 e θ_2 são os dois maiores ângulos na esfera de coordenação. Este parâmetro é utilizado para diferenciar entre geometrias piramidal de base quadrada e bipiramidal trigonal em compostos com número de coordenação cinco. $\tau = 180-180/60 = 0$ para uma geometria piramidal quadrada e $\tau = 180-120/60 = 1$ para bipiramidal trigonal.

A Tabela 4.9 apresenta a distância entre o átomo de manganês e o plano médio e também a distância para cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio, calculado a partir de uma dada equação^{iv}. Por convenção, o valor com um símbolo sobrescrito (\pm) indica um afastamento do plano médio em posição contrária ao átomo O12 (ápice da pirâmide), os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo O12. [Simetria: $^i = \frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$, $^{ii} = \frac{1}{2}-x, -\frac{3}{2}+y, \frac{1}{2}-z$].

Tabela 4.9. Distâncias: átomo X – plano médio (Å) para o composto 4.

Plano (O32 ⁱⁱ , O22, O31, O21) r.m.s = 0,3718 Å	
X = O, Mn	Distância
O31	0,2444(6)
O32 ⁱⁱ	0,1874(8) [±]
O21 ⁱ	0,5062(11) [±]
O22	0,4492(9)
Mn	0,4213(12) [±]

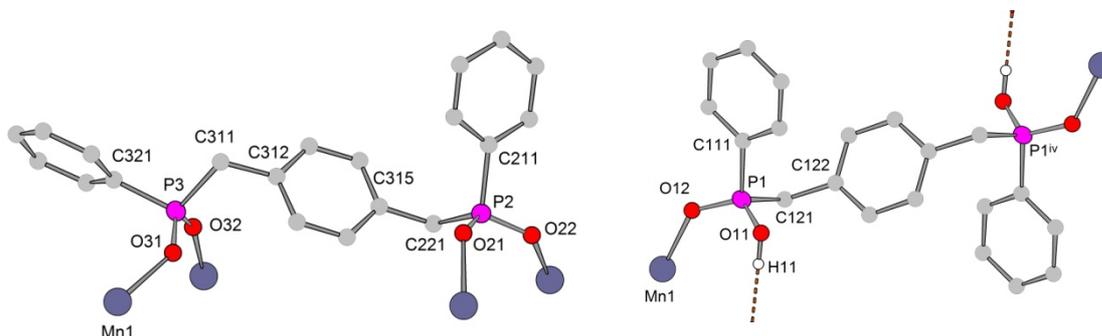


Figura 4.17. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente diferentes do composto 4. Operadores de simetria:^{iv}: $1-x, 1-y, -z$.

O ligante bisfosfinato (Figura 4.17), apresenta os dois grupos fosfinatos (contendo os átomos P2 e P3) com uma configuração *anti*, um em relação ao outro. O ângulo de torção formado pelos átomos C211/P2/C221/C315 apresenta um ângulo agudo de 66,13(19)°. O outro grupo fosfinato, diferencia-se do anterior pelo maior ângulo de torção formado pelos átomos C321/P3/C311/C312, que apresenta um ângulo obtuso de 162,24(15)°, favorecendo uma orientação da fenila terminal mais linear em relação ao anel benzênico central. Dado ao modo de coordenação bidentado de cada grupo fosfinato (PO₂) os quais forma pontes do tipo (Mn–O–P–O–

^{iv}: equação: $-8.8560(0.0223)x - 0.2910(0.0045)y + 25.9809(0.0009)z = 0.3613(0.0062)$, sendo que, x, y, z são as coordenadas cristalográficas.

Mn), o comprimento das ligações P–O são equivalentes dentro do erro experimental (Tabela 4.10) indicando uma deslocalização da carga negativa entre os dois átomos de oxigênio. Os valores são de 1,5112(15), 1,5243(16) Å e 1,4993(15), 1,5057(16) Å para P2–O22, P2–O21, e P3–O31, P3–O32, respectivamente. Para o ligante hidrogeno bisfosfinato observa-se um ângulo de torção de 52,9(2)° em torno da ligação P1–C121, formado pelos átomos C111/P1/C121/C122. Os dois grupos hidrogeno fosfinatos (HPO₂) adotam uma configuração *anti* um em relação ao outro, devido ao centro do anel benzênico estar localizado em cima de um centro de inversão. As distâncias P–O possuem valores semelhante ao do ácido bisfosfínico livre (composto **1**), com distâncias de 1,4918(15) Å e 1,5465(16) Å para P1–O12 e P1–O11, respectivamente. Estas ligações apresentam uma diferença significativa em seu comprimento, podendo-se distinguir entre a ligação dupla e simples, ou seja P1=O12 e P1–O11.

Tabela 4.10. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **4**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Mn1–O32 ⁱⁱ	2,0181(14)	O32 ⁱⁱ –Mn1–O12	105,75(6)
Mn1–O31	2,0991(15)	O32 ⁱⁱ –Mn1–O31	91,46(6)
Mn1–O21	2,3539(15)	O12–Mn1–O31	104,05(6)
Mn1–O11	2,0873(15)	O32 ⁱⁱ –Mn1–O22 ⁱ	154,90(7)
Mn1–O22 ⁱ	2,1040(14)	O12–Mn1–O22 ⁱ	98,56(6)
P1–O12	1,4918(15)	O31–Mn1–O22 ⁱ	88,59(6)
P1–O11	1,5465(16)	O32 ⁱⁱ –Mn1–O22	86,56(6)
P2–O22	1,5112(15)	O12–Mn1–O22	92,16(6)
P2–O21	1,5243(16)	O31–Mn1–O22	163,58(6)
P3–O31	1,4993(15)	O12–P1–O11	116,57(9)
P3–O32	1,5057(16)	O22–P2–O21	116,71(9)
P1–C111	1,792(2)	O31–P3–O32	116,48(9)
P1–C121	1,799(2)	O12–P1–C111	110,78(10)
P2–C211	1,809(2)	O21–P2–C221	111,94(10)
P2–C221	1,801(2)	O22–P2–C221	106,13(9)
P3–C311	1,819(2)	O32–P3–C311	107,28(9)
P3–C321	1,805(2)	O31–P3–C311	108,58(10)

Operadores de simetria: ⁱ ½-x, -½+y, ½-z; ⁱⁱ x,-1+y, z.

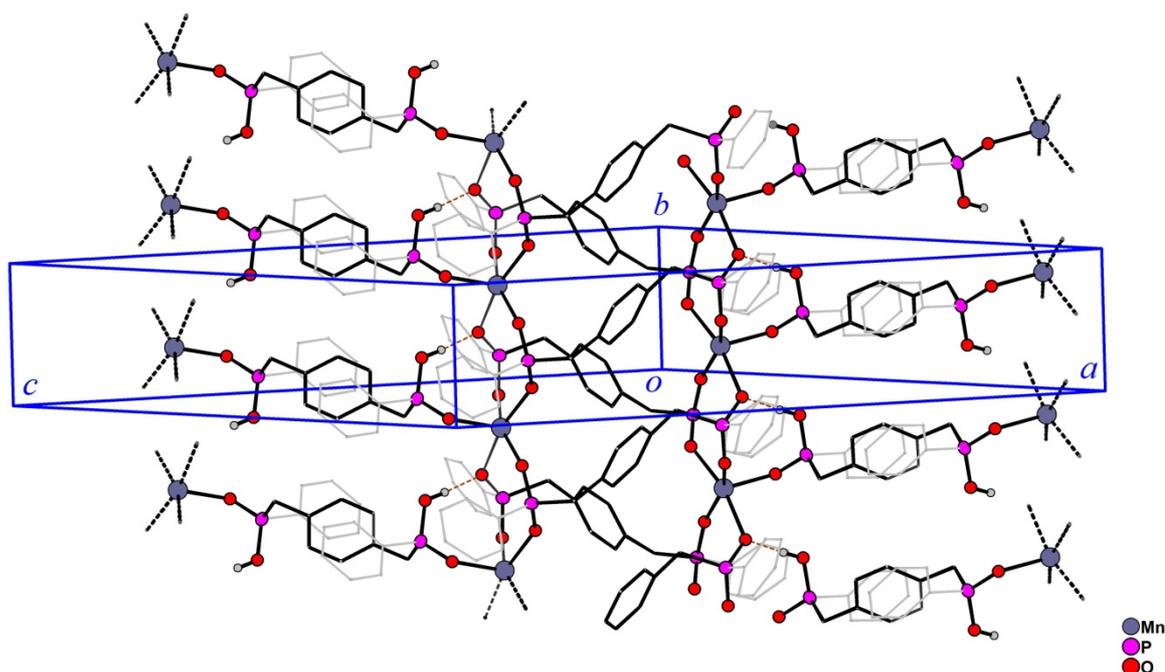


Figura 4.18. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano (101).

A estrutura cristalina de **4** apresenta-se na forma de um polímero de coordenação bidimensional que se estende paralelo ao plano cristalográfico (101) Figura 4.18. Cada grupo fosfinato do ligante PMPP^{2-} faz ponte com dois centros metálicos adjacentes, no modo bis(bidentado), formando uma dupla cadeia que se estende, por translação a uma unidade de b , na direção cristalográfica [010]. Enquanto que, cada grupo hidrogeno fosfinato do ligante neutro coordena-se a um centro metálico, no modo bis(monodentado), conectando as duplas cadeias adjacentes, e gerando uma cadeia na direção cristalográfica [101] através de operadores de simetria de rototranslação e centro de inversão, Figura 4.19. A distribuição dos átomos de manganês nesta rede bidimensional adota uma topologia³⁴ ($10^2.6^4.4^2$), como mostra a Figura 4.20.

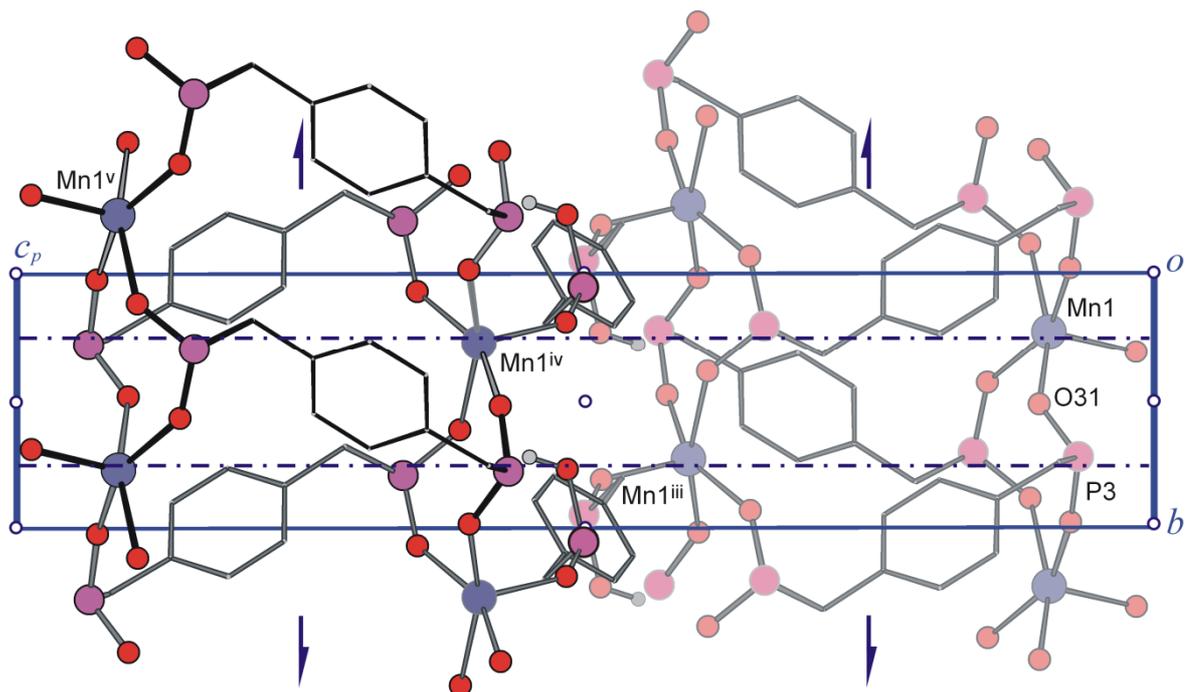


Figura 4.19. Projção do conteúdo da cela unitária do composto **4** com a representação dos elementos de simetria pertencentes a cela monoclnica $P2_1/n$. As fenilas terminais e o hidrogênios foram omitidos, para maior clareza. Operadores de simetria: ⁱⁱⁱ: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ^{iv}: $-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; ^v: $-x,-y,1-z$.

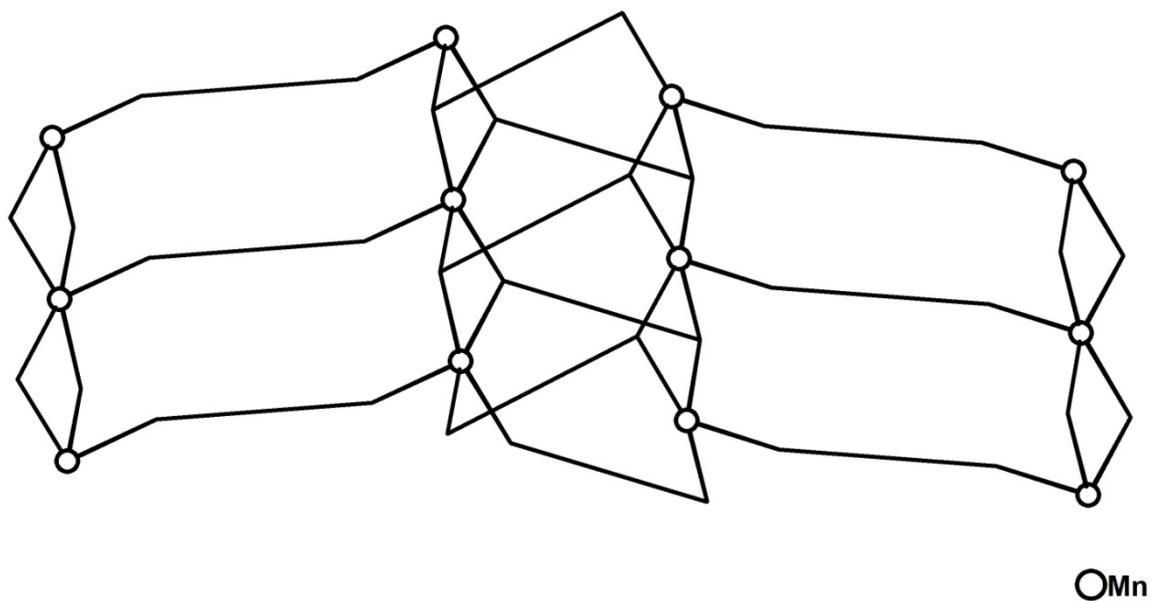


Figura 4.20. Topologia $10^2.6^4.4^2$ do composto **4**.

4.2.5. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos 1, 2, 3 e 4.

Uma análise geral das quatro estruturas discutidas anteriormente, 1, 2, 3 e 4, levaram a observações de alguns aspectos mais relevantes. Com relação ao modo de coordenação e conformação do ácido bisfosfínico H_2PMPP e do seu respectivo ânion bisfosfinato $PMPP^{2-}$, observa-se que em todos os compostos os dois grupos PO_2H ou PO_2 adotam uma conformação do tipo *anti*, um em relação ao outro. Outra característica que varia em cada estrutura é o ângulo adotado pelas fenilas terminais em relação ao anel benzênico central, podendo estar ambas praticamente lineares (Fig 4.21a, composto 1), ou de forma mais perpendicular (Fig 4.21b, compostos 2 e 3), ou ainda, uma das fenilas perpendicular enquanto a outra se apresenta mais linear em relação ao anel benzênico central (Fig 4.21c, composto 4). Essas mudanças dependem muito do empacotamento adotado pelos compostos. Observa-se, também, que a flexibilidade do ligante influencia diretamente nas distâncias $P...P$, que variam nos quatro compostos de 8,01-8,12 Å.

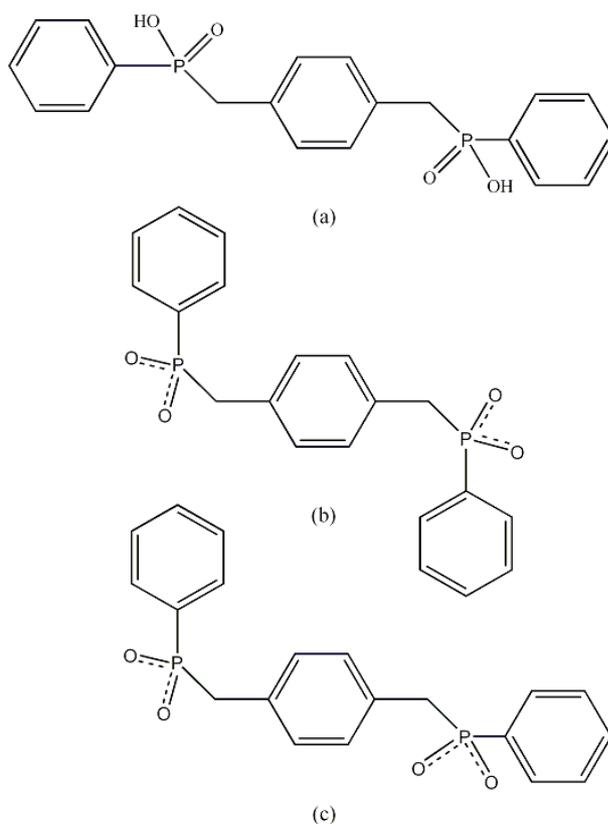


Figura 4.21. Conformações adotadas pelas fenilas terminais em relação ao anel benzênico central do ácido e anion bis(fosfinato) nas estruturas de 1-4: aproximadamente (a) lineares, (b) perpendiculares, (c) linear e perpendicular.

Na análise das distâncias das ligações P–O dos compostos, pode-se considerar com um acentuado caráter covalente o ácido livre (composto **1**), em que as distâncias P–O são bem diferentes entre si, podendo distinguir a ligação simples da dupla. Ao contrário do composto iônico do sal de amônio do ligante (composto **2**) em que ocorre deslocalização da carga negativa através da ressonância com os elétrons π da ligação dupla possuindo um caráter iônico mais acentuado. Comparando as distâncias P–O dos compostos **1** (caráter covalente mais acentuado) e **2** (caráter iônico mais acentuado) com as distâncias no fragmento O–P–O nos complexos metálicos **3** e **4**, observa-se que no composto **3** as distâncias se assemelham ao composto **2**. Sendo que, a diferença do modo de coordenação para cada átomo de oxigênio provoca uma quebra da degenerescência da ligação P–O, fazendo com que os comprimentos das ligações sejam um pouco diferentes. O maior comprimento de ligação está associado ao átomo de oxigênio que está coordenado a três átomos de prata. No composto **4**, o ligante bisfosfinato PMPP²⁻ possui os dois átomos de oxigênio de cada grupo fosfinato coordenados na forma de pontes a dois centros metálicos, e as distâncias P–O ficam praticamente equivalentes dentro do erro experimental, ou seja, há uma deslocalização da carga negativa e uma ressonância dos elétrons π da dupla ligação. Nesse mesmo composto, o ligante neutro H₂PMPP apresenta as distâncias P–O bem diferenciadas, semelhantemente ao composto **1**, como mostra a Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Distâncias de ligações (Å) para o fragmento O–P–O e P...P nos compostos **1-4**.

Ligações	1	2	3	4
P1–O11	1,5548(17)	1,5220(16)	1,531(2)	1,5465(16)
P1–O12	1,4918(14)	1,5024(17)	1,509(2)	1,4918(15)
P2–O21	–	1,5176(17)	1,524(2)	1,5243(16)
P2–O22	–	1,4985(17)	1,504(2)	1,5112(15)
P3–O31	–	–	–	1,4993(15)
P3–O32	–	–	–	1,5057(16)
P...P	7,9077(20)	8,1635(8)	8,1095(10)	7,9273(9)
		8,0611(8)	8,1655(11)	8,0264(10)

Outro aspecto relevante é a análise dos parâmetros de cela dos compostos **2** e **3**. Ambos possuem cátions monovalentes em sua estrutura, NH_4^+ e Ag^+ , respectivamente, e apresentam os parâmetros de cela e empacotamento muito parecidos. Porém, o volume de cela do composto **2** é consideravelmente maior devido ao maior raio atômico do NH_4^+ em comparação ao Ag^+ . O raio efetivo⁴¹ $\text{Ag}-\text{O}$ é de 2,11 Å e o raio efetivo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ é de 2,14 Å, essa pequena diferença, demonstra o empacotamento muito semelhante dos dois compostos. Sendo assim, as estruturas foram consideradas como isoestruturais, ficando evidente esse aspecto ao analisar a Figura 4.22 a e b, em que se compara o ambiente de coordenação dos dois cátions monovalentes (NH_4^+ e Ag^+), e a Figura 4.22c em que demonstra uma sobreposição das duas estruturas.

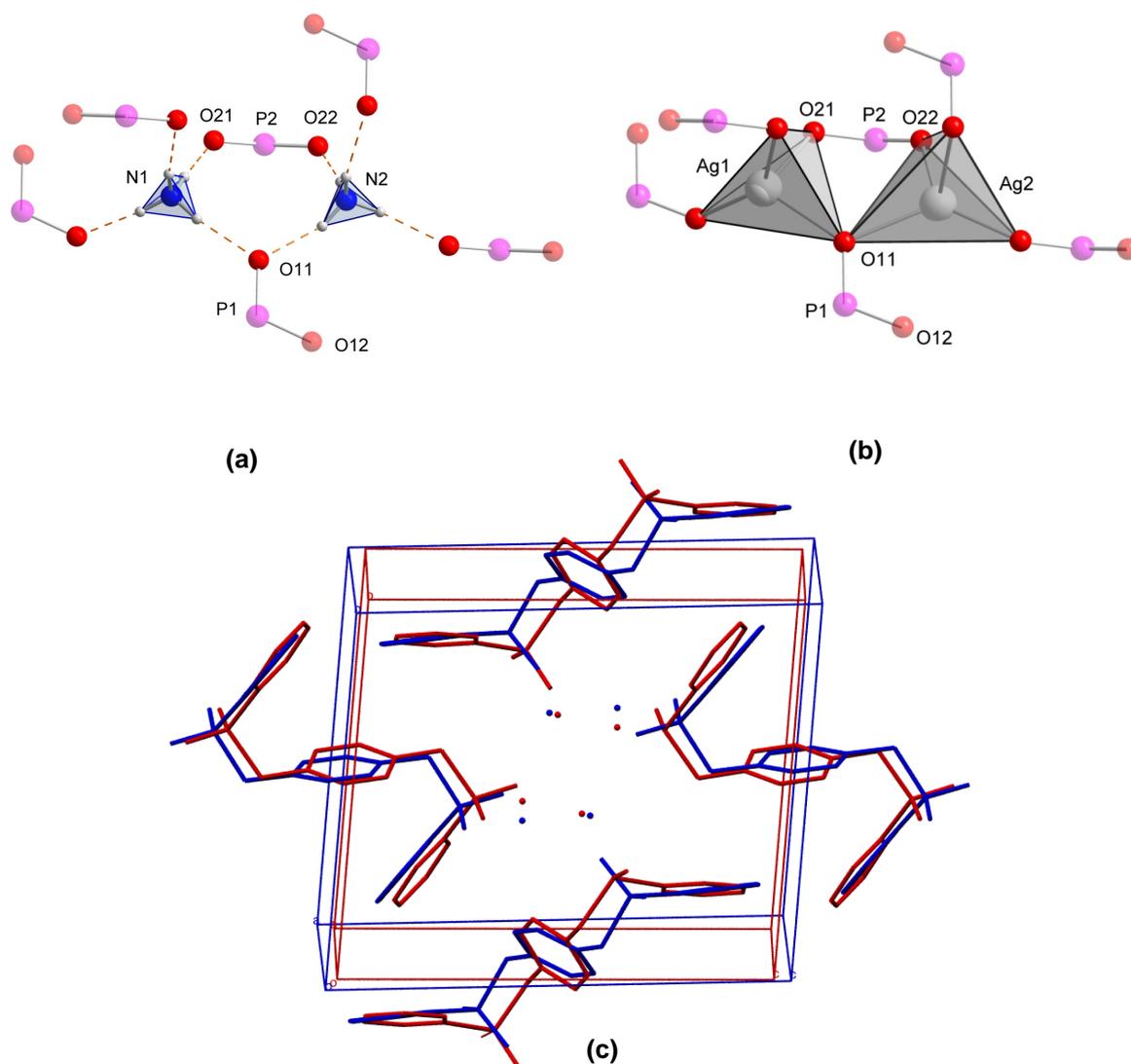


Figura 4.22. (a) ambiente de coordenação dos cátions amônios, (b) ambiente de coordenação dos cátions pratas e (c) sobreposição do conteúdo de cela dos compostos **2** (azul) e **3** (vermelho), os hidrogênios e as ligações cátion-oxigênio foram omitidas, para uma melhor visualização.

4.2.6. Discussão da espectroscopia de infravermelho dos compostos 1, 2, 3 e 4

Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 a 4000 cm^{-1} , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção observadas, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura.^{50,51} A Tabela 4.12 resume as principais frequências no infravermelho observadas para os compostos 1, 2, 3 e 4.

Região de absorção (1132-1007 cm^{-1}): Nesta região observam-se as bandas de estiramento simétrico e assimétrico da ligação (O–P–O). A multiplicidade de bandas na região de estiramento PO_2 nos compostos 2 e 3 se dá devido à presença de ligante cristalograficamente diferentes, e no composto 4 é devido a presença de ambas as formas de ligantes, neutra (hidrogeno bisfosfinato) e aniônica (bisfosfinato). Para os compostos 1 e 4 observa-se uma banda de intensidade forte na região de 1040-910 relacionado a presença do grupamento P–OH.

Região de absorção (3057-2880 cm^{-1}): Série de bandas originadas por vibrações de estiramento (C–H) de anéis aromáticos. Nesta região também se observa (composto 2), uma banda de estiramento da ligação N–H devido a presença do cátion amônio.

Região de absorção (1511-1590 cm^{-1}): Vibrações características de estiramentos (C–H) e deformações (C–C–H) de anéis aromáticos.

Região de absorção (857-690 cm^{-1}): Para grupos fenilas observa-se uma vibração decorrente da movimentação em fase dos átomos de hidrogênio, originando uma banda aguda e de relativa intensidade em torno de 750 cm^{-1} . Nesta região observa-se, também, vibrações características para deformações de anéis fora do plano. Em benzenos *para*-disubstituídos observa-se uma banda entre 820-850 cm^{-1} .

Tabela 4.12. Freqüências de infravermelho selecionadas para os compostos **1**, **2**, **3** e **4**.

Atribuição	1	2	3	4
ν_s O–P–O	1131,9 F	1009,1F 995,4 F	1007,5 F 995,3 m	1025,6 m 1050,9 F
ν_{as} O–P–O	1153,6 F	1123,7 F	1123,2 F	1134,8 F 1153,4 F
δ_s O–P–O	475,8 m	497,61m	503,1 F	500,9 m
δ_{as} O–P–O	495,7 f	556,1F	553,4 F	556,2 F
ν P–OH	958,7 F 2283,3 f	-	-	958,8 f
δ P–CH ₂	1418,3 f	1402,8 m	1396,3 m	1421,3 f
ν P–Ph	1091m	1067,6 f	1069,1f	-
ν C–H	3056,9 f	2879,4 m	2887,9 f	3052,2f 3049,33 f
ν C–C (anel <i>para</i> - substituído)	1513,4 f	1590,9 f	1511,5 m	1511,6 m
δ_{out} C(Ph)–H	690,2 m 752,6 f	695,1m 745,9 m	695,8 F 745,6 m	693,9 m 734,6 m
δ_{out} C–H (anel <i>para</i> - substituído)	850,1F	849,9 F	856,9 f	856,4 m
ν C(Ph)–H	1439,9 m	1434,8 m	1435,7 m	1437,4 m
ν (N–H)	-	3055,1F	-	-
δ (N–H)	-	1479,7 m	-	-

F = forte, m = média, f = fraco.

4.2.7. Discussão do difratograma de raios-X em policristais para o composto 3.

A análise de raios-X em policristais é considerada uma técnica de grande relevância quando se deseja analisar a pureza de fase de um composto, visto que, obtêm-se a estrutura cristalina de um único monocristal, geralmente obtido a partir da dissolução do pó em diferentes solventes. Assim, é necessária a confirmação que o composto em forma de policristais possui a mesma estrutura do monocristal. Para os compostos **1** ácido 1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico) e **2** sal de amônio do ácido 1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfínico), foi evidenciada a pureza dos compostos por técnicas de infravermelho e ponto de fusão, não sendo necessário, nestes dois casos, a utilização da técnica de difração de raios-X em policristais. Para o composto **4** não foi possível a utilização da técnica de raios-X em policristais, devido a síntese hidrotermal que resultou em mistura de compostos. Sendo assim, só será apresentada nesta seção o estudo de raios-X em policristais pelo método Rietveld para o composto **3**.

O método de Rietveld³⁵ é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede.

O resultado obtido neste trabalho para a estrutura refinada foi bastante satisfatório, tanto no que se refere aos parâmetros que definem a estrutura (Tabela 4.13, como na definição da forma do perfil do difratograma (Figura 4.23). Desta forma, pode-se dizer que o pó do composto de $\text{Ag}_2(\text{PMPP})$, possui a mesma estrutura que o monocristal, o qual foi obtido a partir da dissolução do pó em uma solução de MeOH/NH_3 .

Tabela 4.13. Comparação dos parâmetros de célula obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	3 Monocristal	3 Policristais
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2195(3)	6,2201(3)
b (Å)	11,7361(6)	11,8215(6)
c (Å)	13,3615(7)	13,4785(7)
α °	85,705(3)	85,8915(9)
β °	83,824(3)	82,169(3)
γ °	77,469(3)	79,503(3)
V (Å ³)	945,20(8)	964,3(9)
Rp/Rexp		3,07/2,50

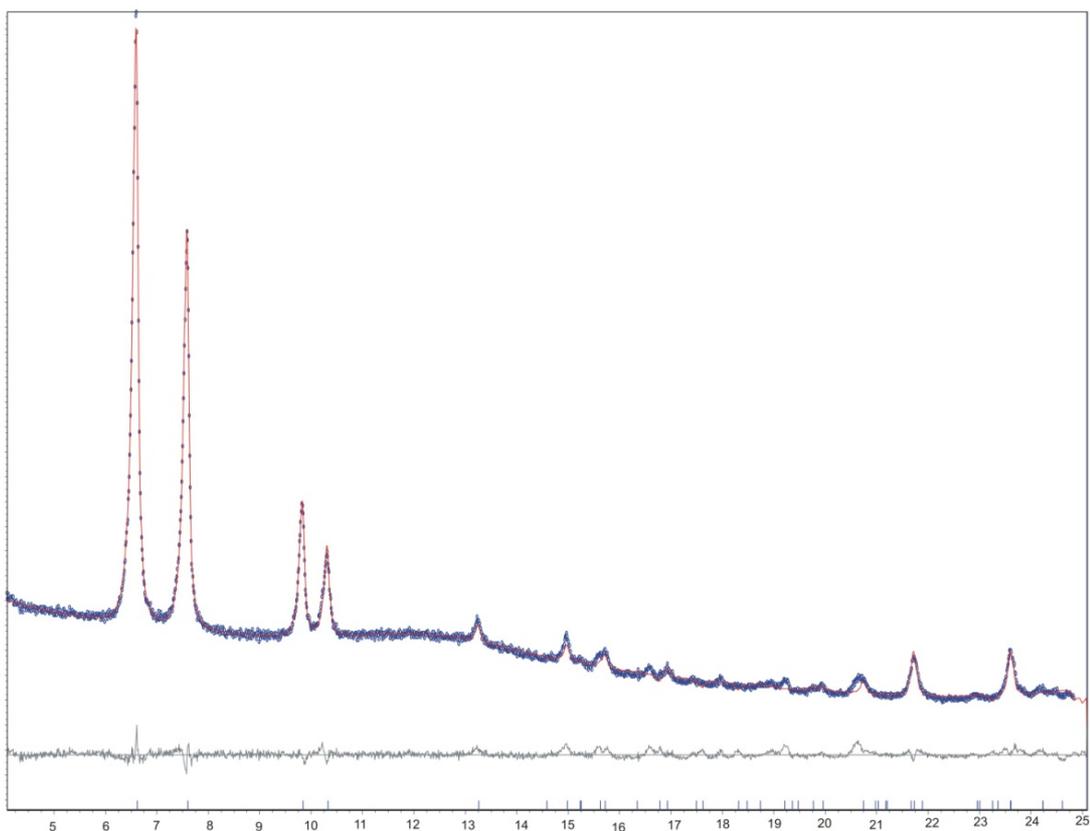


Figura 4.23. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto **3**.

4.3. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 5, 6 e 7.

4.3.1. Discussão da estrutura cristalina do composto *phyllo*-poli- $\{Ba(H_2O)_3\}_2(\mu-H_2O)_2(\mu_4-PMPP)(PMPP)$ **5**

O composto **5** foi obtido pela reação de $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ em solução aquosa de **2**, e a partir de evaporação lenta da água ocorreu a formação de cristais em forma de blocos aptos a difração de raios-X. De uma maneira geral o composto **5** pode ser descrito como cadeias formadas por pontes de água e ligantes fosfinatos entre os íons Ba^{2+} que possuem geometria de coordenação do tipo prisma trigonal monoencapuzado. Cada molécula do ligante bisfosinato tem um dos grupos fosfinatos coordenado a centros metálicos de uma cadeia, e o outro grupo fosinato coordenado a centros metálicos da cadeia adjacente, formando uma estrutura polimérica bidimensional. Devido a ligações de hidrogênio entre o contra-ânion $PMPP^{2-}$ e moléculas de água coordenadas, a estrutura torna-se tridimensional.

O composto *phyllo*-poli-[hexaaquadibário(II)(μ -diagua- κO){ μ_4 -1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosinato)- $\kappa^A O, O', O'', O'''$ }] $\{1,4$ -fenilenobis(metileno){bis(fenilfosinato)} **5** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial centrossimétrico $P1$ ($N2$).⁴² A unidade assimétrica do composto **5** é constituída por um centro metálico de bário, quatro moléculas de água (três terminais e uma ponte) e por duas meias moléculas do 1,4-fenilenobis(metileno){bis(fenilfosinato)}, sendo que, uma meia molécula se coordena ao centro metálico através do oxigênio O12, e a outra meia molécula não está coordenada ao centro metálico e apenas atua como contra-ânion. A fórmula mínima completa é gerada através de um centro de inversão que coincide com o centro do anel benzênico dos dois anions, formado pelos átomos C122, C123, C124, C122ⁱ, C123ⁱ, C124ⁱ, e C222, C223, C224, C222ⁱⁱ, C123ⁱⁱ, C124ⁱⁱ (Figura 4.24), que opera através dos operadores de simetria representados pelas letras ⁱ: 1-x, 1-y, 1-z e ⁱⁱ: -1+x, y, z. O conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas mínimas.

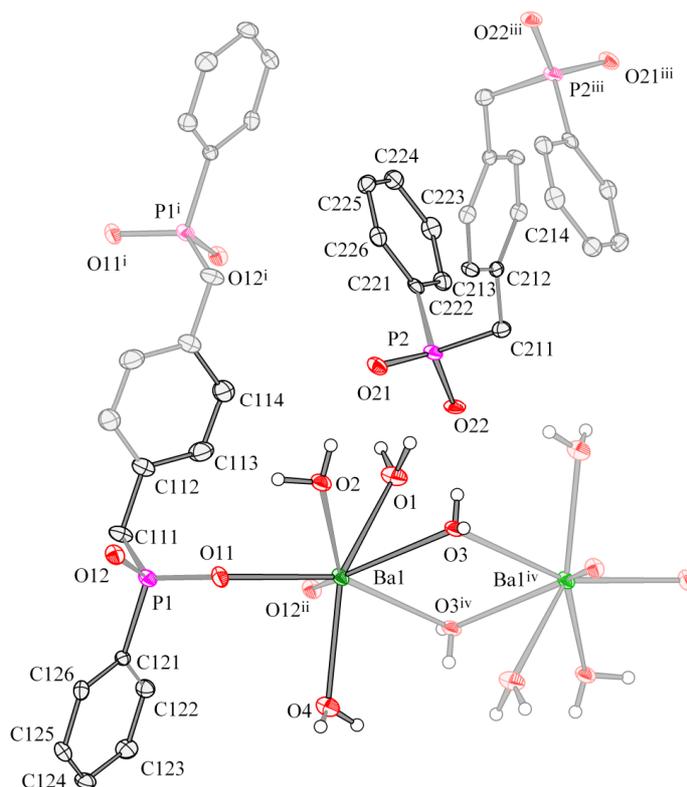


Figura 4.24. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **5**. Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, 1-z, ⁱⁱ -1+x,y, z, ⁱⁱⁱ 1-x, 1-y, -z, ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z.

Os comprimentos de ligação entre o átomo de bário e os átomos de oxigênio do ligante bis(fosfinatos) $M-O_{\text{fosfinato}}$ estão na média de 2,6539(12) Å. Para as ligações $M-O_{\text{água}}$, a distância é de 2,8360(14) Å. A Tabela 4.14 apresenta os principais comprimentos de ligação para o composto **5**. A grande diferença de comprimento de ligação $M-O$ entre os oxigênios do ligante e da água está associada à forte interação eletrostática entre o ligante bis(fosfinato) e o metal, diminuindo a ligação em comparação a água que é um ligante neutro. O átomo Ba1 no composto **5** possui número de coordenação igual a sete, com dois ligantes bis(fosfinatos) coordenados de maneira monodentada através de seus átomos de oxigênio O11 e O12ⁱⁱ, três moléculas de água terminais coordenadas (O1, O2 e O4) e completando a esfera de coordenação do metal duas moléculas de água coordenadas em ponte (O3 e O3^{iv}) como mostrado na Figura 4.25a. A geometria apresentada pelo centro metálico Ba é do tipo prisma trigonal monoencapuzado, com ângulos de ligação para O8–Ba1–O4 e O8–Ba1–O41 de 132,96(3)° e 74,88(4)°, respectivamente. Sendo que, os ângulos ideais esperados nesta geometria⁵² seriam de 143,7° e 79,9°, respectivamente (Figura 4.25b).

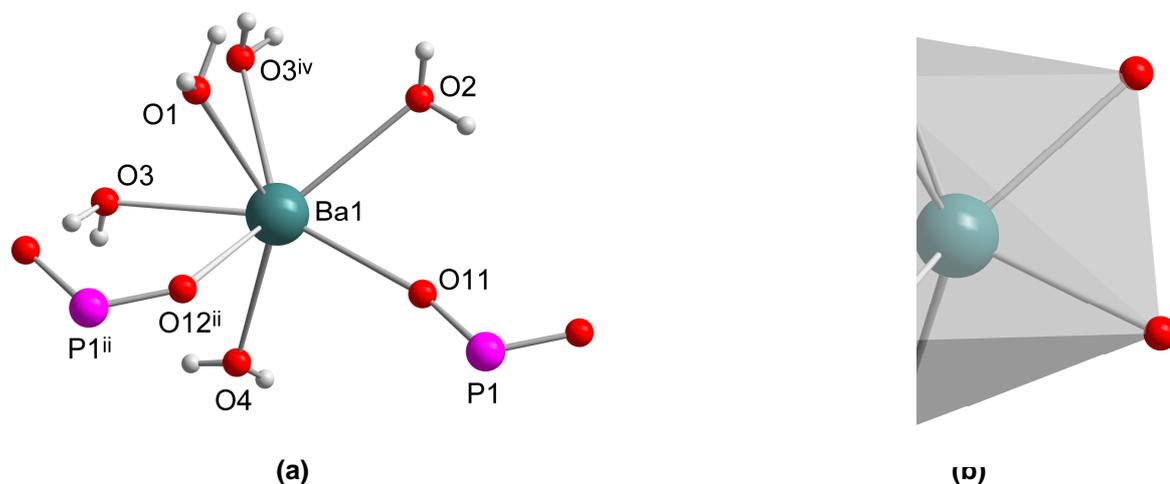


Figura 4.25. Geometria de coordenação do centro metálico do composto **4**, (a) representação dos ligantes coordenados, (b) representação da geometria na forma de poliedro. Operadores de simetria: ⁱⁱ-1+x, y, z; ^{iv}2-x, 2-y, 1-z.

Tabela 4.14. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **5**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ba1–O12 ⁱⁱ	2,6379(12)	O11–Ba1–O4	85,49(4)
Ba1–O11	2,6699(12)	O4–Ba1–O3	117,47(5)
Ba1–O4	2,7705(15)	O4–Ba1–O1	139,32(5)
Ba1–O3	2,8198(15)	O3–Ba1–O1	65,61(5)
Ba1–O3 ^{iv}	2,8563(14)	O12 ⁱ –Ba1–O2	135,64(4)
Ba1–O1	2,8616(16)	O11–Ba1–O2	69,04(4)
Ba1–O2	2,8660(14)	O4–Ba1–O2	135,29(5)
P1–O11	1,5230(13)	O3–Ba1–O2	66,88(4)
P1–O12	1,5051(12)	O1–Ba1–O2	84,80(4)
P2–O21	1,5067(12)	O11–P1–O12	116,31(7)
P2–O22	1,5251(12)	O12–P1–C121	109,83(8)
P1–C111	1,820(2)	O11–P1–C121	108,01(8)
P1–C121	1,8094(18)	O21–P2–O22	115,74(7)
P2–C211	1,8113(18)	O21–P2–C221	109,90(8)
P2–C221	1,800(2)	O22–P2–C221	108,34(8)

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

Existe na estrutura uma complexa formação de ligações de hidrogênio (Figura 4.26) consideradas com intensidade moderada¹⁴ (Tabela 4.15), envolvendo como receptores de hidrogênio um dos oxigênios do ligante O11, os dois oxigênios do ânion O21 e O22 e uma molécula de água O1, e como doadores de hidrogênio as quatro moléculas de água coordenadas, sendo que uma delas O1, tem um dos hidrogênios, H1A, não participando de ligações de hidrogênio por não possuir um receptor próximo. O oxigênio O22 do ânion participa de três ligações de hidrogênio com três moléculas de água coordenadas, O1 (O1–H1B...O22), O3 (O3–H3A...O22) e O4 (O4–H4B...O22ⁱⁱ), a molécula de água O1 também atua como receptora de ligação de hidrogênio com outra molécula de água O2 (O2–H2B...O1). O oxigênio O21 do ânion participa de duas ligações de hidrogênio com duas moléculas de água coordenadas O2 (O2–H2A...O21) e O4 (O4–H4A...O21ⁱⁱⁱ). Apenas um dos oxigênios do ligante forma ligação de hidrogênio (O3–H3B...O11ⁱⁱ).

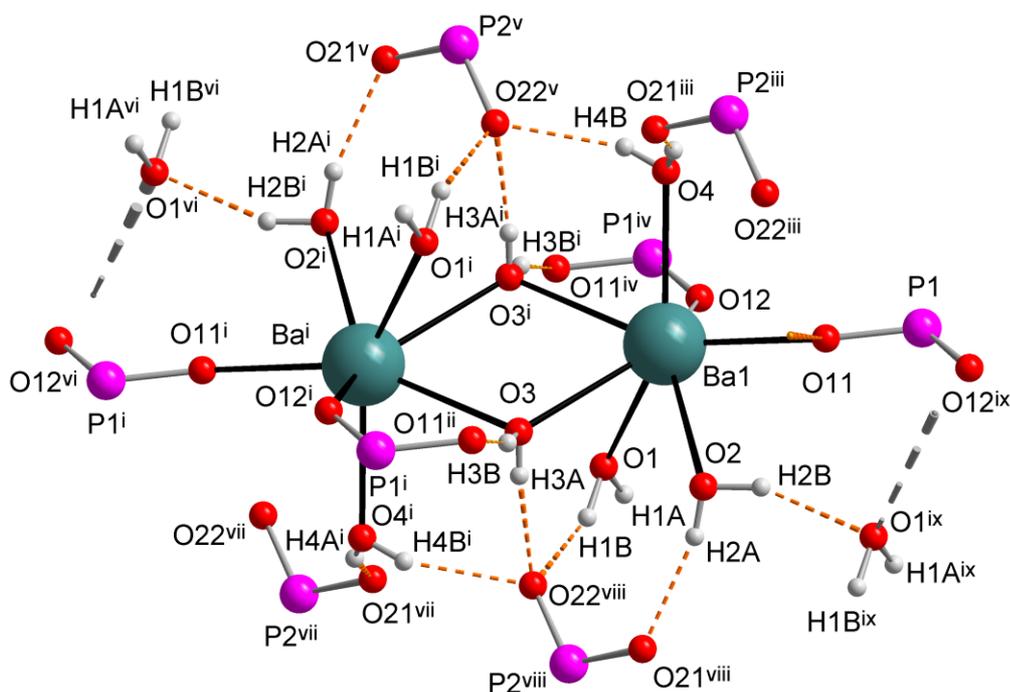


Figura 4.26. Representação das ligações de hidrogênio do composto **5**. Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y, 1-z, ⁱⁱ-1+x, y, z, ⁱⁱⁱ1-x, 1-y, -z, ^{iv}2-x, 2-y, 1-z, ^v2-x, 1-y, 1-z, ^{vi}3-x, 2-y, 1-z, ^{vii}1+x, 1+y, z, ^{viii}x, 1+y, z, ^{ix}-1+x, y, z.

Tabela 4.15. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **5** (Å, °).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1–H1B...O22	0,814(9)	1,908(11)	2,699(2)	164(2)
O2–H2A...O21	0,823(9)	1,949(10)	2,7667(19)	173(2)
O2–H2B...O1 ^{ix}	0,828(9)	2,140(11)	2,948(2)	165(2)
O3–H3A...O22	0,828(9)	1,870(9)	2,693(2)	172,4(19)
O3–H3B...O11 ^x	0,827(9)	1,872(9)	2,699(2)	178(2)
O4–H4A...O21 ^x	0,826(9)	1,891(11)	2,702(2)	167(2)
O4–H4B...O22 ^{iv}	0,831(9)	1,985(10)	2,802(2)	168(2)

Operadores de simetria: ^{iv} 2-x, 2-y, 1-z; ^{ix} -1+x, y, z; ^x 1-x, 2-y, 1-z.

Com relação à análise conformacional do ligante (P1) e do anion (P2), observa-se que ambos possuem os grupos fosfinatos terminais em uma configuração *anti*, e apresentam o anel benzênico central localizado em cima de um centro de inversão, Figura 4.27. O ligante contendo o átomo P1 apresenta rotação em torno da ligação P1–C111 de 172,97(14)° demonstrada pelo ângulo de torção formado pelos átomos C121/P1/C111/C112, favorecendo um empacotamento linear das fenilas. O ligante P1 adota um modo de coordenação aos centros metálicos do tipo bis(bidentado), ou seja, cada grupamento fosfinato faz ponte com dois centros metálicos do tipo (Ba1ⁱ–O11–P1–O12–Ba1), sendo que, o átomo O11 também participa de uma ligação de hidrogênio. Para o ânion contendo o átomo P2 observa-se um menor ângulo de rotação em torno da ligação P2–C221 com um valor de 55,72(9)° demonstrada pelo ângulo de torção formado pelos átomos C221/P2/C211/C212. O ânion participa de três ligações de hidrogênio através do átomo de oxigênio O22 e de duas ligações através do átomo de oxigênio O21. As distâncias P–O no ligante P1 são de 1,5230(13) Å para P1–O11 e 1,5051(12) Å para P1–O12 e no ânion P2 são de 1,5067(12) Å para P2–O21 e 1,5251(12) Å para P2–O22, as maiores distâncias observadas para as ligações P1–O11 e P2–O22 podem estar associadas aos oxigênios que estão comprometidos com uma e com três ligações de hidrogênio, respectivamente, o que enfraquece a ligação P–O em comparação a P1–O12 que não faz ligação de hidrogênio e P2–O22 que participa de apenas duas ligações de hidrogênio.

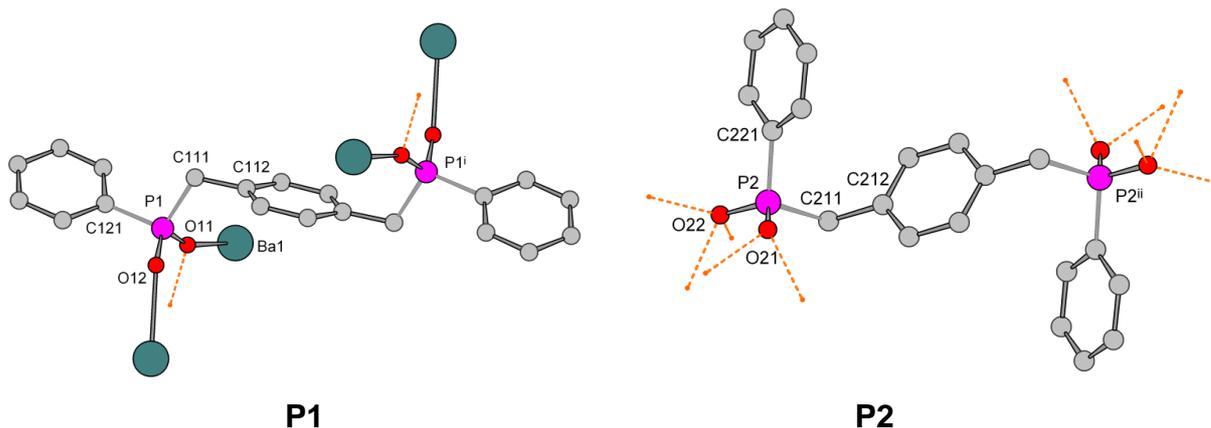


Figura 4.27. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente diferentes do composto **5**. Operadores de simetria: i $1-x, 1-y, 1-z$; ii $-1+x, y, z$.

A estrutura cristalina de **5** apresenta-se na forma de um polímero de coordenação bidimensional, onde cada grupo fosfinato do ligante PMPP^{2-} faz ponte com dois centros metálicos, e devido a ligações de hidrogênio entre o contra-ânion e moléculas de água coordenadas a estrutura torna-se tridimensional. Duas moléculas de água fazem pontes entre dois centros metálicos formando dímeros centrossimétricos com distância $\text{Ba}\cdots\text{Ba}$ de $4,7554(2)$ Å, este valor está acima da soma dos raios covalente, que é de $4,30$ Å, indicado que não existe ligação entre eles. Os dímeros estão unidos aos adjacentes através de pontes duplas do tipo $(\text{Ba}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Ba})$ na direção cristalográfica $[100]$. Estes dímeros por translação por uma unidade de a geram o crescimento da cadeia nesta mesma direção, as cadeias estão conectadas umas as outras diagonalmente, na direção $[110]$, pelo ligante P1 (μ_4 -PMPP) formando uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico ab . A Figura 4.28 mostra a união alternada de cadeias inorgânicas e orgânicas que formam a rede bidimensional. A topologia³⁴ dos átomos de bário nesta rede bidimensional é do tipo $12^2.10.4$ (Figura 4.29). A terceira dimensão da estrutura é formada por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água coordenadas e os grupos PO_2 do diânion P2, que se encontra fora da esfera de coordenação do metal atuando como contra-ânion, unindo as redes bidimensionais na direção de c (Figura 4.30).

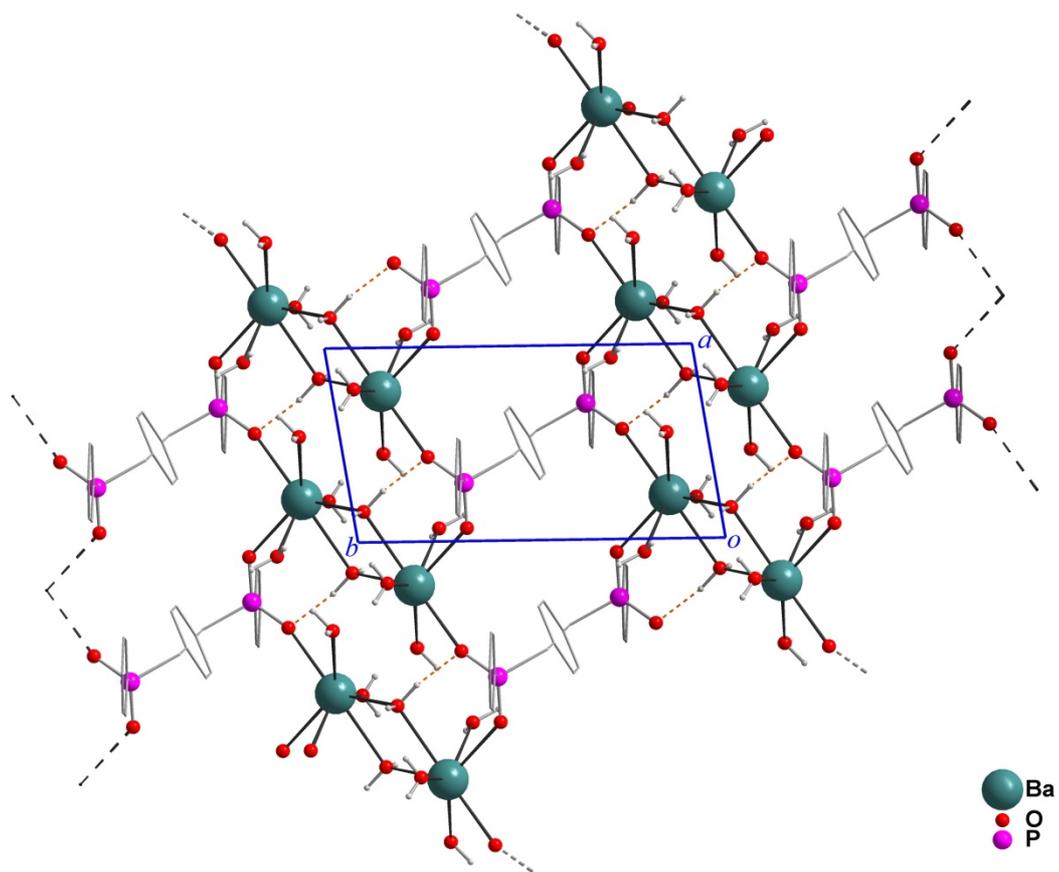


Figura 4.28. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano *ab* do composto 5.

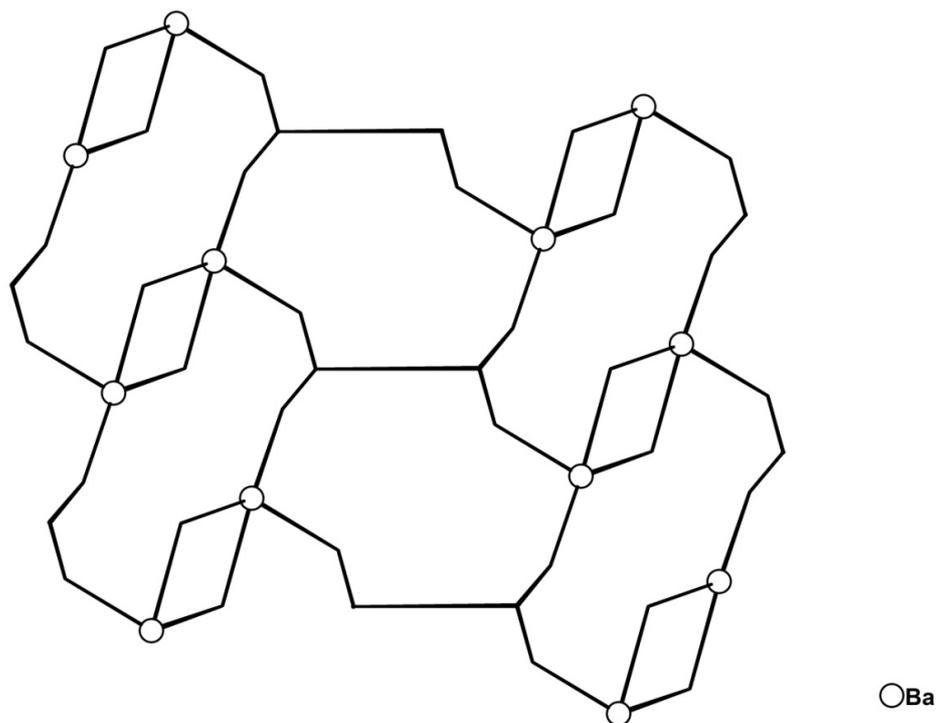


Figura 4.29. Topologia $12^2.10.4$ no plano *ab* do composto 5.

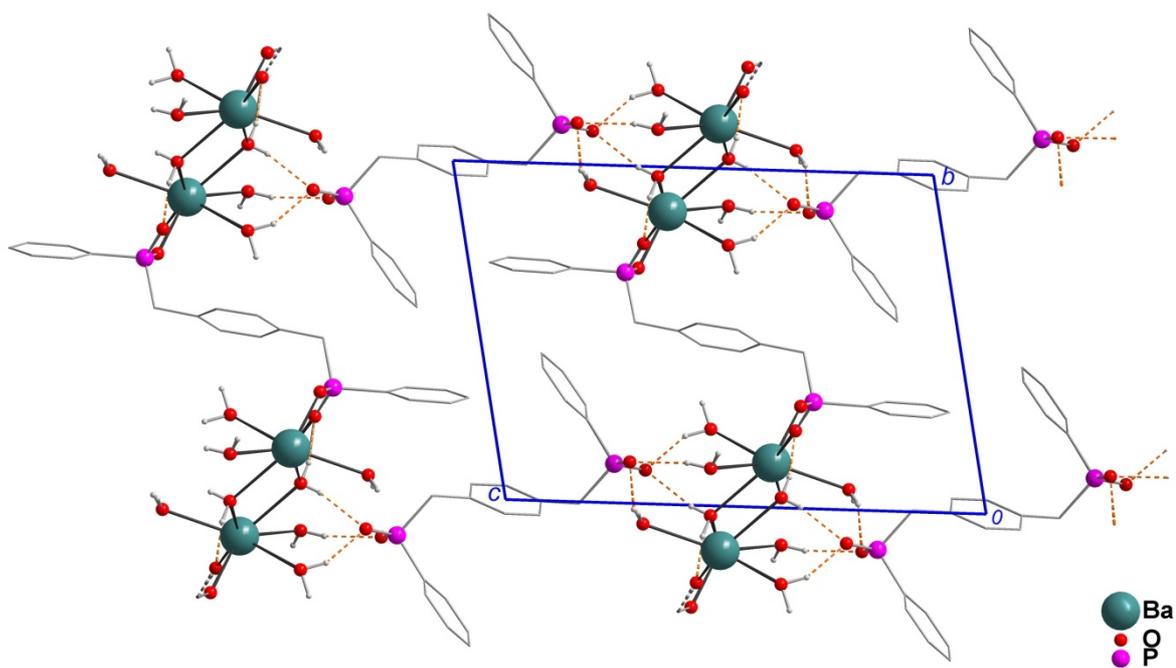


Figura 4.30. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio paralela ao plano *cb* do composto 5.

4.3.2. Discussão da estrutura cristalina dos compostos *phyllo*-poli-[Sr₂(H₂O)_{4,25}(μ-H₂O)(μ₄-PMPP)(μ₃-PMPP)]·3H₂O **6** e *phyllo*-poli-[Ca₂(H₂O)_{3,65}(μ-H₂O)(μ₄-PMPP)(μ₃-PMPP)]·3H₂O **7**.

Os compostos **6** e **7** foram sintetizados a partir de acetato metálico de cálcio e estrôncio, respectivamente e solução aquosa de (NH₄)₂PMPP. Os compostos **6** e **7** são isoestruturais. A análise cristalográfica de ambos os compostos revelou a formação de uma rede polimérica bidimensional, envolvendo a presença de dois ligantes cristalograficamente independentes, um com conformação do tipo *syn* responsável pelo crescimento na direção cristalográfica de *a* e outro com conformação do tipo *anti* responsável pelo crescimento na direção cristalográfica de *b*. As estruturas tornam-se tridimensionais a partir de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água solvatas, moléculas de água coordenadas e grupos fosfinatos. As diferenças entre os compostos **6** e **7** são evidenciadas, principalmente, nas distâncias de ligação. Diante disso, será feita a discussão cristalográfica de somente um deles (composto **6**). Entretanto, as tabelas de ângulos e distâncias serão apresentadas para ambos compostos.

4.3.2.1. Discussão da estrutura cristalina do composto *phyllo*-poli-[Sr₂(H₂O)_{4,25}(μ-H₂O)(μ₄-PMPP)(μ₃-PMPP)]·3H₂O **6**

O composto *phyllo*-poli-[pentaaquadiestrôncio(II)(μ-aquo-κO){μ₄-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)-κO;2κO:2κO'}{μ₃-1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato)-κO;κ²O,O}] tri-hidratado **6** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial centrossimétrico *P1* (N²).⁴² A unidade assimétrica do composto **6** é constituída por dois centros metálicos de estrôncio, 5,25 moléculas de água coordenadas aos centros metálicos, três moléculas de água solvatas e por dois ligantes 1,4-fenilenobis(metileno)bis(fenilfosfínato). A fórmula mínima corresponde a unidade assimétrica (Figura 4.31). O conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas mínimas.

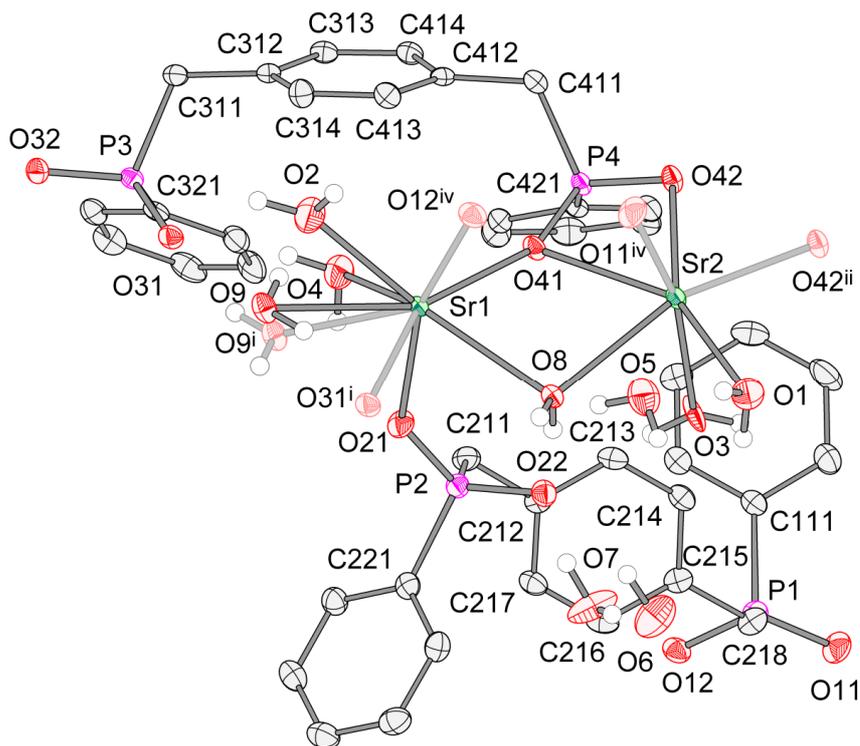


Figura 4.31. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto **6**. Operadores de simetria: i $1-x, 1-y, -z$, iv $x, y+1, z$.

Em **6** os comprimentos de ligação entre os átomos de estrôncio e os átomos de oxigênio dos ligantes bis(fosfinatos) $M-O_{\text{fosfinato}}$ estão na média $2,5357(15)$ Å, um pouco acima da soma dos raios iônicos (Sr–O) que é de $2,52$ Å.⁴⁵ Para as ligações $M-O_{\text{água}}$, a média das distâncias é de $2,5910(13)$ Å, este valor está bem acima da soma dos raios iônicos, porém, abaixo da soma dos raios covalentes (Sr–O) que é de $2,61$ Å,⁵³ Tabela 4.16. Os dois centros metálicos cristalograficamente independentes, Sr1 e Sr2, apresentam diferentes números de coordenações. Para o centro metálico Sr1 o número de coordenação é nove, sendo formado por quatro ligantes fosfinatos coordenados de maneira monodentada e por cinco moléculas de água, sendo que duas destas moléculas (O9 e O9ⁱ) possuem 25% de ocupância (Figura 4.32a). A geometria adotada por este centro é do tipo antiprisma quadrado monoencapuzado (Figura 4.32b). Porém, quando não são consideradas as duas moléculas de água com ocupância de 25%, o número de coordenação cai para sete e a geometria adotada é do tipo prisma trigonal monoencapuzado, com ângulos de ligação para O8–Sr1–O4 e O8–Sr1–O41 de $131,61(1)^\circ$ e $72,36(1)^\circ$, respectivamente. Sendo que, os ângulos ideais esperados nesta geometria⁵² seriam de $143,7^\circ$ e $79,9^\circ$, respectivamente (Figura 4.32c).

Para o centro metálico Sr2 o número de coordenação é sete e a geometria adotada por este centro é na forma de uma bipirâmide de base pentagonal (Figura 4.32d), com ângulos de no plano equatorial na faixa de $74,89(7)^\circ$ - $81,58(6)^\circ$, sendo que o ideal seria de 72° . O plano equatorial é formado por duas moléculas de água O8 e O1 e por dois ligantes bisfosfinatos, sendo que um deles atua de forma monodentada através do átomo de oxigênio O42 e o outro atua na forma de um quelato, através dos oxigênios O41 e O42. As posições apicais são ocupadas por uma molécula de água O3 e por um ligante bisfosfinato O51 (Figura 4.32e).

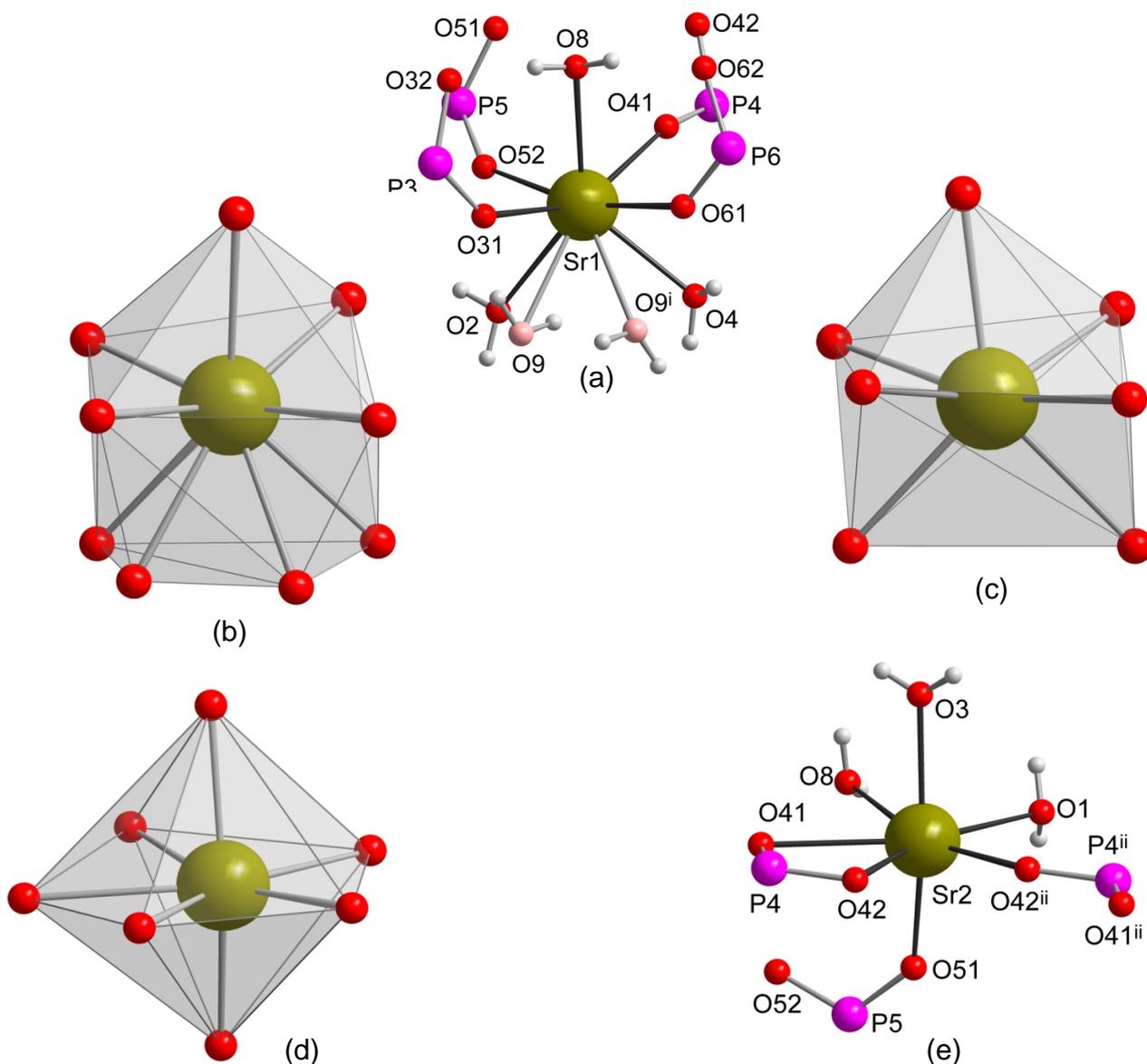


Figura 4.32. Geometria de coordenação do centro metálico do composto **6**, (a) representação dos ligantes coordenados para Sr1 e representação dos ligantes coordenados para Sr1 e na forma de poliedro (b) considerando as duas águas com 25% de ocupância (c) sem considerá-las. (d) representação dos ligantes coordenados para Sr2, (e) representação da geometria na forma de poliedro para Sr2. Operadores de simetria: i 1-x, 1-y,-z; ii -x, 1-y,1-z.

Tabela 4.16. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **6**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Sr1–O12	2,4580(18)	O12–Sr1–O41	84,59(6)
Sr1–O41	2,4884(18)	O12–Sr1–31	89,44(6)
Sr1–O31	2,5413(18)	O41–Sr1–O31	149,98(6)
Sr1–O21	2,5925(19)	O12–Sr1–O21	163,82(6)
Sr1–O4	2,593(3)	O41 –Sr1–O21	90,22(6)
Sr1–O2	2,603(3)	O31–Sr1– O21	87,42(6)
Sr1–O9 ⁱ	2,645(6)	O12–Sr1–O4	130,34(8)
Sr2–O11	2,402(2)	O12 –Sr1–O2	63,48(8)
Sr2–O42 ⁱⁱ	2,4464(17)	O41–Sr1– O2	123,25(8)
Sr2–O3	2,549(2)	O21–Sr1–O2	131,14(8)
Sr2–O1	2,564(2)	O4–Sr1–O2	86,73(9)
Sr2–O42	2,5905(17)	O11–Sr2–O3	164,78(8)
Sr2–O8	2,5922(18)	O11–Sr2–O1	89,01(7)
Sr2–O41	2,7667(17)	O3–Sr2–O1	85,65(10)
P1–O11	1,5230(13)	O51–Sr2–O42	94,76(7)
P1–O12	1,5051(12)	O51–Sr2–O42	154,22(6)
P2–O21	1,5067(12)	O3–Sr2–O51	90,24(7)
P2–O22	1,5251(12)	O3–Sr2– O8	74,89(7)
P3–O31	1,5100(18)	O1–Sr2–O8	81,58(6)
P3–O32	1,5240(19)	O42 –Sr2–O8	123,81(5)
P4–O41	1,5087(18)	O11–Sr2– O41	88,31(6)
P4–O42	1,5181(18)	O3–Sr2–O41	89,25(8)

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

Existe na estrutura uma complexa formação de ligações de hidrogênio consideradas com intensidade entre moderadas e fracas,¹⁴ envolvendo um total de dezesseis diferentes ligações de hidrogênio (Figura 4.33). Os oxigênios O31, O32 e O21, O22 dos grupos fosfinatos atuam como receptores de 10 ligações de hidrogênio com moléculas de água, sendo que, sete ligações acontecem com moléculas de água coordenadas e três ligações com moléculas de água solvatas. Também ocorre a formação de uma ligação de hidrogênio entre moléculas de água solvatas, duas ligações de hidrogênio entre moléculas de água coordenadas e as últimas três são formadas entre moléculas de água coordenadas e solvatas, Tabela 4.17.

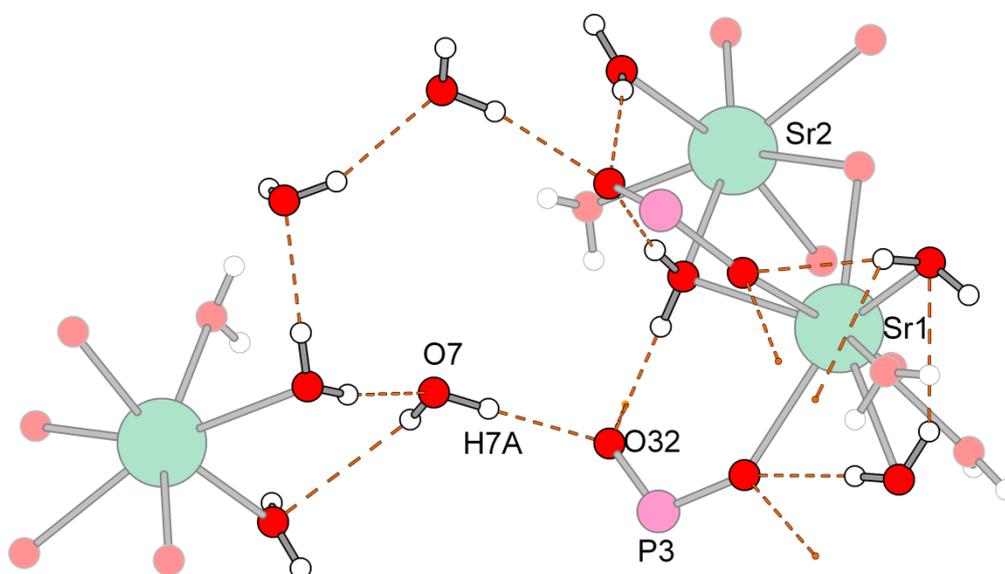


Figura 4.33. Representação das ligações de hidrogênio do composto **6**.

Tabela 4.17. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **6** (Å,°).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1–H1A...O7 ^v	0,822(10)	1,945(12)	2,754(4)	168(3)
O8–H8B...O22	0,808(10)	1,934(12)	2,724(3)	166(3)
O1–H1B...O5	0,821(10)	1,938(13)	2,741(3)	166(3)
O5–H5A...O32	0,823(10)	2,046(14)	2,833(3)	160(3)
O5–H5B...O6 ^v	0,813(10)	2,039(16)	2,799(3)	156(3)
O8–H8A...O32	0,819(10)	1,871(11)	2,687(3)	174(3)
O7–H7B...O3 ^v	0,830(10)	2,45(2)	3,091(4)	135(3)
O7–H7A...O32	0,827(10)	1,829(11)	2,653(3)	174(3)

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O3–H3B...O22	0,804(10)	2,000(17)	2,738(3)	152(3)
O6–H6B...O22	0,839(10)	1,952(11)	2,784(3)	171(3)
O2–H2A...O21 ⁱ	0,864(10)	1,950(15)	2,764(3)	156(3)
O4–H4B...O31 ⁱ	0,859(10)	1,914(13)	2,757(3)	167(3)
O4–H4A...O21	0,859(10)	2,07(2)	2,718(3)	131(3)
O4–H4A...O2 ⁱ	0,859(10)	2,59(3)	3,152(4)	124(2)
O9–H9A...O31	0,819(10)	1,70(4)	2,490(7)	163(12)
O9–H9B...O4	0,819(10)	2,57(7)	3,289(8)	147(11)

Operadores de simetria: ⁱ1-x, 1-y,-z; ^v1-x, 1-y,1-z.

No composto **6** existe dois tipos de ligantes bisfosfinatos cristalograficamente independentes, um com conformação *syn* e outro *anti*. Observa-se que cada um deles possui uma geometria de coordenação diferente com os centros metálicos, (Figura 4.34): um dos ligantes coordena-se a quatro centros metálicos (μ_4 -PMPP) e apresenta os dois grupos fosfinatos em uma conformação do tipo *syn*. O outro ligante coordena-se a três centros metálicos (μ_3 -PMPP) e apresenta uma conformação do tipo *anti*. O ligante do tipo *syn* coordena-se a três íons Sr^{2+} por um dos grupos fosfinatos (mais especificamente o que contém o átomo P4). Os oxigênios O41 e O42 coordenam-se simultaneamente a um mesmo íon Sr^{2+} formando um quelato P4–O41–Sr2–O42–P3, e coordenam-se também, com mais dois centros metálicos, Sr1 e Sr2, respectivamente. O outro grupo fosfinato (contendo o átomo P3) coordena-se através do átomo de oxigênio O31 a apenas um centro metálico, e o outro oxigênio O32 participa de três ligações de hidrogênio com moléculas de água. A rotação em torno das ligações P3–C312 e P4–C411 apresenta valores de 69,7(2)° originário da torção formado pelos átomos C321/P3/C311/C312, e de 77,1(2)° originário dos átomos C421/P4/C411/C412, respectivamente. O ligante do tipo *anti* coordena-se a dois íons Sr^{2+} por um dos grupos fosfinatos (contendo o átomo P1) formando uma ponte Sr1–O12–P1–O11–Sr2, o outro grupo fosfinato coordena-se através do átomo de oxigênio O31 a apenas um centro metálico, e o outro oxigênio O32 participa de duas ligações de hidrogênio com moléculas de água. Os ângulos de torção são de 69,7(2)° e de 77,1(2)°, formado pelos átomos C321/P3/C311/C312 e C421/P4/C411/C412, respectivamente.

As distâncias P–O (Tabela 4.17) não apresentam diferença significativa em cada grupo fosfinato dos dois ligantes cristalograficamente independentes, demonstrando que a carga encontra-se deslocalizada, não podendo distinguir a ligação simples da dupla.

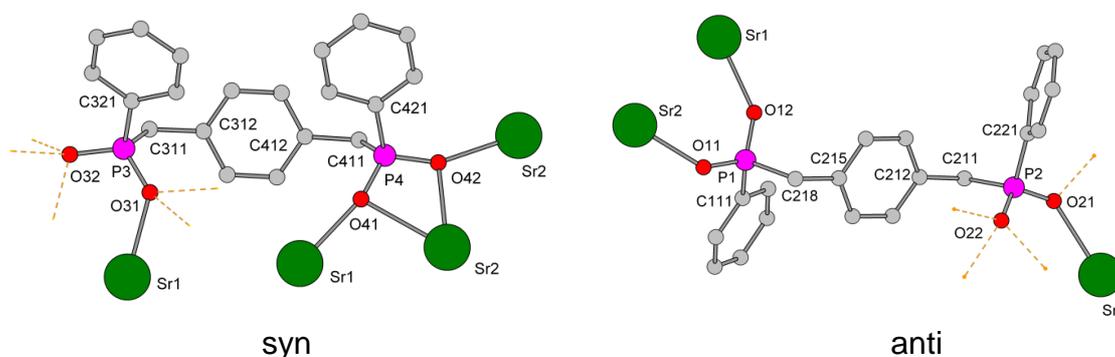


Figura 4.34. Projeção dos dois ligantes cristalograficamente independentes do composto **6**.

A estrutura do composto **6** forma uma estrutura polimérica bidimensional, consistindo de átomos de Sr unidos uns aos outros por pontes de água e/ou grupos fosfinatos. Através de ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água solvatas, coordenadas e grupos fosfinatos a estrutura torna-se tridimensional. Entre os átomos de Sr1...Sr2 existe uma ponte tripla formada por uma molécula de água O8, um átomo de oxigênio O41 de um grupo fosfinato que se bifurca entre os dois centros metálicos, com ângulo de $103,45(6)^\circ$, e a última ponte é feita pelos dois oxigênios do grupo fosfinato O51 e O52. Entre os átomos de Sr1...Sr1ⁱ e Sr2...Sr2ⁱ existem pontes centrossimétricas formadas por duas moléculas de água e por dois átomos de oxigênio bifurcados de dois grupos fosfinatos, respectivamente. Quatro átomos de Sr (Sr2–Sr2–Sr1–Sr1) estão praticamente lineares entre si e unem-se a outros quatro adjacentes por centros de inversão, dando a cadeia uma conformação em zig-zag, e devido a operações de translação ocorre o crescimento da cadeia inorgânica na direção do eixo [101]. Os ligantes com conformação do tipo *syn* coordenam-se de cada lado da cadeia inorgânica (Figura 4.35a), auxiliando na estabilização da mesma. Por outro lado, os ligantes com conformação do tipo *anti* (Figura 4.35b) coordenam-se, na direção de *b*, por um dos grupos fosfinatos a átomos de Sr de uma cadeia e o outro grupo fosfinato coordena-se a centros metálicos da cadeia adjacente formando uma rede bidimensional paralela ao plano (101) (Figura 4.36). Os ligantes *anti* estão orientados de forma antiparalela uns com

os outros na direção do eixo [101]. A topologia³⁴ dos átomos de estrôncio nesta rede bidimensional é do tipo $18^2 \cdot 14^2 \cdot 7^2 \cdot 6 \cdot 4^2$ (Figura 4.37).

A estrutura torna-se tridimensional através de ligações de hidrogênio entre moléculas de água solvatas, moléculas de água coordenadas e oxigênio de grupos fosfinatos formando ciclos de 14 átomos, do tipo $R^7_5(14)$, unindo as redes bidimensionais (Figura 4.38).

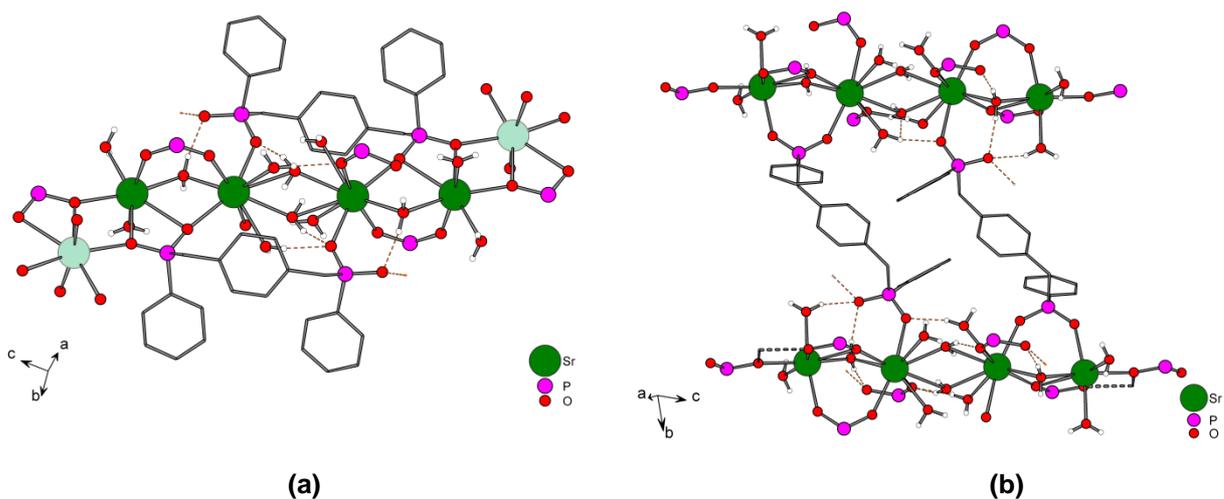


Figura 4.35. Projeção dos ligantes $(PMPP)^{2-}$ coordenados à cadeia inorgânica: (a) ligante tipo *syn*; (b) ligante tipo *anti*.

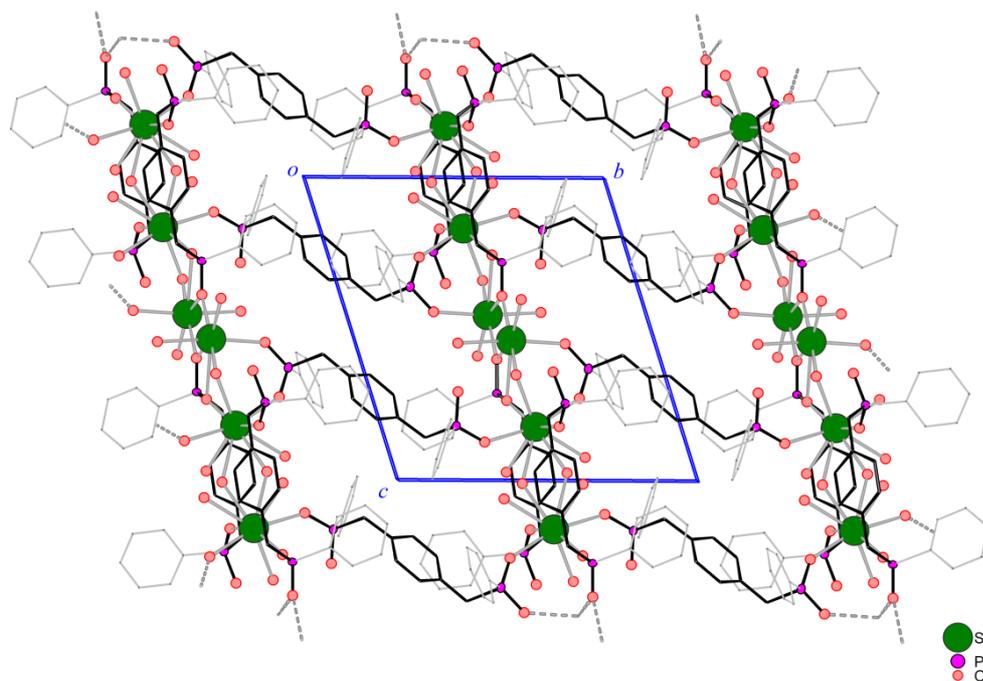


Figura 4.36. Representação da rede polimérica bidimensional paralela ao plano (101) do composto 6.

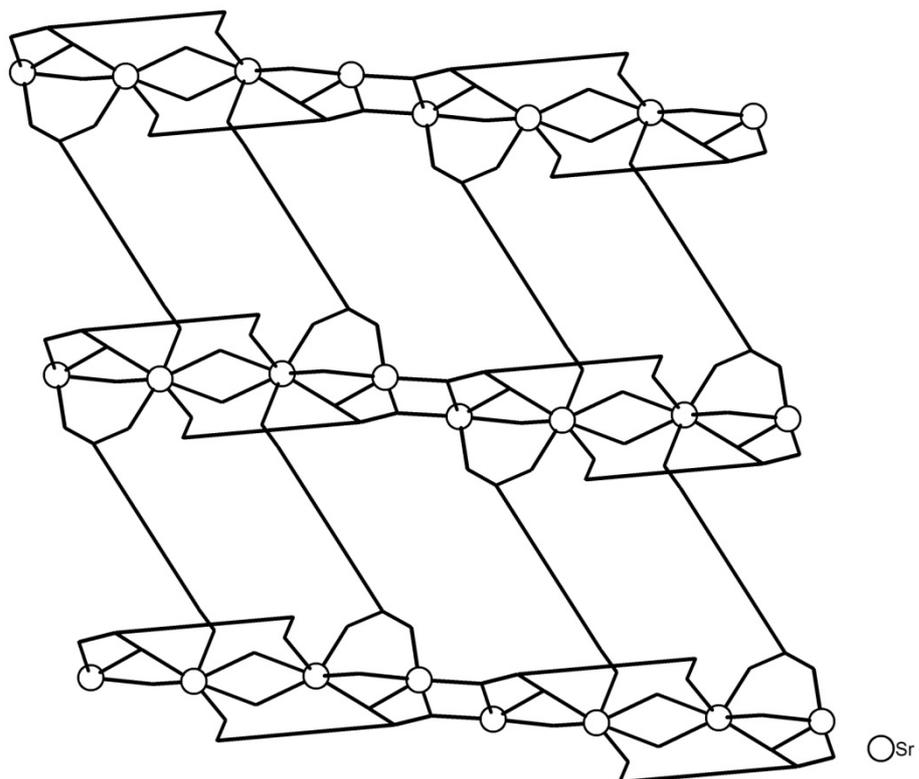


Figura 4.37. Topologia $18^2 \cdot 14^2 \cdot 7^2 \cdot 6 \cdot 4^2$ no plano (101) do composto **6**.

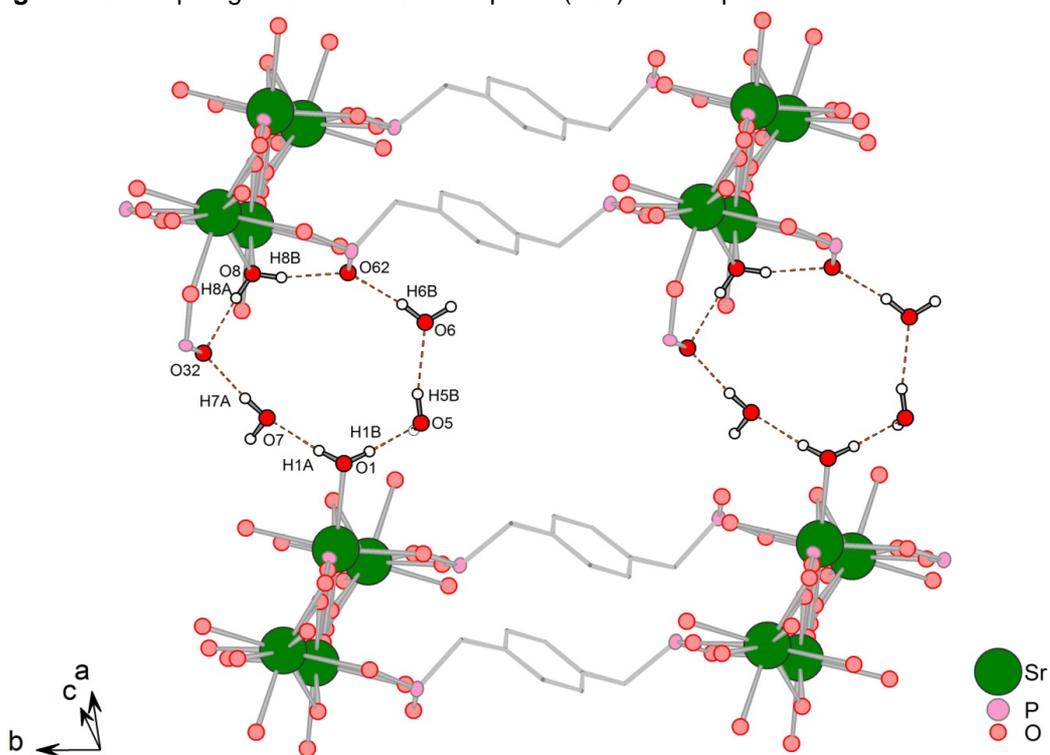


Figura 4.38. Representação da formação da terceira dimensão da estrutura do composto **6**, enfatizando a formação dos anéis do tipo $R_5^7(14)$.

4.3.2.2. Considerações da estrutura cristalina dos compostos *phyllo*-poli-[Ca₂(H₂O)_{3,65}(μ-H₂O)(μ₄-PMPP)(μ₃-PMPP)]·3H₂O **7**

Conforme discutido na seção anterior, serão apresentadas apenas a Figura ortep (Fig. 4.39) e as tabelas de distâncias e ângulos, bem como, ligações de hidrogênio do composto **7**, considerado isoestrutural ao composto **6**, discutido anteriormente. No composto **7** existe três moléculas de água com diferentes ocupâncias de 60%, 55% e 45%. O composto isoestrutural, discutido anteriormente, apresenta apenas uma molécula de água com ocupância de 25%.

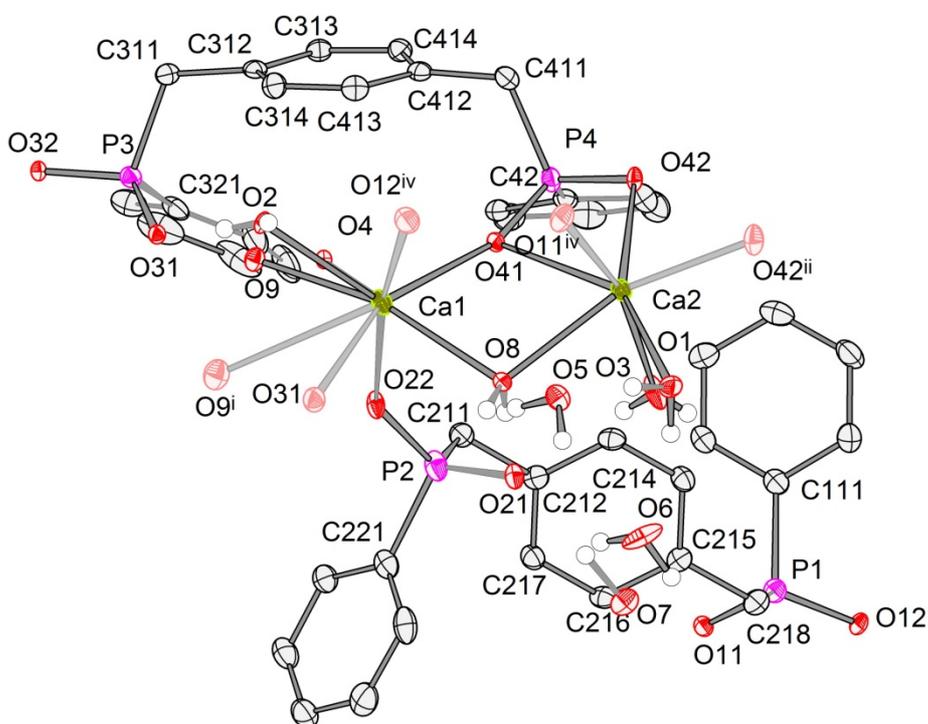


Figura 4.39. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto **7**. Operadores de simetria: ⁱ 1-x, 1-y, -z; ^{iv} x, y+1, z.

Tabela 4.18. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **7**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Ca1–O11	2,3167(16)	O11–Ca1–O41	87,83(6)	
Ca1–O41	2,3438(17)	O11–Ca1–O31	90,45(6)	
Ca1–O31	2,3959(17)	O41–Ca1–O31	154,62(6)	
Ca1–O22	2,4135(17)	O11–Ca1–O22	168,62(7)	
Ca1–O4	2,514(3)	O41 –Ca1–O22	90,83(6)	
Ca1–O2	2,475(4)	O31–Ca1– O22	85,91(6)	

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Ca2–O12	2,2483(16)	O11 –Ca1–O2	65,13(11)
Ca2–O42 ⁱⁱ	2,3216(17)	O41–Ca1– O2	122,74(10)
Ca2–O3	2,389(2)	O22–Ca1–O2	124,42(11)
Ca2–O1	2,426(2)	O4–Ca1–O2	80,65(12)
Ca2–O42	2,4432(18)	O12– Ca2–O3	164,43(8)
Ca2–O8	2,4603(18)	O12– Ca2–O1	89,40(7)
Ca2–O41	2,7568(18)	O3–Ca2–O1	85,34(10)
P1–O12	1,5052(17)	O12–Ca2–O42	97,38(6)
P1–O11	1,5084(18)	O1–Ca2–O42	155,10(6)
P2–O22	1,5111(18)	O12–Ca2–O8	87,89(6)
P2–O21	1,5178(19)	O3–Ca2– O8	76,82(8)
P3–O31	1,5085(17)	O1–Ca2–O8	80,77(7)
P3–O32	1,5229(17)	O42 –Ca2–O8	123,23(6)
P4–O41	1,5063(17)	O12–Ca2– O41	88,44(6)
P4–O42	1,5221(17)	O3–Ca2–O41	88,18(9)

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

Tabela 4.19. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **7** (Å,°).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O8–H8A...O21	0,766(10)	1,948(12)	2,705(3)	170(3)
O1–H1B...O6 ⁱ	0,825(10)	1,969(13)	2,775(3)	165(3)
O1–H1A...O5	0,926(10)	1,835(13)	2,759(3)	175(3)
O5–H5A...O32	0,845(10)	2,002(14)	2,824(3)	164(3)
O8–H8B...O32	0,883(10)	1,800(11)	2,671(3)	168(3)
O7–H7B...O21	0,986(10)	1,923(2)	2,800(4)	159(3)
O3–H3A...O21	0,718(10)	2,075(17)	2,737(3)	154(3)
O2–H2A...O22 ⁱ	0,852(10)	1,940(15)	2,740(3)	156(3)

4.3.3. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos **5**, **6** e **7**.

A partir da análise geral dos três compostos envolvendo metais alcalinos terrosos **5** e os isoestruturais **6** e **7**, ficou evidenciado que estes compostos apresentam estruturas poliméricas bidimensionais, formada através de pontes de água e grupos fosfinatos, e formam estruturas tridimensionais a partir de ligações de hidrogênio. O composto **5** apresenta dois tipos de ligantes bisfosfinatos, um coordenado a centros metálicos, com as fenilas terminais dispostas como representado na Figura 4.40a, e o outro ligante não está coordenado e atua como contra ânion com a disposição das fenilas terminais semelhante a Figura 4.40b. Os compostos **6** e **7** também possuem dois tipos de ligantes bisfosfinatos, porém, neste caso, os dois ligantes adotam conformações diferentes, um adota conformação do tipo *anti*, considerada mais comum nos compostos estruturalmente caracterizados, e o outro ligante adota uma conformação do tipo *syn* (Figura 4.40c. Vale ressaltar que os compostos **6** e **7** foram os únicos casos em que o ligante bisfosfinato adotou esta conformação, e neste caso as distâncias P...P ficam significativamente mais curtas (Tabela 4.20).

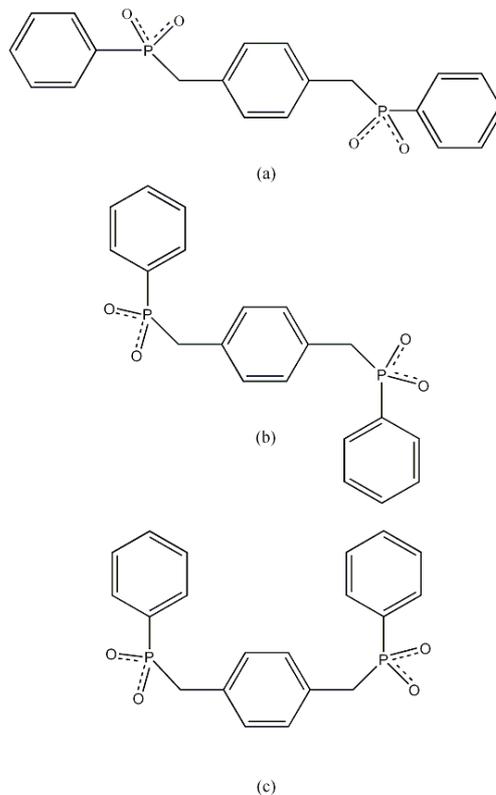


Figura 4.40. Conformações adotadas pelas fenilas terminais e pelo grupo fosfinato com relação ao anel benzênico central do ligante bis(fosfinato), nas estruturas de **5**, **6** e **7**: aproximadamente (a) lineares e *anti*, (b) perpendiculares e *anti*, (c) perpendiculares e *anti*.

Um aspecto importante é a variação nas distâncias de ligação dos fragmentos O–P–O do ânion bisfosfinato. Nos compostos poliméricos, **5**, **6** e **7**, as distâncias são próximas, ou seja, há uma deslocalização da carga negativa e uma ressonância dos elétrons pi da dupla ligação.

Tabela 4.20. Distâncias de ligações (Å) para o fragmento O–P–O e P...P nos compostos **5-7**.

Ligações	5	6	7
P1–O11	1,5230(13)	1,5220(16)	1,5084(18)
P1–O12	1,5051(12)	1,5024(17)	1,5052(17)
P2–O21	1,5251(12)	1,5176(17)	1,5111(18)
P2–O22	1,5067(12)	1,4985(17)	1,5085(17)
P3–O32	–	1,5240(19)	1,5229(17)
P3–O31	–	1,5100(18)	1,5178(19)
P4–O42	–	1,5181(18)	1,5221(17)
P4–O41	–	1,5087(18)	1,5063(17)
P1...P1	7,9246(8)	–	–
P2...P2	8,2077(8)	–	–
P1...P2	–	7,2781(9)	7,1738(13)
P3...P4	–	7,9632(10)	7,9473(13)

Nos compostos envolvendo metais alcalinos terrosos os comprimentos de ligação (M–O) apresentam valores que dependem do tipo de ligante, ou seja, água (ligante neutro) ou fosfinato (ligante com carga). Os menores comprimentos de ligações encontrados em todos os compostos se referem às ligações do tipo M–O_{fosfinato}, uma vez que, este tipo de ligação química baseada na atração eletrostática entre dois íons carregados com cargas opostas provoca um encurtamento da ligação, em relação a ligantes neutros, e os valores de ligação ficam próximos a soma dos raios iônicos (Tabela 4.21). Para os compostos **6** e **7** observa-se, também, outro modo de coordenação do ligante fosfinato em que ocorre a formação de um quelato, neste caso as distâncias M–O_{fosfinato quelato} ficam maiores, e mais próximas a

soma dos raios covalentes. Com relação às distâncias M–O_{água} analisadas, observa-se que não existem significativas variações entre água terminal e ponte e em ambos os casos as distâncias ficam próximas a soma dos raios covalentes.

Tabela 4.21. Intervalo dos comprimentos de ligação metal–ligante e soma dos raios covalentes, iônicos e van der Waals (em Å).

Composto/Ligação	5	6	7
M–O _{água terminal}	2,7705(15)-2,8660(14)	2,549(2)-2,603(3)	2,4603(18)-2,4691(19)
M–O _{água ponte}	2,8198(15)-2,8563(14)	2,5922(18)-2,645(6)	2,475(4)-2,514(3)
M–O _{fosfinato}	2,6379(12)-2,6699(12)	2,402(2)-2,5413(18)	2,3167(16)-2,4135(17)
M–O _{fosfinato quelato}	-	2,5905(17)-2,7667(17)	2,4432(18)-2,7568(18)
	Ba–O	Sr–O	Ca–O
Soma dos raios covalentes ⁴⁸	2,81	2,61	2,42
Soma dos raios iônicos ⁵³	2,66	2,52	2,31
Soma dos raios de van der Waals ⁴⁵	4,36	4,20	4,12

4.3.4. Discussão de espectroscopia de infravermelho dos compostos 5, 6 e 7, e seus respectivos desidratados 5D, 6D e 7D.

Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 a 4000 cm^{-1} , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção observadas, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura^{50,51} para os compostos 5, 6 e 7. As bandas que aparecem nestes compostos são semelhantes às discutidas nos compostos anteriores, conforme demonstra a Tabela 4.22. Em vista do exposto, somente será discutida as novas bandas que surgiram em decorrência da presença de moléculas de água solvatas e coordenadas que aparecem nos compostos.

Uma evidência confirmando que os compostos foram obtidos na forma hidratada é a presença de bandas na região de 3178 a 3428 cm^{-1} e 1600 a 1649 cm^{-1} referentes, respectivamente, às vibrações de estiramento e deformação do grupo OH da água. A banda de frequência mais alta na região de 3600 cm^{-1} , sugere que a água esteja coordenada ao metal. Em virtude dos compostos desidratados reabsorverem água com grande facilidade, observa-se nos espectros a presença de água, porém com diminuição de intensidade. Observam-se, também, variações no estiramento e deformações da ligação (O–P–O) quando comparados os espectros hidratados com os respectivos desidratados.

Tabela 4.22. Frequências de infravermelho selecionadas para os compostos 5, 6, 7, 5D, 6D e 7D.

Atribuição	5	6	7	5D	6D	7D
ν_s O–P–O	1020,6 F 1036,5 F	1020,9 F 1038,2 F	1020,1 F 1037,3 F	1021,6 F 1038,9 F	1015,8 F 1052,5 F	1015,8 F 1052,5 F
ν_{as} O–P–O	1129,7 F 1164,4 F	1126,1 F 1148,9 F	1125,5 F 1180 F	1130,5 F 1160,9 F	1126,5 F 1169,7 F	1126,7 F 1169,3 F
δ_s O–P–O	491,4 m	496,9 m 522,8 m	496,6 m 523,6 m	505,3 F	497,3 F 525,9 m	497,3 F 525,9 m
δ_{as} O–P–O	557 m	561,2 m 594,1 m	560,4 m 594,4 m	557,2 F	556,6 F 597,1m	556,6 F 597,1m
δ P–CH ₂	1401,8 f	1404,2 f	1404,1m	1405,8 m	1407,2 m	1407,2m
ν C–C (anel <i>para</i> - substituído)	1509,6 m	1508,7 f	1512,4 f	1513,2 m	1511,1m	1511,1m
δ_{out} C(Ph)–H	698,1 m 750,5 m	699,4 m 732 m	699,4 m 732,5 m	697,9 F 730,5 F	698,2 F 728,7 F	698,2 F 728,7 F
(wag)C–H (anel <i>para</i> - substituído)	849,6 m	837,2 f	825,2 m	846,6 F	828,5 m	828,5 m
ν C(Ph)–H	1434,9 m	1435,3 f	1435,1m	1434,9 m	1435 m	1435,9m
ν OH(água)	3163,5 F	3419,6 F	3384,9 F	3384,7 f	3373 f	3380 f
δ HOH(água)	1658,9 f	1635,6 m	1630,6 m	-	-	-

F = forte, m = média, f = fraco.

4.3.5. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos 5, 6 e 7.

A análise termogravimétrica mede a perda ou ganho de massa de uma substância quando esta é submetida a uma programação de temperatura, possibilitando principalmente estudos de desidratação e estabilidade térmica. Nesse sentido, o presente estudo tem como principal objetivo confirmar a presença de água, através das perdas de água dos três compostos hidratados 5, 6 e 7. Além de fornecer dados sobre a composição e decomposição dos compostos, e possibilitando informações importantes sobre a estabilidade térmica dos mesmos.

O estudo termogravimétrico de *phyllo*-poli- $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_4\text{-PMPP})\}(\text{PMPP})$, 5, demonstra duas perdas significativas de massa. O diagrama de TGA apresenta a primeira perda de massa a 75 °C. E sta perda de 10,48 % está um pouco abaixo do valor teórico de 12,12 % para as quatro moléculas de água presentes na estrutura. A segunda perda de massa ocorre a uma temperatura de 539 °C, correspondendo, em boa concordância, com a parte orgânica *para*-xileno e com uma das fenilas terminais do ligante bis(fosfinato), experimental: 30,25%; calculado: 30,67%, Figura 4.41 e Esquema 4.4.

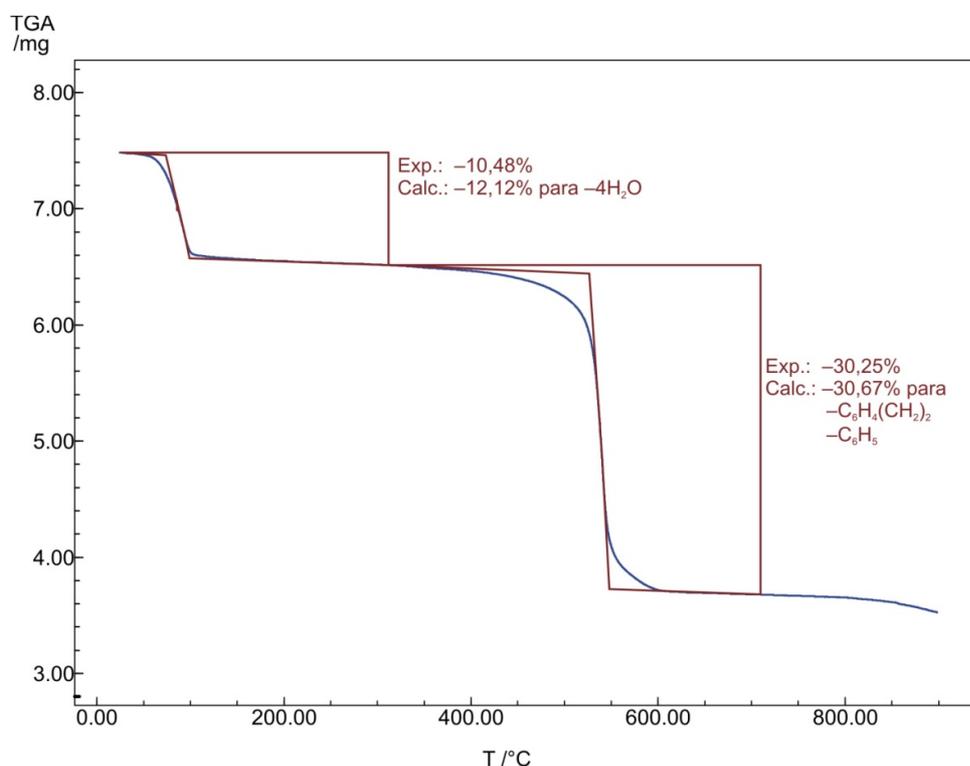
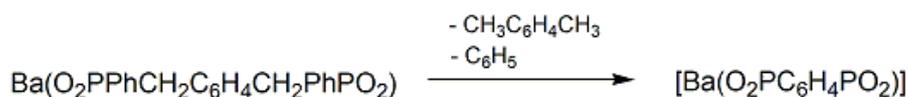
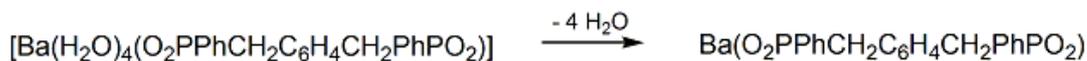


Figura 4.41. Termograma de decomposição para o composto $[\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2(\mu_4\text{-PMPP})\}(\text{PMPP})$, 5.



Esquema 4.4. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 5.

O composto *phyllo*-poli- $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{4,25}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_3\text{-PMPP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **6**, apresenta um termograma (Figura 4.42) com duas perdas de massa. Na primeira perda de massa, em torno de 84 °C, ocorre a saída de 8,25 moléculas de água, representando uma perda em massa de 13,60 %, em ótima concordância com o valor teórico de 13,59%. A segunda perda de massa ocorre em 516 °C, representando 34,83% da perda, refere-se à saída de dois grupos orgânicos *p*-xileno e de uma das fenilas terminais, cujo valor teórico é 34,66%, Esquema 4.5.

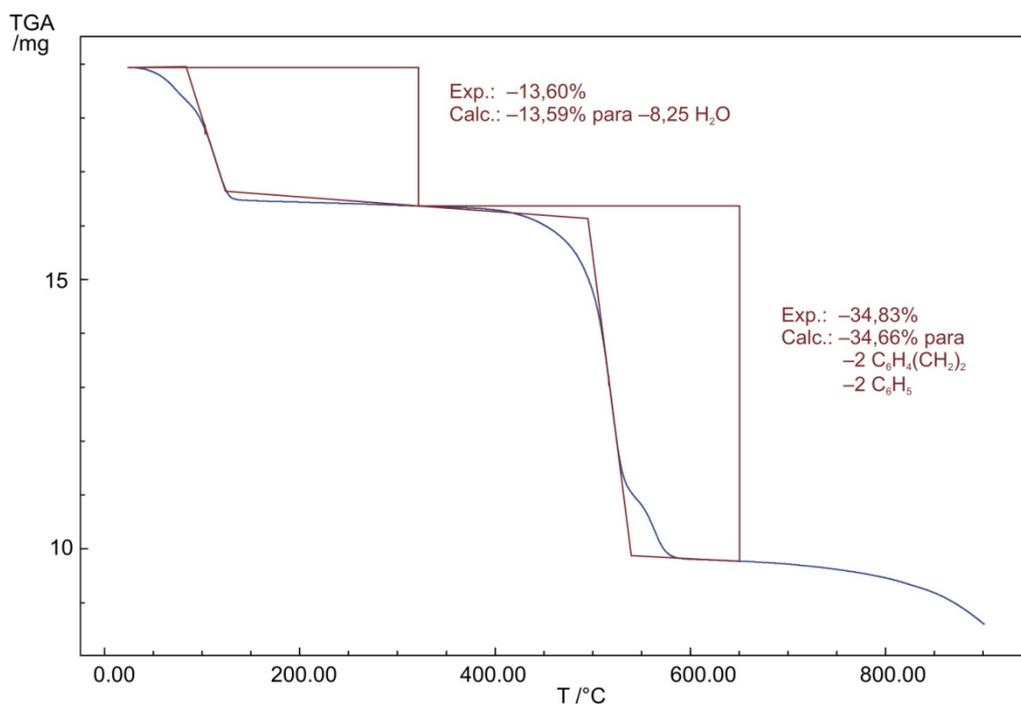
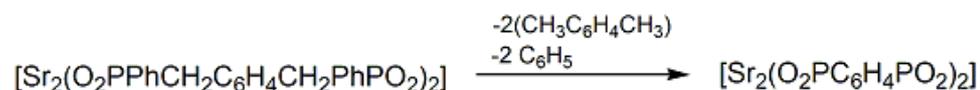
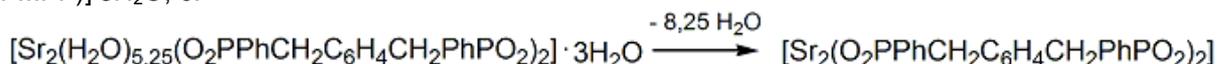


Figura 4.42. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Sr}_2(\text{H}_2\text{O})_{4,25}(\mu\text{-H}_2\text{O})(\mu_4\text{-PMPP})(\mu_3\text{-PMPP})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **6**.



Esquema 4.5. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **6**.

O composto *phyllo*-poli-[Ca₂(H₂O)_{3,65}(μ-H₂O)(μ₄-PMPP)(μ₃-PMPP)]·3H₂O, **7**, apresenta um termograma (Figura 4.43) similar ao composto isoestrutural **6**, demonstrando semelhantes perdas de massa. Na primeira perda de massa ocorre a saída de 7,65 moléculas de água, representando uma perda em massa de 12,89%, em boa concordância com o valor teórico de 13,52%. A segunda perda de massa de 34,24% refere-se à saída de dois grupos orgânicos *p*-xileno e de duas fenilas terminais, cujo valor teórico é 35,74%, Esquema 4.6.

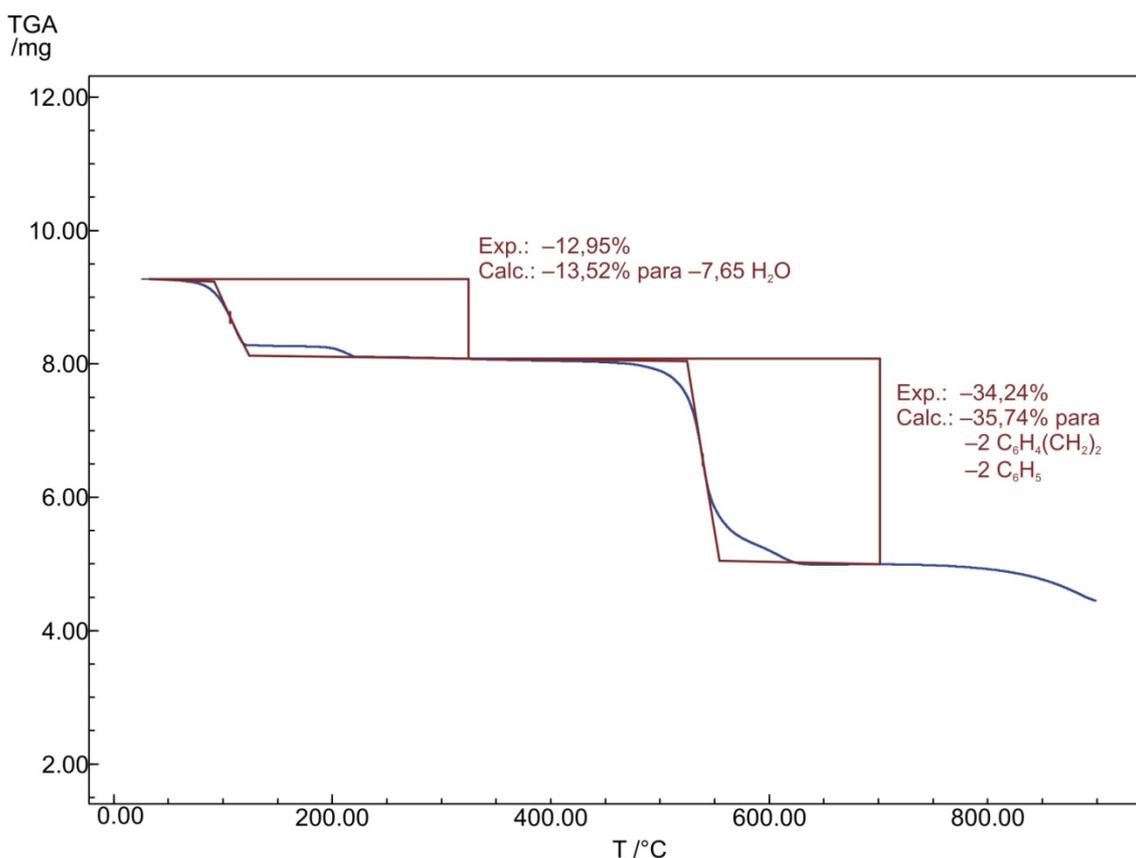
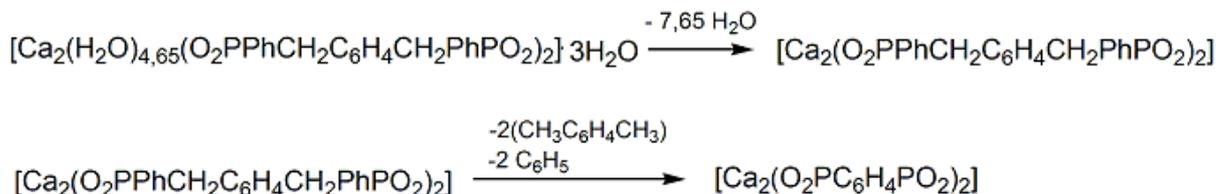


Figura 4.43. Termograma de decomposição para o composto [Sr₂(H₂O)_{3,25}(μ-H₂O)(μ₄-PMPP)(μ₃-PMPP)]·3H₂O, **7**.



Esquema 4.6. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **7**.

4.3.6. Discussão dos difratogramas de raios-X em policristais dos compostos 5, 6 e 7.

O método de Rietveld³⁵ foi utilizado no refinamento das estruturas dos compostos **5**, **6** e **7** através dos dados de difração de raios-X em policristais. Esse refinamento é feito de tal maneira que um difratograma teórico, calculado pelo programa, se aproxime o máximo possível do difratograma experimental. Quando isso acontece dizemos que os valores obtidos para o conjunto dos parâmetros refinados representam a melhor solução para o refinamento, aproximando-se o máximo possível da estrutura real. Para a aplicação do método, é necessário que a estrutura cristalina de cada composto seja conhecida, assim foi feito um comparativo dos parâmetros de cela obtidos para os compostos **5**, **6** e **7** através da técnica de raios-X de monocristal com os parâmetros obtidos pela técnica de raios-X em policristais, conforme as Tabelas 4.23, 4.24 e 4.25. Desta forma, pode-se dizer que os resultados obtidos por esta técnica para as estruturas refinadas foram bastante satisfatórios, tanto no que se refere aos parâmetros que definem a estrutura, como na definição da forma do perfil do difratograma dos compostos (Figuras 4.44, 4.45 e 4.46).

No decorrer deste trabalho, a análise de raios-X em policristais serve como uma ferramenta útil para analisar o mecanismo de hidratação e desidratação que envolve estes compostos hidratados. Sendo assim, a próxima seção deste trabalho referente ao estudo de transformações estruturais no estado sólido, envolvendo hidratação/desidratação, foi acompanhada pela técnica de difração de raios-X, considerada um dos métodos mais utilizados para extrair informações estruturais ocorridas nestas transformações.

Tabela 4.23. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de Raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	5 Monocristal	5 Policristais
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,2542(2)	6,299(2)
b (Å)	11,7876(3)	11,889(3)
c (Å)	16,2073(4)	16,236(5)
α /°	79,525(2)	79,628(2)
β /°	89,508(1)	89,656(3)
γ /°	81,040(2)	80,861(2)
V (Å ³)	1160,35(6)	1180,45(6)
Rp/Rexp		4,85/4,27

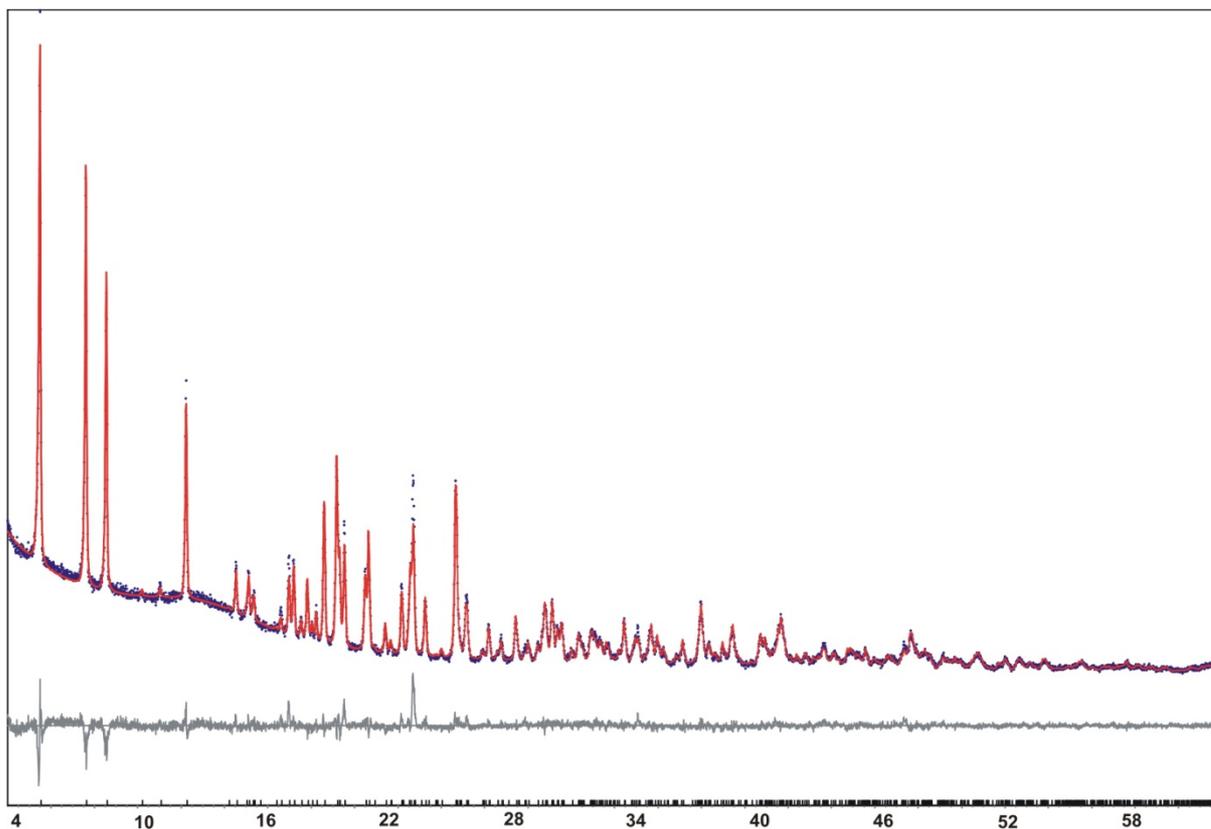


Figura 4.44. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto **5**.

Tabela 4.24. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	6 Monocristal	6 Policristais
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	13,158(3)	13,147(5)
b (Å)	13,251(3)	13,229(6)
c (Å)	15,163(4)	15,021(6)
α °	71,696(1)	73,012(6)
β °	67,223(1)	66,192(5)
γ °	83,158(1)	83,206(8)
V (Å ³)	2314,31(10)	2289,7(12)
Rp/Rexp		5,74/2,79

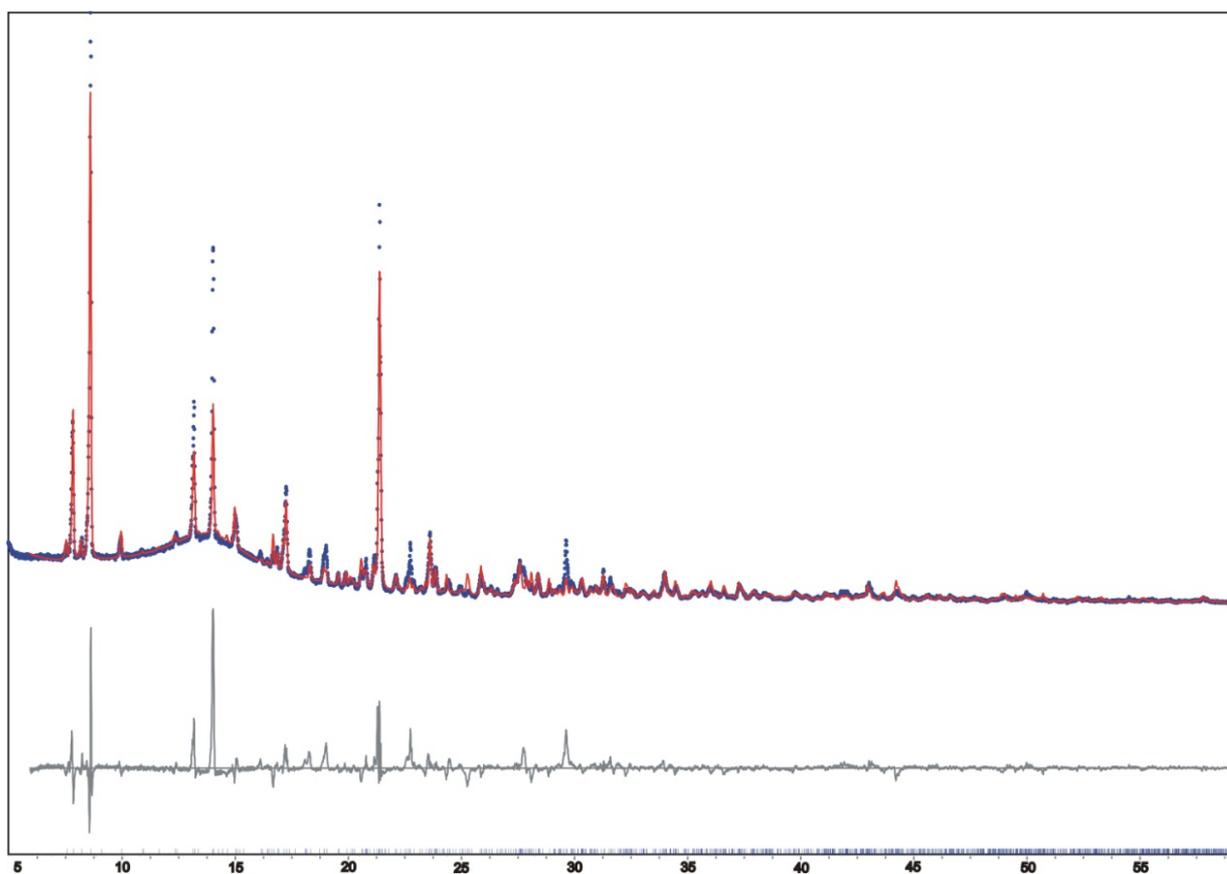


Figura 4.45. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto **6**.

Tabela 4.25. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	7	
	Monocristal	Policristais
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	13,1493(2)	13,143(4)
b (Å)	13,2166(2)	13,229(6)
c (Å)	15,0312(3)	15,029(5)
α °	73,0060(10)	73,009(3)
β °	66,1640(10)	66,133(3)
γ °	83,1420(10)	83,124(4)
V (Å ³)	2231,6(4)	2294,1(2)
Rp/Rexp		5,92/2,90

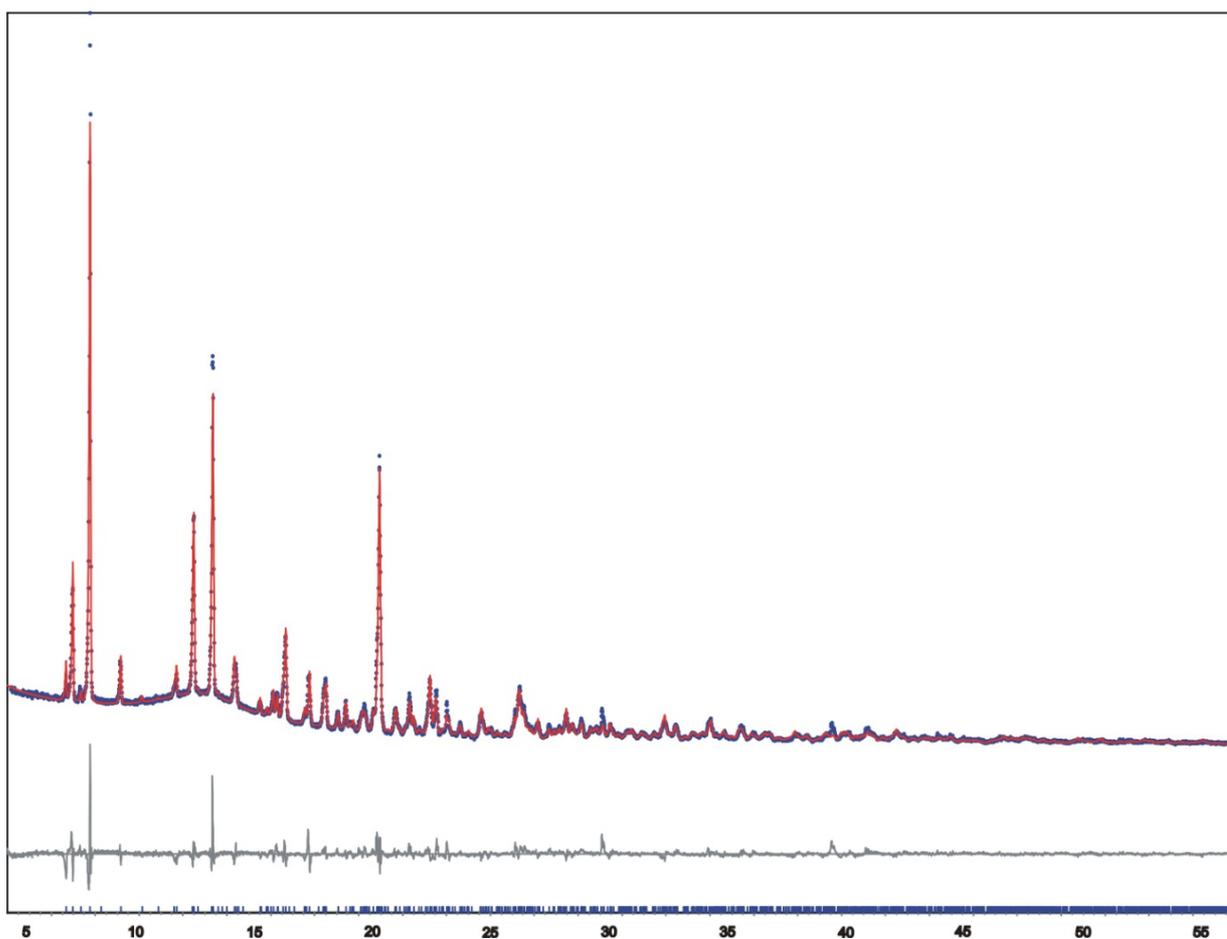


Figura 4.46. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 7.

4.3.6.1. Transformações estruturais no estado sólido.

Torna-se essencial para realizar uma caracterização completa de materiais sólidos hidratados, incluir estudos dedicados a mecanismos de hidratação/desidratação, pois muitas propriedades podem ser alteradas pela presença de água na estrutura.²⁰

Estes mecanismos de hidratação/desidratação podem acontecer por diversos caminhos. Por exemplo, para o composto **5**, após a desidratação (denominado **5D**) o composto ainda mantém sua cristalinidade, apresentando um padrão de difração diferente do composto inicial. Quando o composto desidratado **5D** é submetido a um ambiente úmido, a estrutura retoma um perfil de difração semelhante ao original. Entretanto, em alguns casos, como para os compostos **6** e **7**, após a desidratação as estruturas perdem a sua cristalinidade, e assim, formam sólidos amorfos, e quando submetidos a um ambiente úmido as estruturas não voltam as originais hidratadas.

4.3.6.1.1. Conversão dinâmica envolvendo estado cristalino para estado cristalino.

Remoção e captura de moléculas de solventes e sua reversibilidade são freqüentemente testadas em estruturas consideradas não porosas. Observa-se que a remoção de moléculas (ligantes) coordenadas, normalmente leva a uma macro fragmentação, levando muitas vezes a um colapso estrutural. Entretanto, em alguns casos, a estrutura pode manter sua integridade.⁷ Ainda não se sabe muito sobre o mecanismo do processo e eventuais etapas intermediárias que ocorrem entre as estruturas iniciais e finais. O composto **5** apresenta uma conversão dinâmica (estado cristalino para estado cristalino) envolvendo a remoção e o retorno de moléculas de água coordenadas. O estudo foi acompanhado por difração de raios-X em policristais, conforme descrito na seqüência:

O experimento, envolvendo a interconversão entre os compostos **5** e **5D**, foi feito em cinco etapas acompanhadas por medidas de difração de raios-X em policristais, conforme seqüência a seguir, e demonstrado na Figura 4.47.

- (A) Utilizando dados da difração de raios-X de monocristal da estrutura de **5**, foi simulado o padrão de raios-X em policristais, utilizando para isto o programa PLATON.
- (B) Primeira medida de difração de raios-X em policristais da amostra original contendo cristais incolores de **5** triturados em forma em policristais fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. Observa-se um perfil de difração e picos bem definidos em ângulos específicos (2θ) de alta intensidade, correspondendo ao simulado pelo PLATON.
- (C) Segunda medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra original ser submetida por 1 dia em um ambiente seco (dessecador contendo H_2SO_4). Nesta etapa a amostra apresentou um padrão de difração totalmente diferente da primeira medida, indicando a formação de outro composto (**5D**). Porém, foi mantida a cristalinidade após a desidratação.
- (D) Terceira medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ficar 1 dia em um ambiente com 85% de umidade (solução saturada de KBr). Nesta etapa a amostra passou a apresentar picos de difração das duas medidas anteriores, sendo considerada, nesta etapa, uma transição entre os composto **5** e **5D**.
- (E) Quarta medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ser submetida por 2 dias em um ambiente com 85% de umidade (solução saturada de KBr). Observou-se que nesta etapa a amostra começou a adquirir um perfil de difração muito próximo ao original, porém, percebeu-se um leve deslocamento dos picos na posição entre 20° e 30° de 2θ , indicando a volta parcial para o composto **5**.
- (F) Quinta medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ser submetida por 5 dias em um ambiente com 85% de umidade (solução saturada de KBr). A amostra adquiriu um padrão de difração de raios-X em policristais muito semelhante ao da amostra original (primeira medida), e os picos que estavam deslocados na medida anterior, voltaram à posição original. Observou-se, também, um aumento na intensidade dos picos em baixo ângulo, indicando a volta para o composto **5**.

Um fator relevante observado é com relação ao primeiro pico que aparece em baixo ângulo. Comparando a primeira medida (composto original) com as duas últimas medidas finais (composto reidratado), percebe-se um desdobramento deste primeiro pico. Sugere-se que possa ter formado outra fase, mudando a forma de empacotamento.

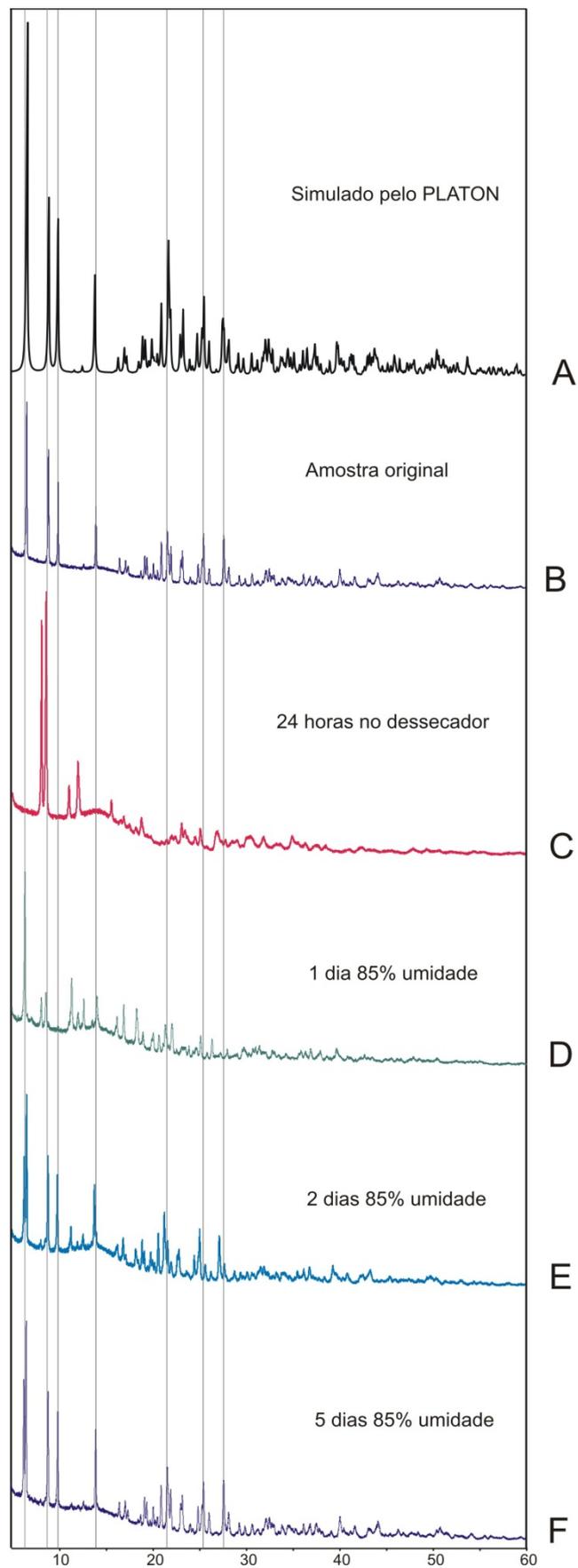


Figura 4.47. Raios-X em policristais mostrando a conversão de **5** para **5D** e vice-versa. (Escala vertical são idênticas).

4.3.6.1.2. Conversão irreversível envolvendo estado cristalino para estado amorfo

Foi feito um estudo para os compostos **6** e **7** envolvendo mecanismos de hidratação/desidratação. Ambos compostos apresentam um mecanismo de hidratação/desidratação no estado sólido, que é acompanhado pela transformação irreversível de estado cristalino para estado amorfo (Figura 4.48).

O experimento, envolvendo a transformação irreversível de estado cristalino para estado amorfo, foi acompanhado por medidas de difração de raios-X em policristais, conforme seqüência a seguir:

(A) Utilizando dados da difração de raios-X de monocristal das estruturas **6** e **7**, foi simulado o padrão de raios-X em policristais, utilizando para isto o programa PLATON, devido a semelhança dos dois espectros foi mostrado somente um deles.

(B) Primeira medida de difração de raios-X em policristais das amostras originais contendo cristais incolores de **6** e **7** triturados em forma em policristais (microcristais). Observou-se um perfil de difração e picos bem definidos em ângulos específicos (2θ) de alta intensidade, correspondendo ao simulado pelo PLATON, em ambos os compostos.

(C) Segunda medida de difração de raios-X em policristais, após as amostras serem submetidas a 1 dia em um ambiente seco (dessecador contendo H_2SO_4). Nesta etapa ambas as amostras não apresentaram mais padrão de difração, indicando a formação dos compostos desidratados **6D** e **7D**, considerados amorfos.

(D) Terceira medida de difração de raios-X em policristais, após as amostras serem submetida por 2 dias em um ambiente com 85% de umidade (solução saturada de KBr). Ambas as amostras continuaram sem apresentar padrão de difração, indicando a irreversibilidade da transformação.

As estruturas **6** e **7** após a saída das moléculas de água coordenadas e solvatas, demonstram um colapso estrutural irreversível. Supõe-se que este tipo de transformação torne-se irreversível pela saída de moléculas de água solvatas que ocupam espaço entre as redes poliméricas bidimensionais.

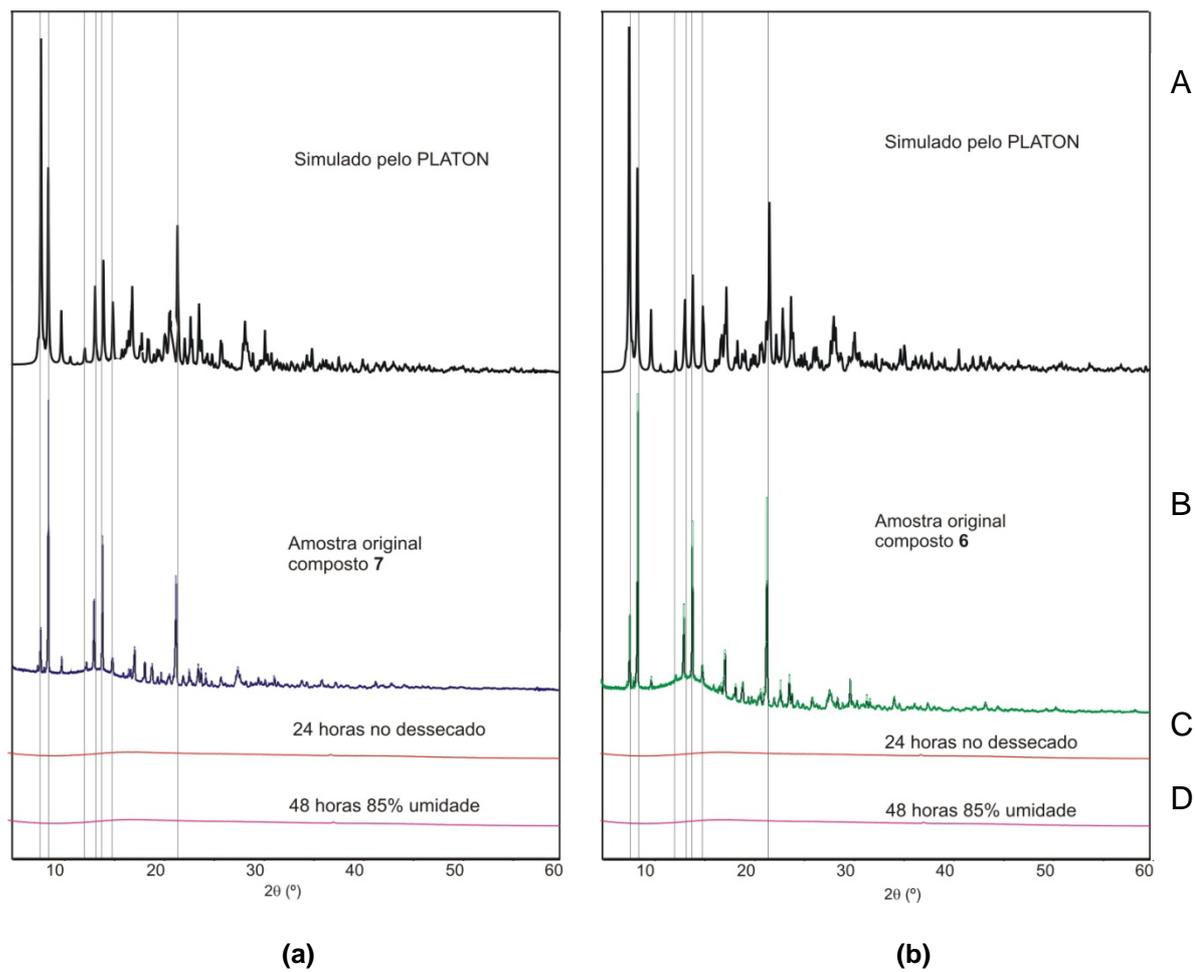
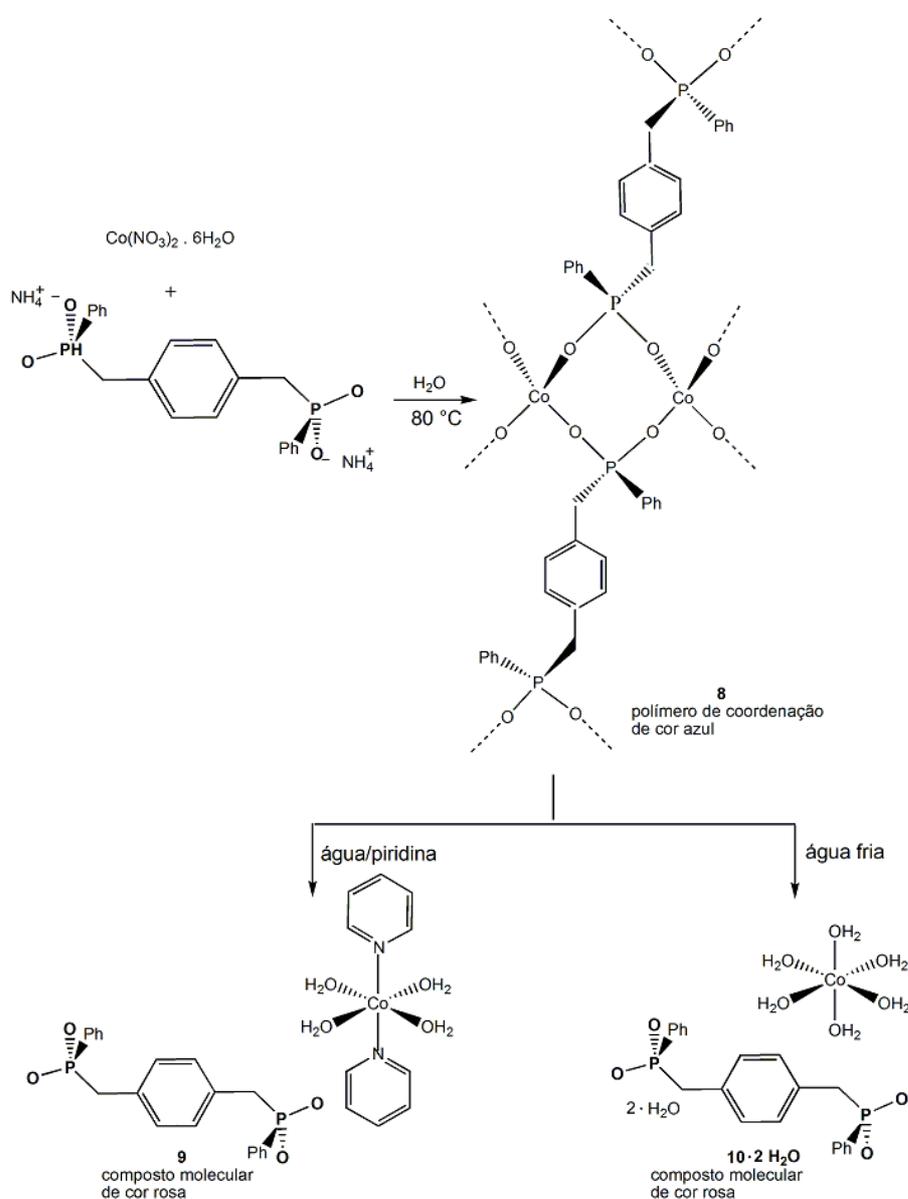


Figura 4.48. Raios-X em policristais mostrando a conversão irreversível do estado cristalino para estado amorfo para os compostos: (a) **7** e (b) **6**. (Escala vertical são idênticas).

4.4. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 9, 10·2H₂O e 11.

4.4.1. Compostos envolvendo Co²⁺ com o ligante H₂PMPP.

Serão relatadas a seguir, as características químicas de um composto polimérico **8** formado a partir do sal de amônio do ligante bisfosfinato com nitrato de cobalto. A partir dele foram sintetizados e caracterizados estruturalmente dois novos compostos monoméricos na presença de solventes coordenantes do tipo NC₅H₅ (piridina) **9** e água **10·2H₂O** conforme o Esquema 4.7.



Esquema 4.7: Representação esquemática da obtenção dos compostos de cobalto com o ligante (NH₄)₂PMPP.

4.4.1.1. Discussão da estrutura cristalina do composto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2(\text{PMPP})$ **9**

Obteve-se cristais em forma de placas aptos para a difração de raios-X a partir da dissolução de **8** em uma solução de água/piridina (3:1). A análise cristalográfica revelou que a estrutura de **9** forma uma rede bidimensional constituída por ligações de hidrogênio entre unidades octaédricas de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Py})_2$ e ligantes bisfosfinatos que atuam como contra-ânion.

O sal tetra(aqua- κO)bis(piridin- κN)cobalto(II){1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) **9**, teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $P2_1/c$ (N^o14).⁴² Após uma análise das reflexões coletadas, não foi encontrada nenhuma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl), o que indica a ausência de uma rede centrada e sim uma cela unitária do tipo Bravais P . As condições de reflexão observadas nas classes: integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($h00$, $0k0$, $00l$), são mostradas na Tabela 4.26, vinculados ao tipo de Bravais e aos operadores de simetria 2_1 e c .

Tabela 4.26. Condições de reflexão observadas e elementos de simetria correspondentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

Domínio da condição	Reflexão	Condição observada	Elemento de simetria
Integral	hkl	–	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n+1$	c perpendicular b
Serial	$0k0$	$k = 2n+1$	$2_1//b$

A fórmula mínima do composto [tetra(aqua- κO)bis(piridin- κN)cobalto(II)]{1,4-fenilenobis(metileno)}bis(fenilfosfinato) é formada por quatro moléculas de água e duas moléculas de piridina coordenadas ao centro metálico e por um anion bisfosfinato que atua como contra-ânion, sendo que, a unidade assimétrica é constituída por meia fórmula mínima, como mostra a Figura 4.49. O conteúdo de cela do composto é formado por quatro fórmulas mínimas.

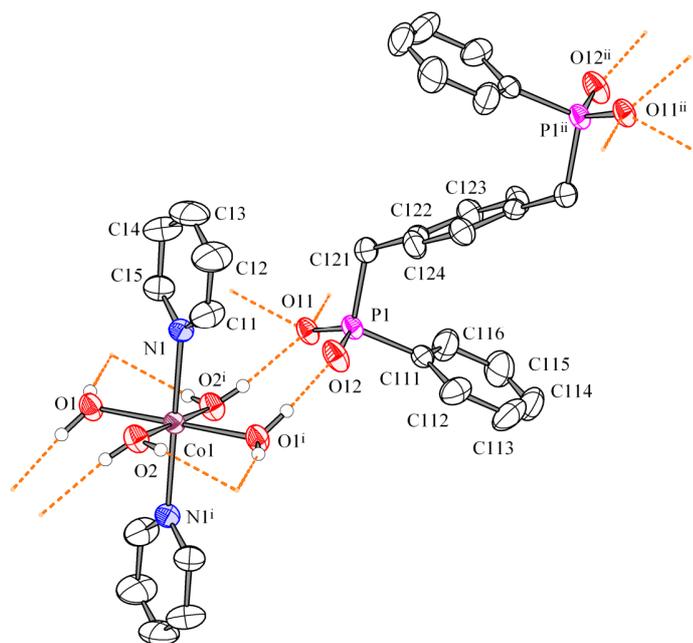


Figura 4.49. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **9**. Operadores de simetria: i 1-x, 2-y, 1-z e ii 2-x, 1-y, 1-z.

O centro metálico de Co(II) apresenta geometria octaédrica com as quatro posições equatoriais ocupadas por oxigênios de moléculas de água, com distâncias Co–O de 2,0507(11) e 2,0988(11) Å, e as duas posições axiais ocupadas por moléculas de piridina *trans*, com distância Co–N de 2,1900(13) Å. Essas distâncias são considerada próxima a média do comprimento de ligações Co–O e Co–N para este tipo de geometria de coordenação que é de 2,093(34) Å e 2,161(28) Å,⁵⁴ respectivamente. Esta variação nos valores das distâncias de ligação pode ser explicada como sendo uma consequência da configuração d^7 para o átomo de cobalto com estado de oxidação (+2). Os elétrons d , distribuídos assimetricamente, terão repulsão maior com alguns ligantes do complexo que com outros. Portanto, a estrutura do complexo será distorcida, porque alguns ligantes não podem se aproximar tanto do metal como os outros. A repulsão leva a um alongamento segundo a um determinado eixo de ligação conhecido como distorção de Jahn-Teller.⁴⁴

A linearidade dos ângulos *trans* (O–Co1–O42 e O41–Co2–O42) de 180° é devido ao centro de inversão (1) coincidente com o átomo de cobalto. Os ângulos *cis* (O–Co1–O42 e O41–Co2–O42), apresentam valores na faixa de 88,27(5)–91,73(5)°, próximo ao ângulo ideal (Tabela 4.27).

Tabela 4.27. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **9** (Å, °).

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Co1–O1	2,0507(11)	O1–Co1–O2 ⁱⁱ	91,04(5)
Co1–O2	2,0988(11)	O1–Co1–O2	88,96(5)
Co1–N1	2,1900(13)	O1–Co1–N1	90,60(5)
O11–P1	1,5240(11)	O1 ⁱⁱ –Co1–N1	89,40(5)
O12–P1	1,4921(11)	O2 ⁱⁱ –Co1–N1	88,27(5)
C111–P1	1,8154(16)	O2–Co1–N1	91,73(5)
C121–P1	1,8148(16)	O12–P1–O11	116,94(6)
C121–C122	1,511(2)	C121–P1–C111	104,80(8)
C122–C124	1,380(2)		
C122–C123	1,382(2)		

Operador de simetria: ⁱⁱ2-x, 1-y, 1-z.

As ligações de hidrogênio existentes na estrutura são fundamentais para a estabilização da mesma. As unidades octaédricas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2$ unem-se a quatro grupos fosfinatos (O_2P) através de ligações de hidrogênio, adotando parcialmente uma orientação local C4. Cada unidade octaédrica forma um total de oito ligações de hidrogênio do tipo O...H, consideradas de intensidade fraca,¹⁴ envolvendo como doadores de hidrogênio duas moléculas de água presentes na esfera de coordenação do centro metálico e como receptores de hidrogênio os oxigênios do ligante. O átomo O11 é responsável pelas ligações O2–H2B...O11, O1–H1B...O11 e O2–H2A...O11 e o átomo O12 responsável pela ligação O1–H1A...O12, as demais ligações são formadas a partir dos seus equivalentes em simetria (Tabela 4.28). As ligações de hidrogênio são responsáveis pela formação da cadeia inorgânica na direção [010], envolvendo unidades $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NC}_5\text{H}_6)_2]_2$ operadas por um translado ao longo do eixo *b* conforme operador de simetria $x, 1+y, z$. O ligante bis(fosfinato) através dos seus dois grupos fosfinatos coordena-se, por ligações de hidrogênio, a duas cadeias inorgânicas adjacentes, sendo que, o grupo orgânico *para-xileno* une as cadeias inorgânicas na direção de *a*. A união alternada de cadeias inorgânicas e orgânicas gera a rede bidimensional paralela ao plano *ab* (Figura 4.50), a distância entre duas redes bidimensionais é equivalente a meia unidade de *c*, ou seja 8,35(5) Å. A topologia³⁴ dos átomos de cobalto nesta rede bidimensional é do tipo $10^2.6^2.4^4$ (Figura 4.51).

Tabela 4.28. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **9** (Å, °).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H2B...O11	0,823(9)	1,953(9)	2,7711(15)	172,2(18)
O1-H1B...O11 ⁱⁱⁱ	0,825(9)	1,932(10)	2,7354(15)	164,4(17)
O1-H2A...O11 ^{iv}	0,817(9)	2,080(10)	2,8593(16)	159,4(18)
O1-H1A...O12	0,839(9)	1,765(9)	2,6012(15)	174,4(18)

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

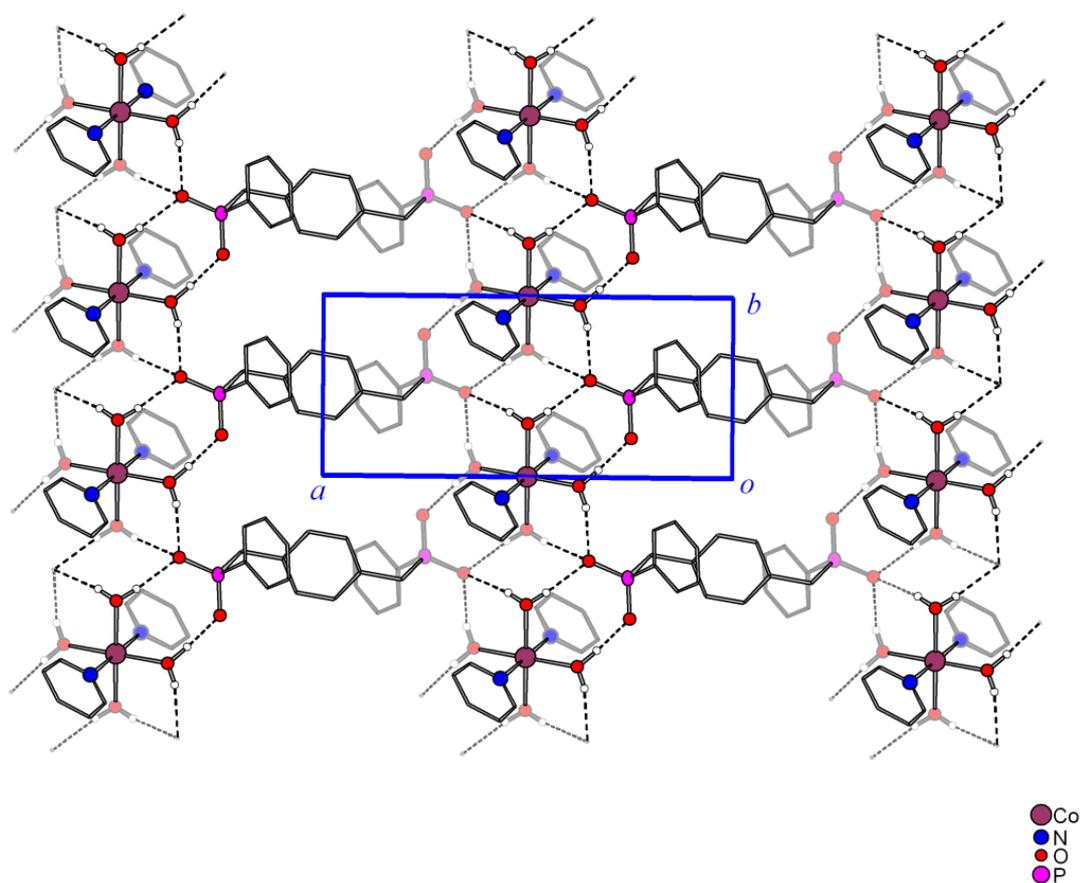


Figura 4.50. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio paralelas ao plano *ab* do composto **9**.

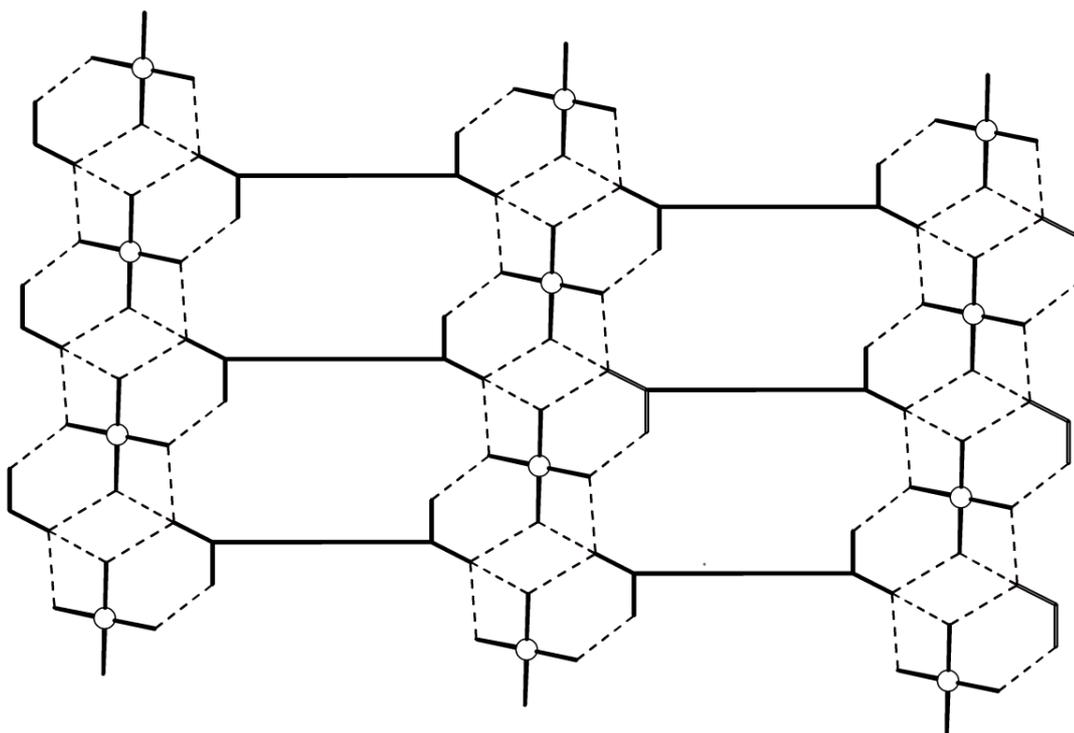


Figura 4.51. Topologia $10^2.6^2.4^4$ no plano (101) do composto **9**.

Os dois grupos fosfinatos presentes no ácido adotam uma configuração *anti*, um em relação ao outro, devido ao centro de inversão coincidente com o centro do anel benzênico formado pelos átomos C122, C123, C124, C122ⁱⁱ, C123ⁱⁱ, C124ⁱⁱ. O ângulo de torção formado pelos átomos C111/P1/C121/C122 é de 53,776(3)°, favorecendo um empacotamento perpendicular das fenilas terminais dos grupos PO₂ em relação grupo orgânico *para*-xileno. As distâncias P–O apresentam valores de 1,5243(1) Å para P1–O11 e 1,4918(1) Å para P1–O12, evidenciando que a carga negativa está mais localizada em uma das ligações (P1–O12), que apresenta um menor valor. A maior distância observada na primeira pode estar associada ao oxigênio que está comprometido com três ligações de hidrogênio, o que enfraquece a ligação P1–O11 em comparação a P1–O12 que participa apenas de uma ligação de hidrogênio.

4.4.1.2. Discussão da estrutura cristalina do composto $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PMPP})\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A reação de nitrato de cobalto(II) com sal de amônio do ligante bisfosfinato forma o produto $[\text{Co}(\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2)]$, **8**, como cristais de cor azul escura. Embora esses cristais sejam bem formados eles não difratam. Dissolução de **8** em água fria produz uma solução rosa clara do sal complexado hidratado $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{O}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{Ph})\text{PO}_2]$ (aq), **10**, e a partir da evaporação lenta desta solução ocorreu a formação de cristais de **10** com duas moléculas de água solvatas, $\mathbf{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os compostos **8** e $\mathbf{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentam um equilíbrio dinâmico no estado sólido que foi estudado por difração de raios-X em policristais (que será discutido na seção 4.4.1.5), enquanto que os compostos **8** e **10** apresentam um equilíbrio em solução (que será discutido na seção 4.4.1.6), que foi estudado por espectroscopia de UV-vis.

A análise cristalográfica revelou que este composto apresenta uma estrutura tridimensional, formada por uma rede complexa de ligações de hidrogênio, em que unidades octaédricas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, grupos fosfinatos e águas de solvatação formam camadas paralelas ao plano cristalográfico *ab*. As camadas estão conectadas na direção *c* por grupos *para*-xileno.

O composto $[\text{hexa}(\text{aqua-}\kappa\text{O})\text{cobalto(II)}]\{1,4\text{-fenilenobis(metileno)}\}\text{bis(fenilfosfinato)}\ \mathbf{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial centrossimétrico *P1* (*N*²).⁴² A unidade assimétrica do composto $\mathbf{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é constituída por meio centro metálico de cobalto, três moléculas de água coordenadas ao centro metálico, uma molécula de água solvata e meia molécula do anion (1,4-fenilenodimetileno)-bis-(fenilfosfinato), que não está coordenada ao centro metálico e apenas atua como contra-ânion. A fórmula mínima consiste de duas unidades assimétricas, gerada através de uma operação de inversão que coincide com o centro metálico de Co(II) e com o centro do anel benzênico do anion que é formado pelos átomos C122, C123, C124, C122ⁱⁱ, C123ⁱⁱ, C124ⁱⁱ, Figura 4.52, que operam através dos operadores de simetria ⁱ1-x, -y, -z e ⁱⁱ-x, 1-y, 1-z, respectivamente. O conteúdo de cela do composto é formado por duas fórmulas mínimas.

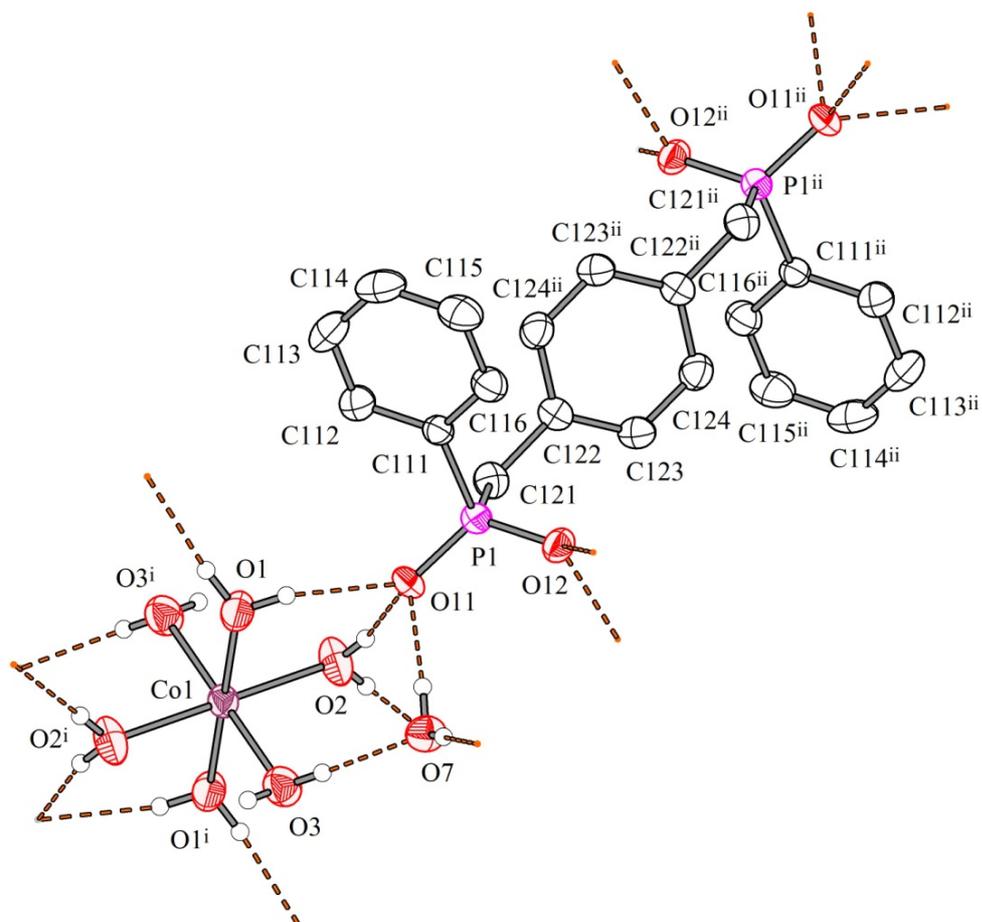


Figura 4.52. Projeção da estrutura molecular da fórmula mínima do composto **10·2H₂O**. Operadores de simetria: i 1-x, -y, -z e ii -x, 1-y, 1-z

O centro metálico de Co(II) apresenta geometria octaédrica com as seis posições ocupadas por oxigênios de moléculas de água. A linearidade dos ângulos *trans* de 180° é devido ao centro de simetria (-1) coincidente com o átomo de cobalto. Os ângulos *cis*, estão na faixa de 87,77(10)-92,84(9)°, próximo ao ângulo ideal de 90°, Tabela 4.29. As distâncias Co–O encontradas no composto estão entre 2,069(2)–2,117(2) Å, considerada próxima a média do comprimento de ligações Co–O para este tipo de geometria de coordenação que é de 2,086(28) Å.⁵⁴

Tabela 4.29. Principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **10·2H₂O** (Å, °).

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Co1–O1	2,085(2)	O2 ⁱⁱ –Co1–O1	92,84(9)
Co1–O2	2,069(2)	O2–Co1–O1	87,16(9)
Co1–O3	2,117(2)	O2 ⁱⁱ –Co1–O1	92,84(9)
O12–P1	1,5018(17)	O2–Co1–O3	87,77(10)
O11–P1	1,5116(18)	O1 ⁱⁱ –Co1–O3	88,50(9)
C111–P1	1,810(3)	O1–Co1–O3	91,50(9)
C121–P1	1,817(3)	O12–P1–O11	117,02(10)
C121–C122	1,502(4)	C121–P1–C111	104,52(12)
C122–C124 ⁱ	1,393(4)		
C122–C123	1,389(3)		

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

Os dois grupos fosfinatos presentes no ácido adotam uma configuração *anti*, devido ao centro do anel benzênico formado pelos átomos C122, C123, C124, C122ⁱⁱ, C123ⁱⁱ, C124ⁱⁱ estar localizado em cima de um centro de inversão. O ângulo de torção formado pelos átomos C111/P1/C121/C122 apresenta um valor de 63,75(3)°, favorecendo um empacotamento perpendicular das fenilas terminais dos grupos PO₂ em relação grupo orgânico *para*-xileno. As distâncias P–O apresentam valores de 1,514(1) Å para P1–O12 e 1,504(1) Å para P1–O11, a maior distância observada em P1–O12 pode estar associada ao oxigênio que está comprometido com três ligações de hidrogênio, o que enfraquece essa ligação em comparação a P1–O11 que participa apenas de duas ligação de hidrogênio.

Tabela 4.30. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares para o composto **10·2H₂O** (Å, °).

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1–H1A...O12 ⁱⁱⁱ	0,826(17)	1,91(2)	2,713(3)	165(4)
O1–H1B...O11	0,823(17)	1,99(2)	2,789(3)	165(4)
O2–H2A...O7 ^{iv}	0,826(17)	1,892(17)	2,717(3)	176(3)
O3–H3B...O7 ⁱⁱ	0,828(17)	1,899(19)	2,710(3)	166(4)
O2–H2B...O11	0,817(17)	1,919(19)	2,712(3)	163(3)
O7–H7A...O12 ^v	0,828(16)	1,899(17)	2,726(3)	176(3)
O7–H7B...O11	0,821(17)	1,890(18)	2,705(3)	171(4)

Operadores de simetria: ⁱⁱⁱ: x, 1+y, z; ⁱⁱⁱⁱ: x, 1+y, z; ^v: x, 1+y, z; ^{vi}: x, 1+y, z

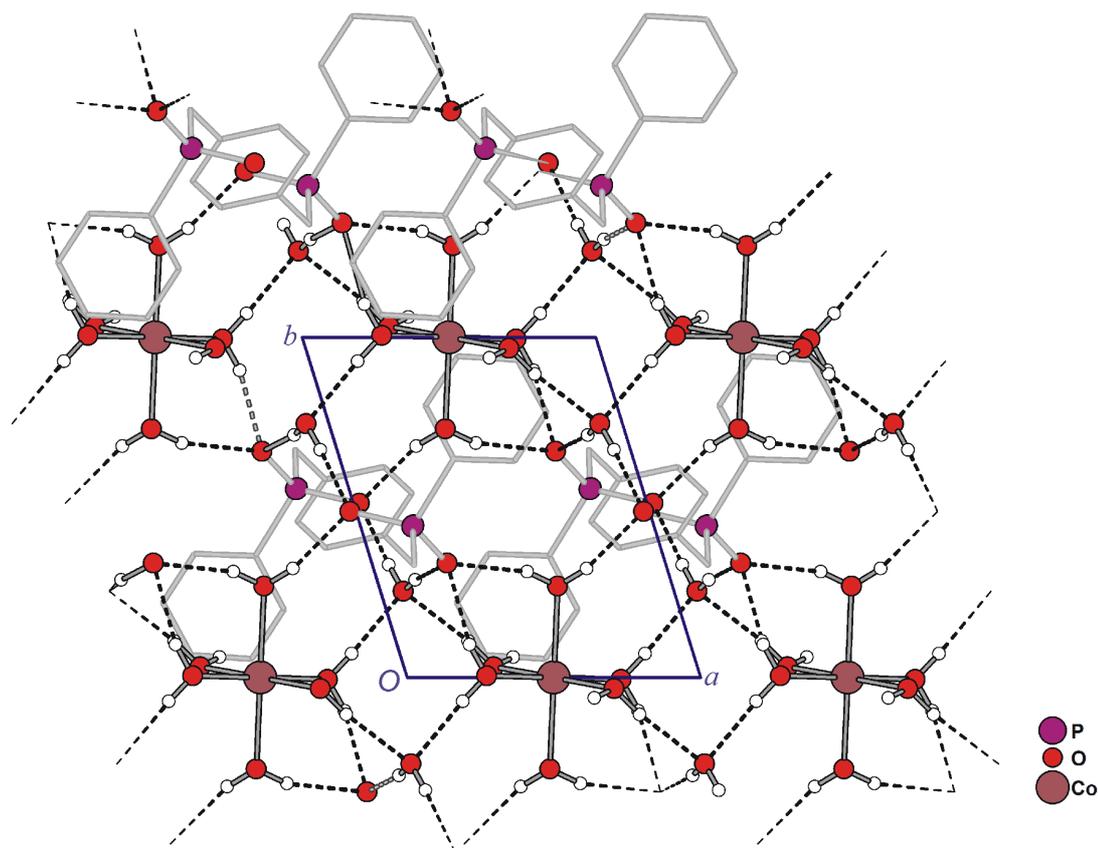


Figura 4.53. Representação da rede bidimensional formada por ligações de hidrogênio paralela ao plano *ab* do composto $10 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A análise cristalográfica revelou que este composto apresenta uma estrutura tridimensional, formada por uma rede complexa de ligações de hidrogênio [símbolo de Schläfli³⁴: $\{3^2;4^2;5^2\}^2\{3^4;4^{10};5^4;6^8;7^2\}\{3^4;4^6;5^8;6^7;7^2;8\}$], consideradas de intensidade moderada¹⁴ (Tabela 4.30), envolvendo unidades octaédricas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, grupos fosfinatos e águas de solvatação que estão organizadas de maneira tetraedral, ou seja; doando duas ligações de hidrogênio e aceitando outras duas, Figura 4.53. O complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ forma um total de dez ligações de hidrogênio, envolvendo como receptores de hidrogênio os dois oxigênios O11 e O12 do grupo fosfinato e um oxigênio O7 de uma molécula de água solvata, e como doadores de hidrogênio as seis moléculas de água coordenadas, sendo que uma delas que contém o O3 tem um dos hidrogênios, H3B, não participando de ligações de hidrogênio por não possuir um receptor próximo, além dessas ligações se observa que a molécula de água solvata atua como doadora de hidrogênio, formando duas ligações com os oxigênios O11 e O12. As ligações de hidrogênio são responsáveis pela formação de uma rede bidimensional paralela ao plano *ab*, envolvendo unidades $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ operadas por um traslado ao longo do eixo *b* e ao

longo do eixo *a* conforme operadores de simetria $^i x, 1+y, z$ e $^{iii} 1+x, y, z$, respectivamente. As redes estão conectadas na direção de *c* por grupos *para*-xileno a uma distância de 12,9832(9) Å, formando a terceira dimensão. Observa-se claramente na Figura 4.54 a região hidrofílica (formada pelo metal, grupos PO₂ e água) e a região hidrofóbica (formada pela parte orgânica).

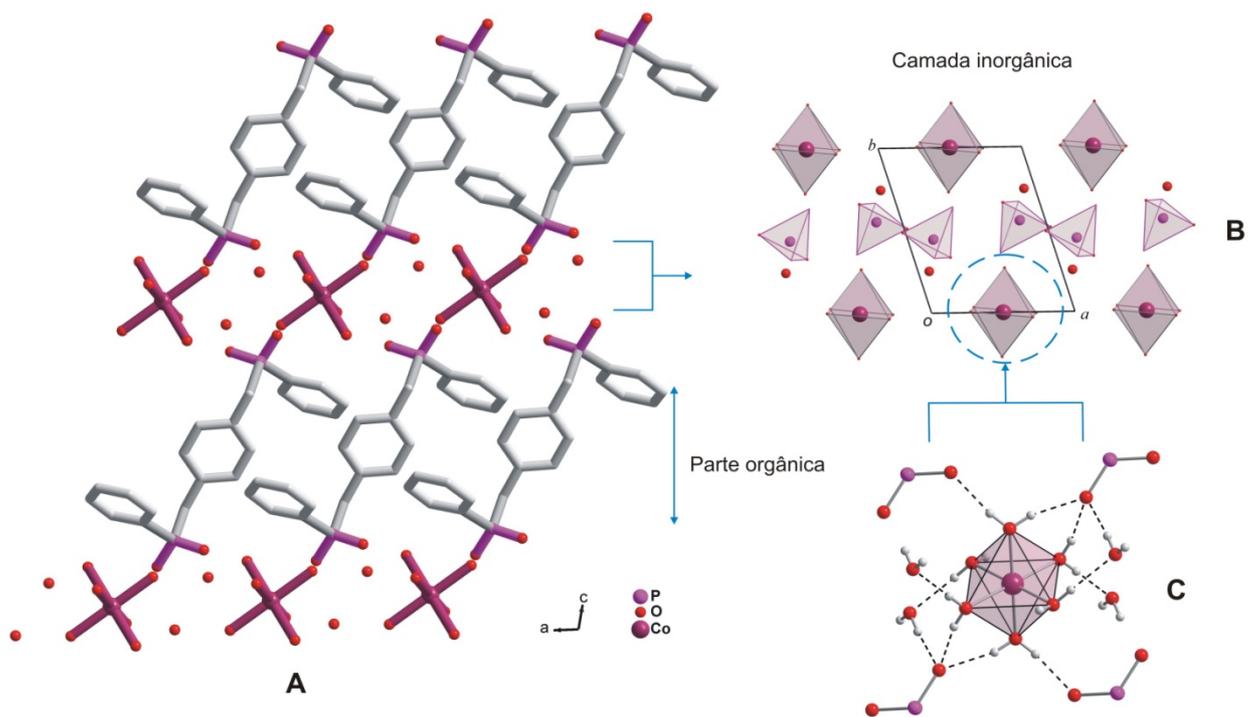


Figura 4.54. (A) representação da região hidrofóbica (parte orgânica) e hidrofílica (parte inorgânica) e (B) enfatizando a camada inorgânica, representada por poliédros formados de octaédros [Co(OH₂)₆] e tetraédros (O₂PR₂) e moléculas de água solvatas (representada por esferas vermelhas) e (C) mostrando as ligações de hidrogênio que cada octaédro participa no composto **10·2H₂O**.

4.4.1.3. Discussão de espectroscopia de infravermelho para os compostos **8**, **8A**, **9** e **10·2H₂O**.

Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 a 4000 cm⁻¹, e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção observadas, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura^{50,51} para os compostos **8**, **8A**, **9** e **10·2H₂O**, Tabela 4.31.

O tópico de interesse desta análise foi evidenciar a presença do ligante bis(fosfinato) e de outros co-ligantes e solventes coordenados nos compostos sintetizados. Para a análise dos compostos após a síntese, foram adotados três itens a serem observados: **(a)** observação dos movimentos vibracionais dos anéis aromáticos do ligante bis(fosfinato); **(b)** observação de movimentos vibracionais dos grupos fosfinatos; **(c)** caracterização de outros ligantes coordenados e solvatos, como H₂O, piridina e amônia. Vale salientar que o composto **8A**, o qual foi obtido pela reação do composto **8** com amônia gasosa, foi caracterizado unicamente por esta técnica. Os espectros de análise de infravermelho são mostrados no Anexo A.

Tabela 4.31. Frequências de infravermelho selecionadas para os compostos **8**, **9** e **10·2H₂O**.

Atribuição	8	8A	9	10·2H₂O
ν_s O–P–O	1021,8 F	1020 F	1010,6 F	1020 F
	1047,7 F	1038,4 F	1031,3 F	1038 F
ν_{as} O–P–O	1137 F	1124,9 F	1123,8 F	1134,3 F
		1158,2 F	1157,4 F	1156,4 F
δ_s O–P–O	527,8 f	523,4 m	501,12 F	493,12 m
δ_{as} O–P–O	561 m	554,6 F	554,8 F	558,8 F
δ P–CH ₂	1403,9 f	1405,4 f	1403,5 f	1408,1 f
ν C–C (anel <i>para</i> - substituído)	1512,9 f	1511 m	1513,3 m	1515,8 f
δ_{out} C(Ph)–H	695,6 m	697 m	696,3 m	696,9 m
	734,2 f	710 f	730,4 m	729,4 m
(wag)C–H (anel <i>para</i> - substituído)	850,9 m	851,5 m	850,6 F	845,8 m
ν C(Ph)–H	1437,1 m	1436,5 m	1443,9 m	1435,4 m
ν OH(água)	-	3417 m	3417 m	3175,6 F
δ OH(água)	-	1616,2 m	1625,6 f	1650,8 m
δ (C–N)	-	1603,1m	1603,1 m	-
ν_s (N–H)	-	3211,9 F	-	-

F = forte, m = média, f = fraco.

4.4.1.4. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos 8, 9 e 10·2H₂O.

A análise termogravimétrica dos compostos foi realizada a fim de determinar a composição destes a partir das perdas de massa durante o aquecimento. O estudo termogravimétrico para o composto [Co(O₂PPhCH₂C₆H₄CH₂PhPO₂)] **8** confirma que não existe a presença de moléculas de água solvatas ou coordenadas. O diagrama de TGA apresenta uma perda de massa em 479 °C, correspondendo, em boa concordância, com a parte orgânica *para-xileno* do ligante bis(fosfinato), experimental: 23,45%; calculado: 23,49%, Figura 4.55 e Esquema 4.8.

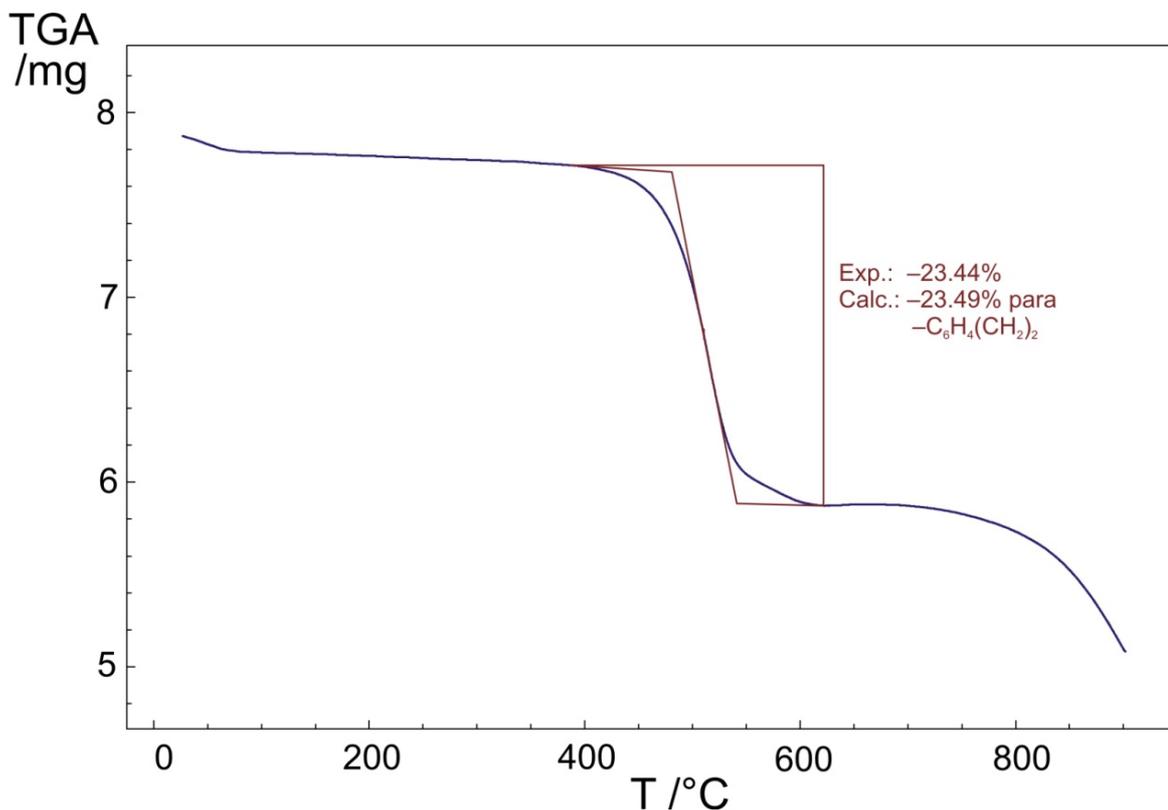
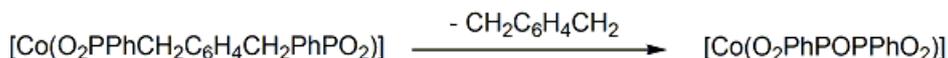


Figura 4.55. Termograma de decomposição para o composto [Co(O₂PPhCH₂C₆H₄CH₂PhPO₂)] **8**.



Esquema 4.8. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **8**.

O estudo termogravimétrico de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Py})_2](\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2)$, **9**, demonstra três perdas significativas de massa. O diagrama de TGA apresenta a primeira perda de massa a 70 °C. A primeira perda de 23,05% está em boa concordância com o valor teórico de 23,46% para duas moléculas de piridina. A segunda perda ocorre a uma temperatura de 143 °C, referente à perda de quatro moléculas de água coordenada, sendo que, o valor experimental é de 10,52%; e o calculado de 10,69%. Esta alta temperatura de desidratação representa a alta estabilidade térmica do composto, a qual pode ser atribuída a uma forte ligação das moléculas de água com o centro metálico, bem como as fortes ligações de hidrogênio presentes no composto. A terceira perda, de 20,82%, ocorre a uma temperatura de 454 °C e deve corresponder à perda do grupamento *para*-xileno o qual representa teoricamente 16,01% da massa total. O termograma de decomposição está apresentado na Figura 4.56 e Esquema 4.9.

TGA

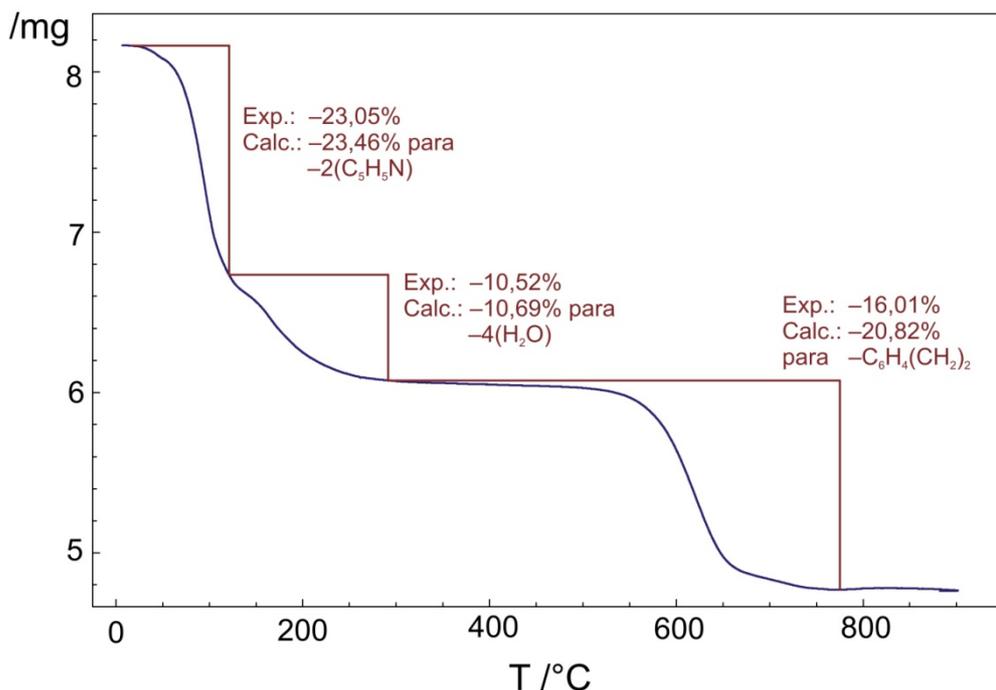
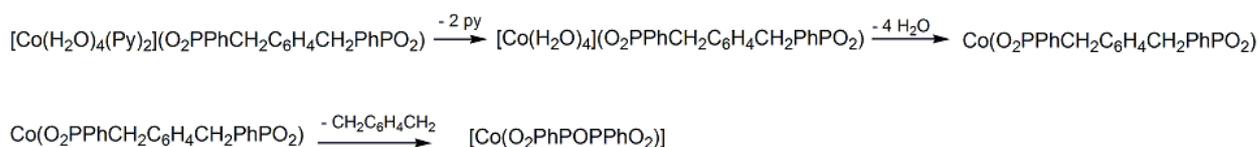


Figura 4.56. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Py})_2](\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2)$ **9**.



Esquema 4.9. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **9**.

O composto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **10**·2H₂O, revelou a presença de moléculas de água coordenadas e solvatas e mostra duas perdas significativas de massa, conforme termograma na Figura 4.57. Na primeira perda de massa, a temperatura de 143 °C ocorre a saída de oito moléculas de água, seis coordenadas e duas solvatas, representando uma perda em massa de 24,09%, em boa concordância com o valor teórico de 24,54 %. A segunda perda de massa de 22,50 % em 450 °C refere-se à saída do grupo orgânico *p*-xileno, cujo valor teórico é 17,73 %, conforme Esquema 4.10.

Os compostos **9** e **10**·2H₂O após perderem piridina/água e água, respectivamente, convertem-se ao composto **8**, demonstrando em todos os casos uma similar perda de massa em 454 e 450 °C, correspondente a parte orgânica *p*-xileno do ligante bis(fosfinato).

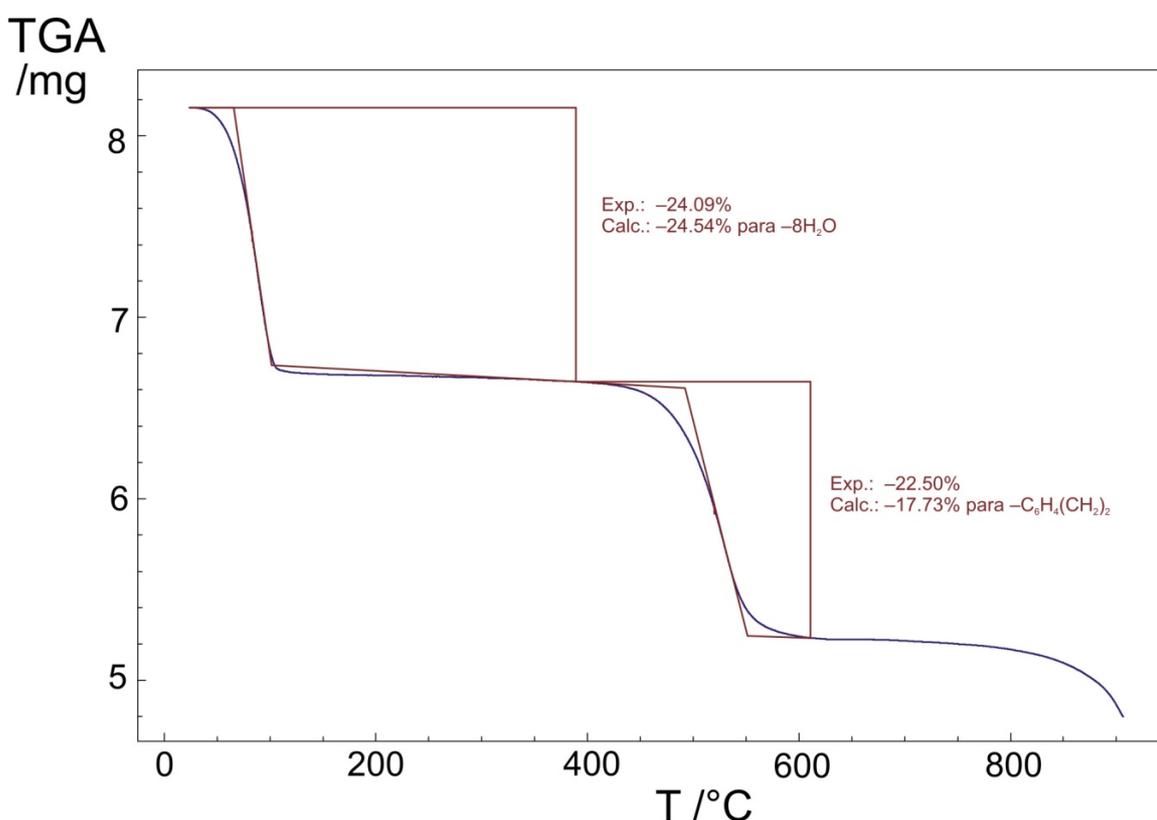


Figura 4.57. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **10**·2H₂O.



Esquema 4.10. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **10**·2H₂O.

4.4.1.5. Discussão dos difratogramas de raios-X em policristais para os compostos 8, 8A, 9 e 10·2H₂O.

A análise de raios-X em policristais foi realizada para os compostos **8**, **9** e **10·2H₂O**. Para os dois compostos **9** e **10·2H₂O**, em que obteve-se as estruturas cristalinas, foi evidenciada a pureza dos compostos sintetizados e confirmada a reprodutibilidade das técnicas de síntese destes novos compostos, através da comparação com o padrão de difração simulado pelo método Rietveld³⁵ utilizando o programa TOPAS V3 da Bruker AXS. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas a partir do padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural (Figuras 4.58 e 4.59 e Tabelas 4.32 e 4.33), a técnica foi descrita anteriormente no item 3.6 da seção experimental (página 51). Para o composto **8** não foi observado padrão de difração de raios-X em policristais, e este composto foi confirmado como amorfo.

Tabela 4.32. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	9	
	Monocristal	Policristais
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	14,8457(7)	14,838(9)
b (Å)	6,5128(3)	6,512(5)
c (Å)	16,7001(7)	16,699(8)
β /°	99,602(2)	99,602(5)
V (Å ³)	1592,06(12)	1590,9(2)
Rp/Rexp		3,79/2,76

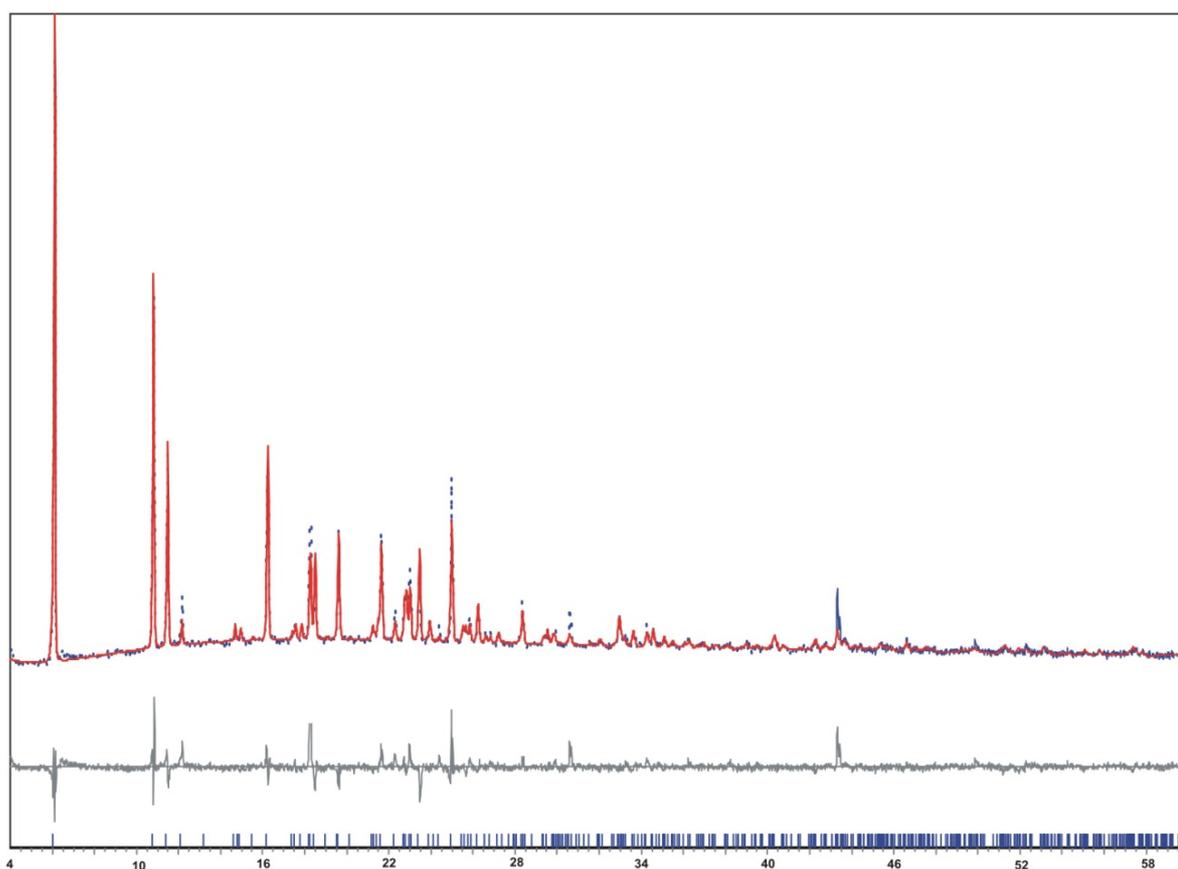


Figura 4.58. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto **9**.

Tabela 4.33. Comparação dos parâmetros de célula obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	$10 \cdot 2H_2O$ Monocristal	$10 \cdot 2H_2O$ Policristais
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,7126(4)	6,7159(17)
b (Å)	8,2638(4)	8,2639(16)
c (Å)	12,9832(9)	13,0005(10)
α /°	101,886(4)	101,978(13)
β /°	97,891(4)	97,930(10)
γ /°	104,843(3)	104,735(8)
V (Å ³)	667,35(7)	668,58(6)
Rp/Rexp		1,48/0,78

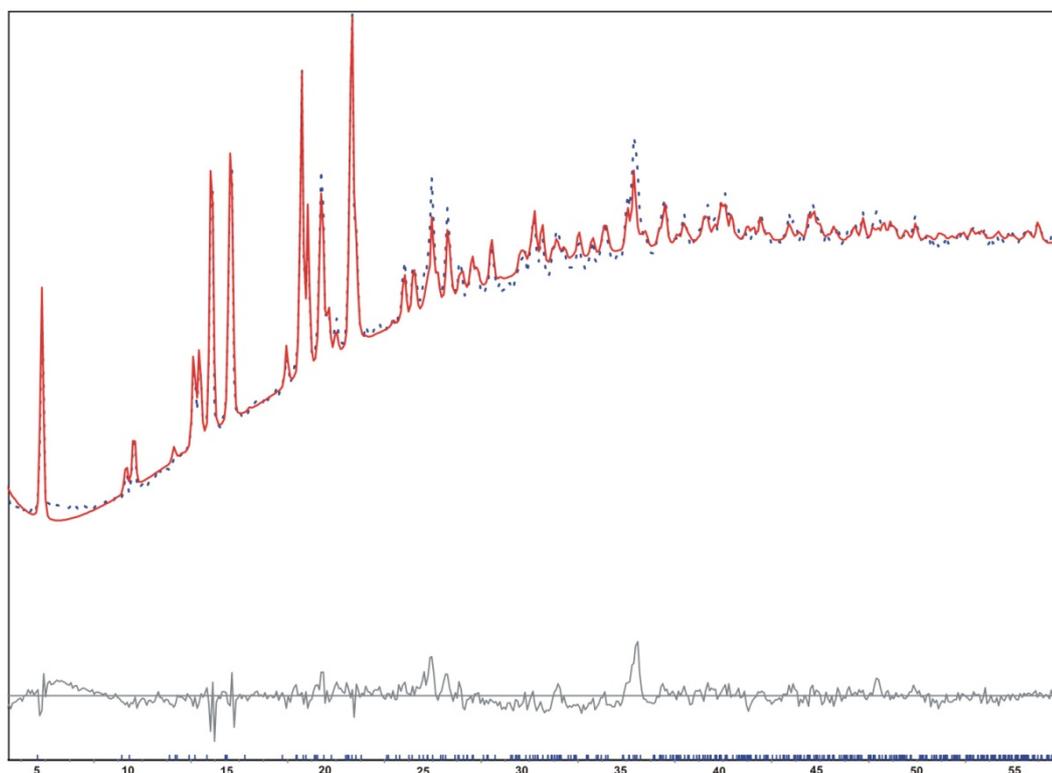


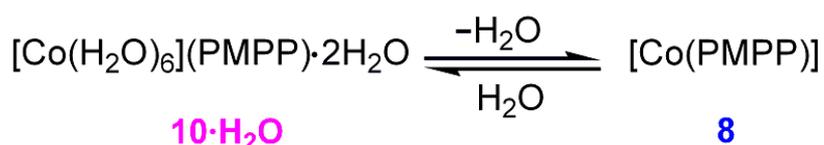
Figura 4.59. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto $10 \cdot 2H_2O$.

No decorrer deste trabalho, a análise de raios-X em policristais serve como uma ferramenta útil para analisar o mecanismo de hidratação e reidratação que envolve estes compostos **8** e **10·2H₂O**. Sendo assim, na próxima seção deste trabalho, referente ao estudo de propriedade de transformações estruturais no estado sólido (envolvendo hidratação/desidratação), serão mostrados os espectros de difração de raios-X em policristais para os compostos **8** e **10·2H₂O** envolvido em um equilíbrio dinâmico.

4.4.1.5.1. Transformações estruturais no estado sólido, envolvendo um equilíbrio dinâmico no estado sólido entre estado cristalino e estado amorfo.

Esta seção tem por finalidade demonstrar compostos que apresentam a propriedade de “dinamismo estrutural”. Essa propriedade, que foi discutida anteriormente, torna-se muito interessante e está sendo considerada a base de uma nova classe de materiais.

As transformações estruturais no estado sólido podem ser acompanhadas por mudanças de vários tipos, como por exemplo: expansão do número de coordenação, rearranjo de ligações e remoção de moléculas solvatas ou coordenadas, podendo levar a colapsos estruturais, que podem ser reversíveis ou irreversíveis. A transformação estrutural descrita a seguir, envolvendo conversão entre os compostos **10·2H₂O** (hidratado) e **8** (desidratado), foi considerada uma transformação do tipo estado cristalino para estado amorfo, ocorrendo um colapso estrutural, devido a forças de empacotamento. No entanto, ocorre regeneração estrutural quando submetido à hidratação, com transformação do estado amorfo para estado cristalino, novamente (Esquema 4.11).



Esquema 4.11: Representação da interconversão entre os compostos **8** e **10·2H₂O**.

A interconversão entre os compostos **8** e **10·2H₂O** foi estudada por difração de raios-X em policristais, Figura 4.60. Amostra do composto **10·2H₂O** apresenta um padrão de difração muito semelhante ao simulado pelo estudo de difração de raios-X de monocristal. Cristais rosa do composto **10·2H₂O** perdem água em um ambiente seco, ocorrendo desaparecimento gradual dos picos e mudança da cor rosa para azul escura, indicando a formação do composto **8**, considerado amorfo. Em um ambiente frio e úmido, reaparecem os picos no raio-X em policristais, e a cor do composto volta para rosa e os picos reaparecem no raios-X em policristais, indicando a volta do composto **10·2H₂O** de cor rosa, com padrão de difração igual ao inicial.

O experimento envolvendo a interconversão entre os compostos **8** e **10·2H₂O** foi feito em seis etapas acompanhadas por medidas de difração de raios-X em policristais, conforme seqüência a seguir:

- (A) Utilizando dados da difração de raios-X de monocristal da estrutura de **10·2H₂O**, foi simulado o padrão de raios-X em policristais, utilizando para isto o programa PLATON.
- (B) Primeira medida de difração de raios-X em policristais da amostra original contendo cristais rosa de **10·2H₂O** triturados em forma de pó. Observou-se um perfil de difração e picos bem definidos em ângulos específicos (2θ) de alta intensidade, correspondendo ao simulado pelo PLATON.
- (C) Segunda medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra original ser submetida por 30 minutos em um ambiente seco (dessecador contendo H₂SO₄). Nesta etapa a amostra passou a ter uma coloração levemente azulada, e observou-se uma diminuição dos picos, indicando a inicial perda de cristalinidade.
- (D) Terceira medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ficar 22 horas em um ambiente seco (dessecador contendo H₂SO₄). Nesta etapa a amostra adquiriu uma coloração azul escura e não apresentou mais padrão de difração, indicando a formação do composto **8**, considerado amorfo.
- (E) Quarta medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ser submetida por 30 minutos em um ambiente frio (4 °C) com 85% de umidade (solução saturada de KBr). Observou-se que a coloração da amostra começou

mudar para um azul menos intenso e voltaram a aparecer os picos, indicando a volta parcial da cristalinidade.

- (F) Quinta medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ser submetida por 90 minutos em um ambiente frio (4 °C) com 85% de umidade (solução saturada de KBr). Nesta etapa a amostra adquiriu uma coloração rosa na superfície, porém ainda permaneceu uma coloração levemente azulada no interior da amostra.
- (G) Sexta medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ser submetida por 16 horas em um ambiente frio (4 °C) com 85% de umidade (solução saturada de KBr). Nesta etapa a amostra adquiriu uma coloração totalmente rosa e apresentou um padrão de difração de raios-X em policristais muito semelhante ao da amostra original (primeira medida). Porém, existiu uma grande perda na intensidade dos picos, devido à volta parcial da cristalinidade, bem como a mudança que ocorreu no tamanho médio das partículas, causando redução nas intensidades.

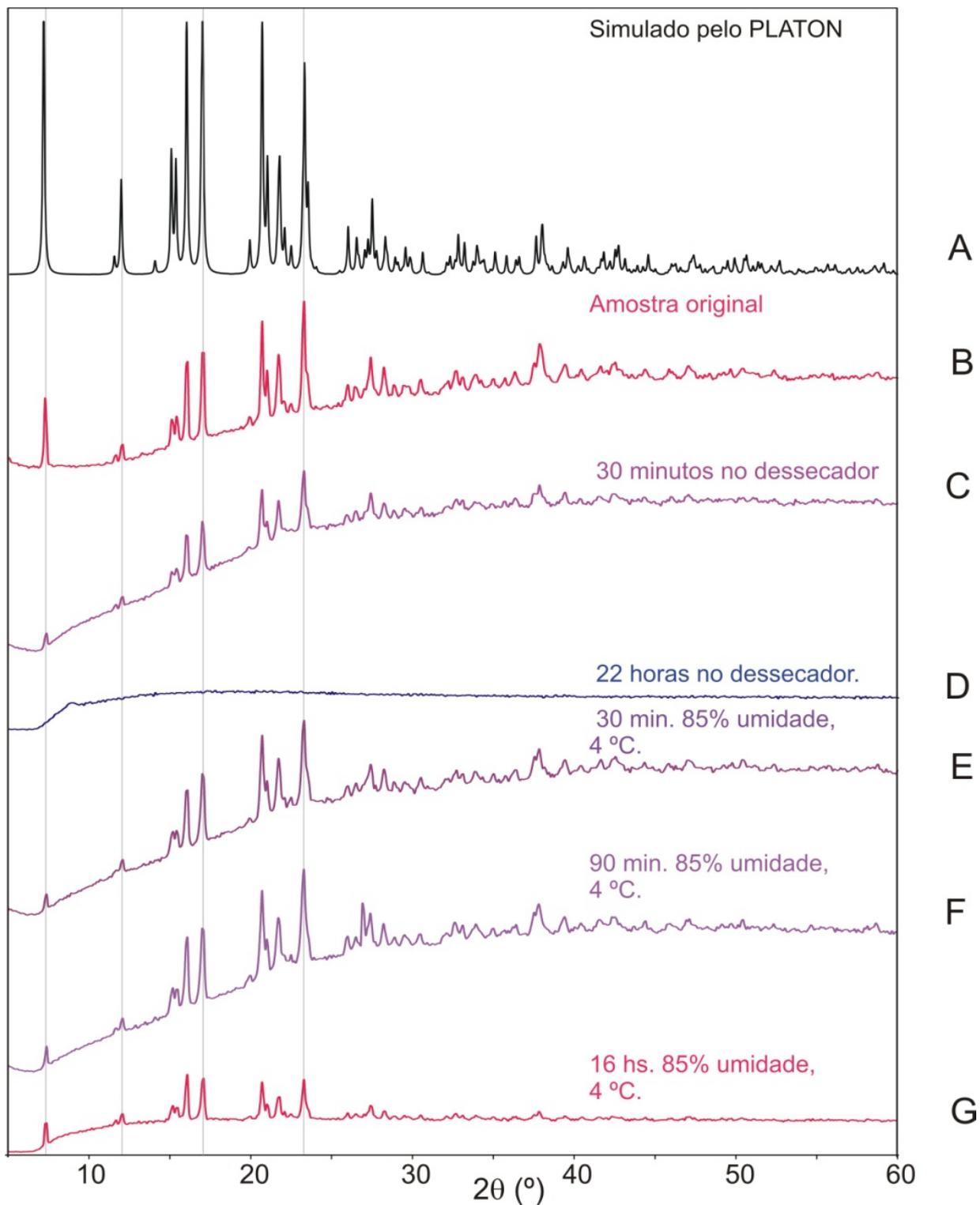
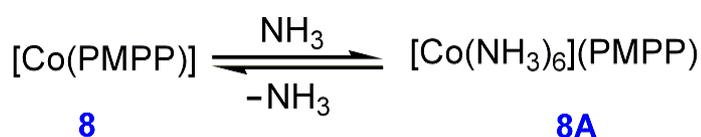


Figura 4.60. Raios-X em policristais mostrando a conversão de $10 \cdot 2H_2O$ para **8** e vice-versa. (Escala vertical são idênticas).

É interessante ressaltar, que estes processos de desidratação podem reabsorver moléculas diferentes das originais, ou seja, ocorrer troca de solvente. Diante disto, foi testada a troca de solvente, conforme Esquema 4.12. O experimento foi realizado inicialmente com o composto **10·2H₂O** que foi submetido a um ambiente seco para a desidratação, ocorrendo a formação do composto **8**, este composto foi submetido a um ambiente com gás amônia por poucos minutos, e foi observado a mudança na cor do composto, trocando da cor azul para cor marron, indicando a reação com o gás amônia, e a geração do novo composto denominado de **8A**. Este composto foi posteriormente caracterizado por espectroscopia de I.V e por raios-X em policristais, sendo constatado que o composto formado é amorfo. Assim, não há como afirmar se o composto **8A** é isoestrutural ou não com o composto **10·2H₂O**, porém pela comparação dos espectros de infravermelhos entre o composto **8A** e **10·2H₂O**, observa-se diferenças entre os dois espectros e assim foi sugerido que o composto **8A** possa apresentar uma fórmula semelhante a [Co(NH₃)₆](PMPP), Figura 4.61.



Esquema 4.12: Representação da interconversão entre os compostos **8** e **8A**.

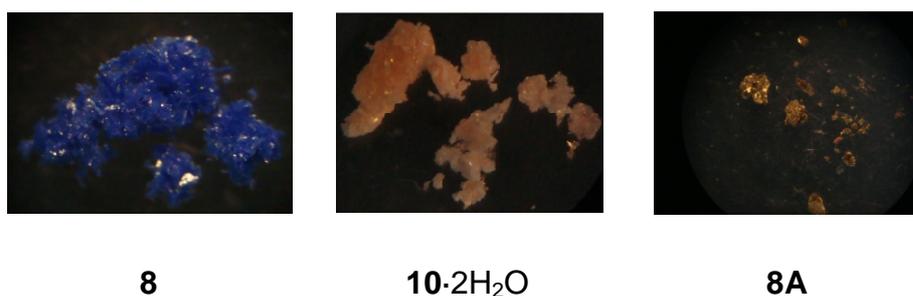


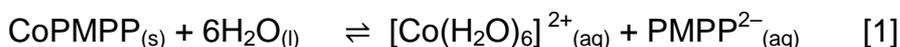
Figura 4.61.: Imagem dos cristais dos compostos **8**, **10·2H₂O** e **8A**.

4.4.1.6. Discussão da Espectroscopia Eletrônica UV-visível

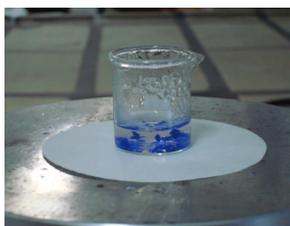
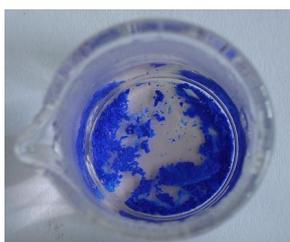
A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) envolve a absorção de radiação eletromagnética por átomos e moléculas na faixa de comprimento de onda (λ) de 190 a 800 nm, causando a transição eletrônica do estado fundamental para estados excitados. A aplicação de espectroscopia de UV-vis neste trabalho vem do fato de sua capacidade de realizar análises quantitativas com relativa facilidade e sensibilidade. O composto **10**, o qual se deseja ser analisado e fazer medidas quantitativas, apresenta cor rosa com banda de absorção óptica em torno de 500 nm, responsável por sua cor. Observa-se que os máximos de absorção de todas as amostras do composto **10** encontram-se na região do ultravioleta, de maneira que as cores visíveis serão principalmente determinadas por seus prolongamentos dentro do espectro visível. Sendo assim, a próxima seção deste trabalho envolve o estudo do equilíbrio dinâmico em solução (Figura 4.62), onde alíquotas do composto **10** são retiradas e analisadas por espectroscopia eletrônica UV-vis.

4.4.1.6.1 Equilíbrio dinâmico em solução

O polímero de coordenação sintetizado [Co(PMPP)] **8** de cor azul existe em equilíbrio em água com o composto cor de rosa [Co(H₂O)₆](PMPP) **10**, Equação. 1.



8



Co tetraédrico (aquecimento)

10



Co octaédrico (esfriamento)

Figura 4.62. Demonstração das cores adquiridas pelos compostos em diferentes temperaturas: composto **8** (azul) e **10** (rosa).

O equilíbrio da Equação 1 apresenta uma forte dependência da temperatura. Em baixas temperaturas (< 14 °C), a reação se desloca para o lado direito, dissolvendo o precipitado azul e tornando a solução rosa, enquanto que, em altas temperaturas (> 63 °C) a reação se desloca para o lado esquerdo, favorecendo a formação do precipitado azul.

O equilíbrio descrito na Equação 1 foi estudado em meio aquoso com o objetivo de se obter parâmetros termodinâmicos. Foi utilizada para análise quantitativa de **10** a curva de calibração determinada espectrofotometricamente ($[10] = \text{absorbância} \cdot 0,194 - 0,0003$, $r = 0,9999$). Os valores de absorbância foram convertidos em concentração de [10], utilizando-se a constante de absorvidade molar obtida pela curva de calibração.

Um estudo termodinâmico do equilíbrio foi feito em uma faixa de temperatura de 14-62 °C com monitoramento da concentração de **10** por medidas de espectroscopia de UV-vis na absorbância de 510 nm (Tabela 4.34 e 4.35), inicialmente o composto azul **8** foi totalmente dissolvido em duas diferentes concentrações, posteriormente a amostra foi submetida por quatro horas em cada temperatura para atingir o equilíbrio. A partir dos dados, obtiveram-se os valores do produto de solubilidade (K_{ps}) utilizando a Equação 3 para cada temperatura.

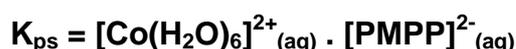


Tabela 4.34: [**10**] igual 0,0151M (totalmente dissolvido)

Temperatura (°C)	Absorbância	[10] no equilíbrio (M)
62	0,0535	0,010079
48	0,0599	0,011321
37	0,0658	0,012465
29	0,0702	0,013319
18	0,0781	0,014851

Tabela 4.35: [**10**] igual 0,0198 M (totalmente dissolvido).

Temperatura (°C)	Absorbância	[10] no equilíbrio (M)
61	0,0537	0,010118
51	0,0579	0,010933
37	0,0664	0,012582
28	0,0708	0,013435

ΔH e ΔS representam, respectivamente, a entalpia e entropia envolvida no processo de dissolução do composto azul [Co(PMPP)]. Estas energias podem ser calculadas usando a relação termodinâmica de van't Hoff, onde a inclinação e o intercepto representam, respectivamente, $-\Delta H/R$ e $\Delta S/R$, Figura 4.63. Para a relação linear de van't Hoff ($\ln K$ vs $1/T$) os valores termodinâmicos determinados do equilíbrio são $\Delta H = -14,436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $\Delta S = -119 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

$\ln K = \text{inclinação} \times 1/T + \text{intercepto}$

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

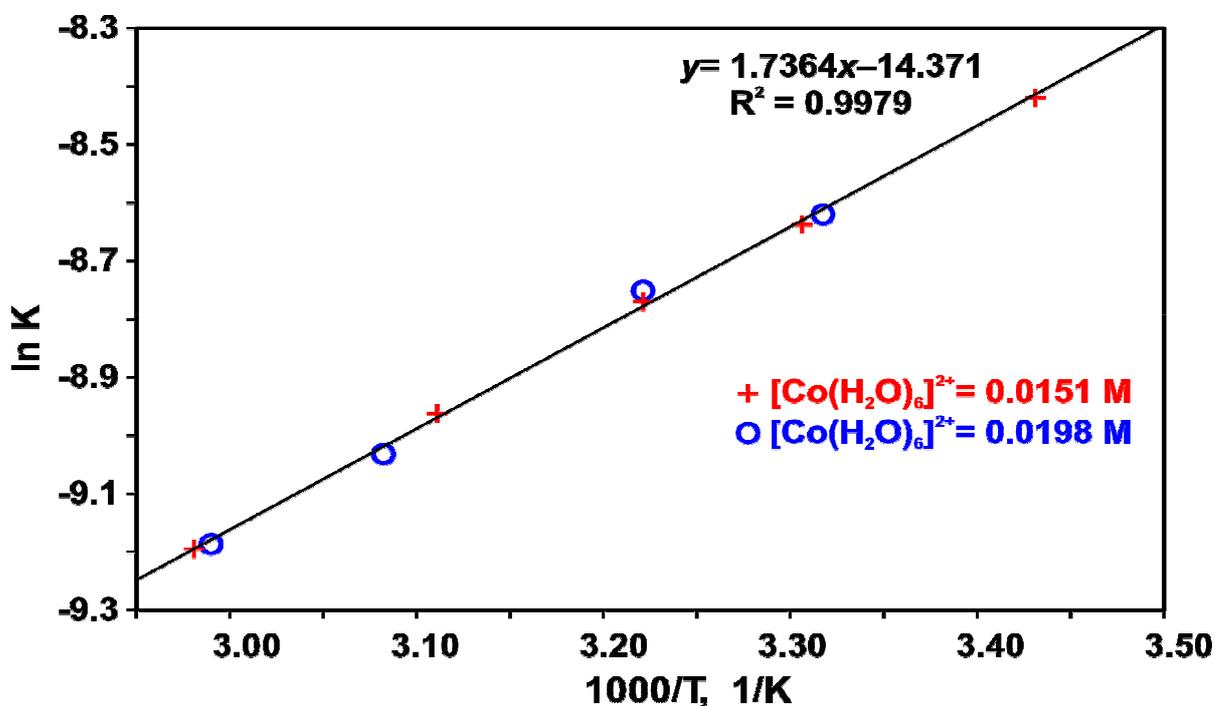


Figura 4.63. Relação van't Hoff ($\ln K$ vs $1/T$) para o equilíbrio da Equação 1 em diferentes temperaturas.

De acordo com a literatura⁵⁵ o valor esperado de ΔS para complexação de seis moléculas de água ao centro metálico é de $-138 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, em concordância com o obtido experimentalmente. A diferença entre os dois valores pode ser proveniente de outros fatores que não estão sendo considerados no experimento, como a quebra da cadeia polimérica que causa um aumento de ΔS .

4.4.2. Considerações da estrutura cristalina do composto $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PMPP})\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **11**

O composto **11** foi sintetizado a partir da reação entre acetato de níquel e solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{PMPP}$, e a partir da evaporação lenta de água ocorreu formação de cristais aptos a difração de raios-X de monocristal. Através da análise cristalográfica foi identificado que o composto **11** é isoestrutural com o composto $\mathbf{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As diferenças entre os compostos **11** e $\mathbf{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ são evidenciadas, principalmente, nas distâncias e ângulos de ligações. Devido ao tamanho do raio covalente do Ni ($1,24 \text{ \AA}$)⁴⁸ ser um pouco menor comparado ao Co ($1,26 \text{ \AA}$)⁴⁸, a média das distâncias Ni–O, ficam um pouco menores do que Co–O. Diante da semelhança entre as duas estruturas, não será feita a discussão cristalográfica do composto **11**. Entretanto, as tabelas de ângulos e distâncias, bem como, a representação ORTEP serão apresentadas a seguir (Fig. 4.64).

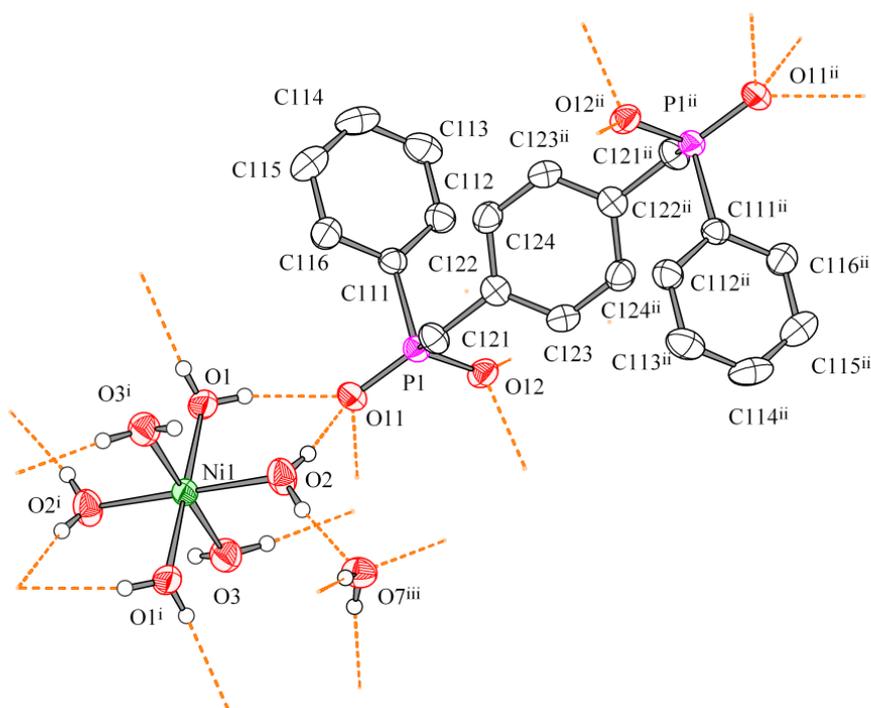


Figura 4.64. Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto **11**. Operadores de simetria: i $1-x, -y, -z$ e ii $-x, 1-y, 1-z$.

Tabela 4.36. Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação selecionada para o composto **11**.

Ni1–O1	2,061(2)	O2 ⁱⁱ –Ni1–O1	91,33(9)
Ni1–O2	2,028(2)	O2–Ni1–O1	88,67(9)
Ni1–O3	2,081(2)	O2 ⁱⁱ –Ni1–O3	86,54(9)
O11–P1	1,5135(18)	O2–Ni1–O3	93,46(9)
O12–P1	1,5008(17)	O1 ⁱⁱ –Ni1–O3	91,38(9)
C111–P1	1,803(3)	O1–Ni1–O3	88,62(9)
C121–P1	1,808(3)	O12–P1–O11	116,48(11)
C121–C122	1,513(4)	C121–P1–C111	104,27(13)
C122–C124	1,390(4)		
C122–C123	1,386(4)		

Tabela 4.37. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto **11**.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1–H7A...O12	0,803(3)	1,93(3)	2,729(3)	177(3)
O7–H7B...O11 ⁱⁱⁱ	0,74(3)	1,98(3)	2,707(3)	166(4)
O3–H3A...O7 ⁱⁱⁱ	0,84(3)	1,89(3)	2,728(3)	172(3)
O2–H2A...O7 ^{iv}	0,84(3)	1,87(3)	2,710(3)	171(3)
O1–H1A...O11	0,81(3)	2,03(3)	2,807(3)	160(3)
O1–H1B...O12 ^v	0,78(3)	1,97(3)	2,728(3)	162(4)
O2–H2B...O11	0,76(3)	1,97(3)	2,700(3)	163(4)

Operadores de simetria: (iii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $x, y+1, z$; (v) $x-1, y, z$.

4.4.2.1. Discussão de espectroscopia de infravermelho dos compostos 11, 11D e 11A

Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 a 4000 cm^{-1} , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção observadas, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura para os compostos 11, 11D e 11A.

O composto 11 apresenta um espectro de infravermelho muito similar ao isoestrutural 10·2H₂O. O composto desidratado 11D absorve água com muita facilidade, este fato foi observado no espectro de IV, o qual demonstra a presença de água, porém ocorre uma diminuição da banda, e desaparece a banda característica da presença de água coordenada. O composto 11A apresenta bandas características da presença de amônia. A Tabela 4.38 resume as principais frequências no infravermelho observadas para o composto 11.

Tabela 4.38. Frequências de infravermelho selecionadas para os compostos 11, 11D e 11A.

Atribuição	11	11D	11A
ν_s O–P–O	1020,1 F	1019,5 F	1020,5 F
	1037,5 F	1039 F	1037,2 F
ν_{as} O–P–O	1133,4 F	1126,6 F	1125,5 F
	1156,1 F		1154,3 F
δ_s O–P–O	504,3 f	525,2 m	498,1 m
δ_{as} O–P–O	559,3 m	556 m	553,5 m
δ P–CH ₂	1408,3 f	1404,3 m	1407,2 f
ν C–C (anel <i>para</i> - substituído)	1514,1 f	1511,9 f	1510,9 m
δ_{out} C(Ph)–H	697,7 m	696,2 m	697,9 m
	729,6 m	746,9 m	732,2 m
(wag)C–H (anel <i>para</i> - substituído)	847,1 m	852,7 m	841,9 f
ν C(Ph)–H	1435,6 m	1437,1 m	1436,4 m
ν OH(água)	3145,4 F	3568,8 m	-
δ HOH(água)	1651,2 m	-	-
ν_s (N–H)	-	-	3345,8 F

F = forte, m = média, f = fraco.

4.4.2.2. Discussão do termograma de decomposição do composto 11.

O composto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **11**, apresenta um termograma (Figura 4.65) similar ao composto isoestrutural **10**·2H₂O, demonstrando semelhantes perdas de massa. Na primeira perda de massa ocorre a saída de oito moléculas de água, seis coordenadas e duas solvatas, representando uma perda em massa de 24,13%, em boa concordância com o valor teórico de 24,52%. A segunda perda de massa de 22,12% refere-se à saída do grupo orgânico *p*-xileno, cujo valor teórico é 17,74%, Esquema 4.13.

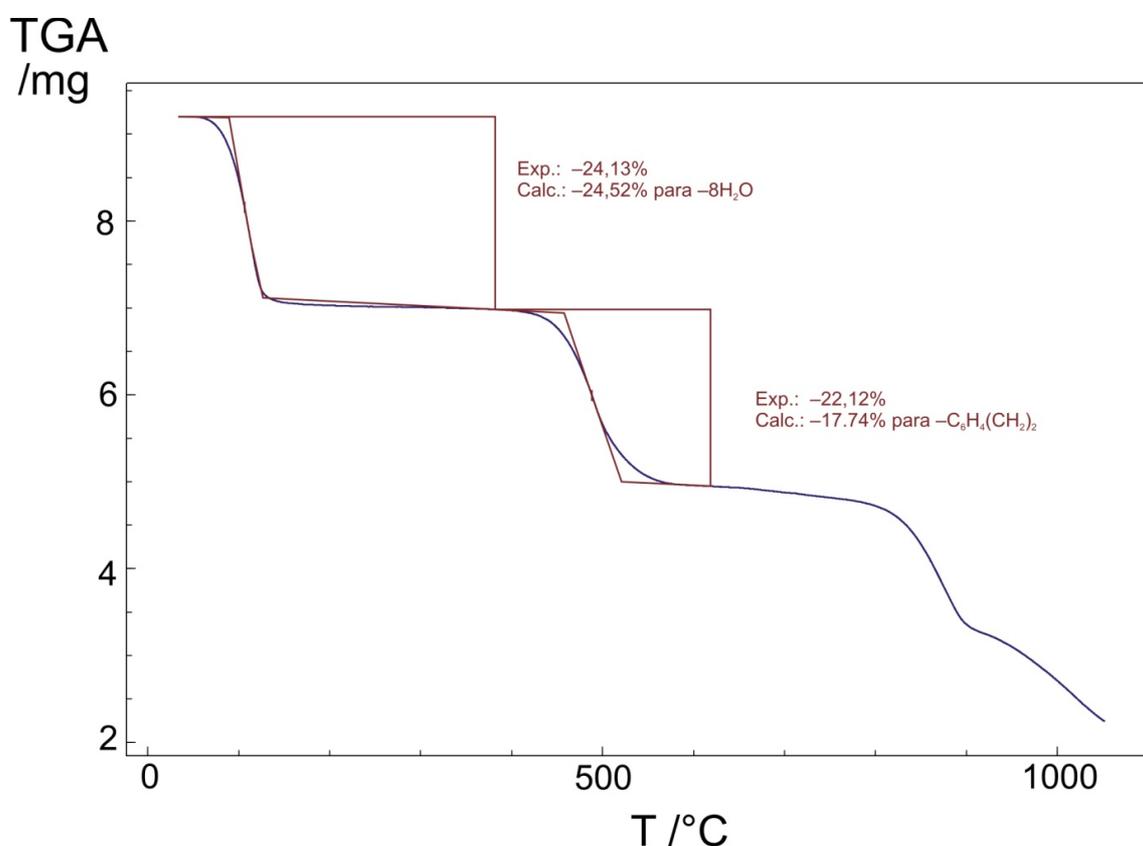
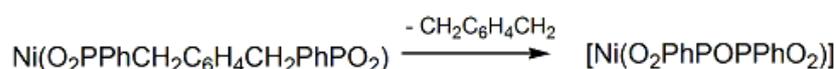
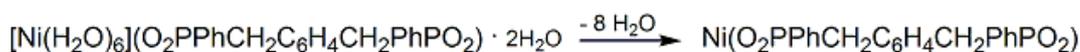


Figura 4.65. Termograma de decomposição para o composto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{O}_2\text{PPhCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PhPO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **11**.



Esquema 4.13. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **11**.

4.4.2.4. Discussão dos difratogramas de raios-X em policristais de 11.

A análise de Rietveld da difração de raios-X em policristais dos componentes dos produtos em forma de pó produziu parâmetros de cela similares aos determinados por difração de raios-X de monocristal, bem como os parâmetros do perfil de difração, mostrando a homogeneidade dos produtos, exemplificado na Figura 4.66 e Tabela 4.39. Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios-X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos).

Tabela 4.39. Comparação dos parâmetros de cela obtidos pela técnica de difração de raios-X de monocristal com o obtido pelo método Rietveld pela técnica de difração de raios-X em policristais.

Técnica de raios-X	11 Monocristal	11 Policristais
Sistema cristalino	triclínico	triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	6,6846(3)	6,6911(16)
b (Å)	8,2147(4)	8,2175(17)
c (Å)	12,9464(9)	12,9338(14)
α /°	101,525(5)	101,513(13)
β /°	97,546(5)	97,502(11)
γ /°	104,945(3)	104,974(17)
V (Å ³)	660,34(6)	660,26(22)
Rp/Rexp		5,03/0,54

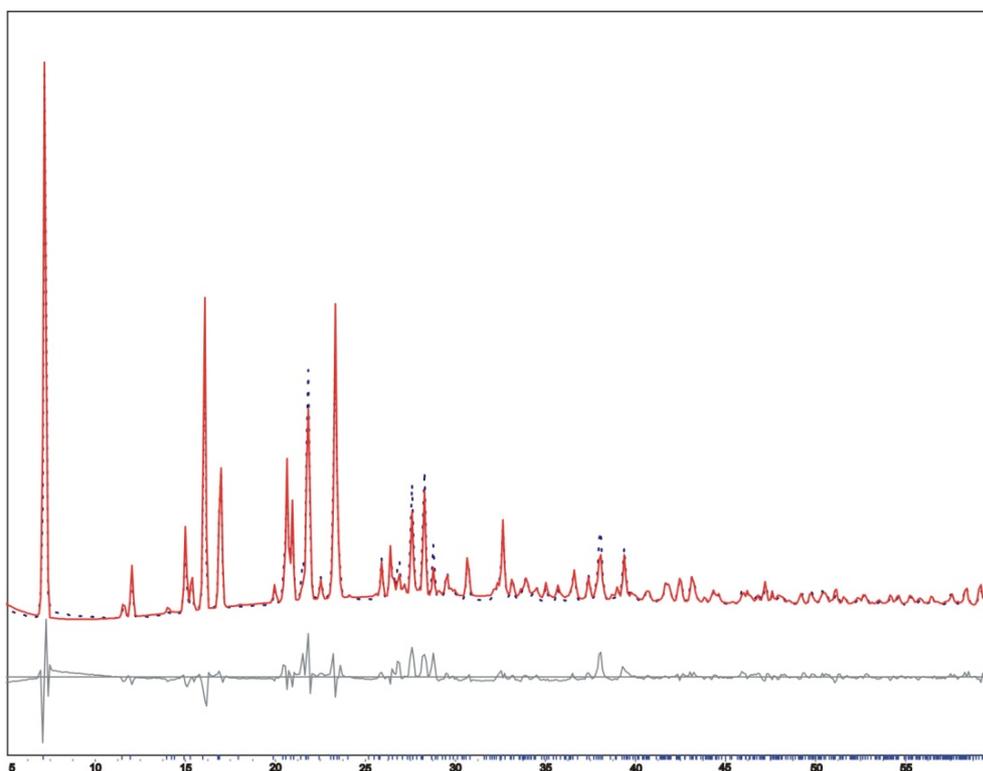


Figura 4.66. Plotagem do padrão calculado versus padrão observado para o composto 11.

4.4.2.4.1. Transformações estruturais no estado sólido, envolvendo um equilíbrio dinâmico no estado sólido entre estado cristalino e estado amorfo.

O composto **11**, assim como o isoestrutural **10·2H₂O**, apresenta um mecanismo de hidratação/reidratação no estado sólido, que é acompanhado pela transformação reversível entre estado cristalino e estado amorfo (Esquema 4.14). A troca de solventes também é possível neste composto, fato observado pela mudança de cor no composto com amônia **11A**, o qual adquire uma coloração azul clara, característica de espécies $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Figura 4.67). O composto **11A** é considerado amorfo, assim como observado no composto **8A**.



Esquema 4.14: Representação da interconversão entre os compostos **11** para **11D** e **11D** para **11A**.

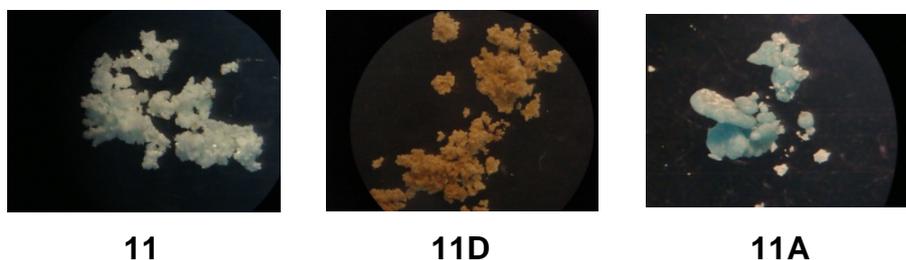


Figura 4.67.: Imagem dos cristais dos compostos **11**, **11D** e **11A**.

O experimento, envolvendo a interconversão entre os compostos **11** e **11D**, foi feito em três etapas acompanhadas por medidas de difração de raios-X em policristais (Figura 4.68), conforme seqüência a seguir:

- (A) Utilizando dados da difração de raios-X de monocristal da estrutura de **11**, foi simulado o padrão de raios-X em policristais para a comparação com o experimental, utilizando para isto o programa PLATON.
- (B) Primeira medida de difração de raios-X em policristais da amostra original contendo cristais verdes triturados em forma de pó de **11**. Observou-se que o perfil de difração é muito semelhante ao simulado pelo PLATON.
- (C) Segunda medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ficar 16 horas em um ambiente seco (dessecador contendo H_2SO_4). Nesta etapa a amostra adquiriu uma coloração marrom e não apresentou mais padrão de difração, indicando a formação do composto **12**, considerado amorfo.
- (D) Terceira medida de difração de raios-X em policristais, após a amostra ser submetida por 7 horas em um ambiente com 55% de umidade (solução saturada de $Ca(NO_3)_2$). Nesta etapa a amostra voltou a adquirir coloração verde e apresentou um padrão de difração de raios-X em policristais muito semelhante ao da amostra original (primeira medida), porém, ocorreu uma grande perda na intensidade dos picos, devido à volta parcial da cristalinidade.

Um fator relevante observado é com relação às diferentes intensidades para o primeiro pico na primeira medida (composto hidratado) e terceira medida (composto reidratado). Isso seria um indicativo da organização do composto. No caso da primeira medida, o composto hidratado aparentemente seria mais ordenado.

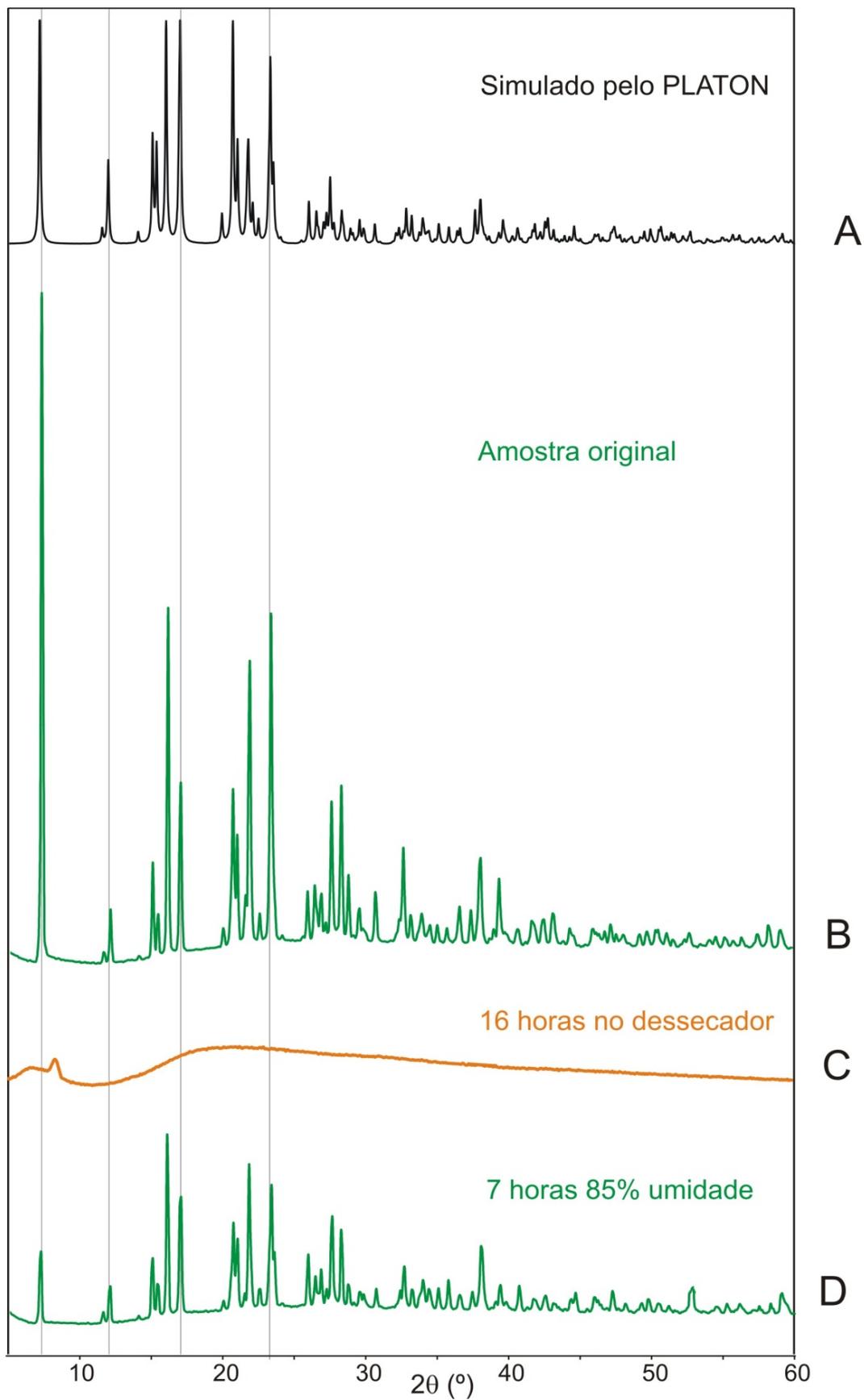


Figura 4.68. Raios-X em policristais mostrando a conversão de **11** para **11D** e vice-versa. (Escala vertical são idênticas).

4.4.3. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos **9**, **10**·2H₂O e **11**

A partir da análise geral das estruturas cristalinas obtidas para os compostos **9** e os isoestruturais **10**·2H₂O e **11**, ficou evidenciado que estes compostos apresentam estruturas iônicas, em que o ligante bisfosfinato PMPP²⁻ atua de contra-ânion. Em todos os casos, ocorre à formação de espécies supramoleculares formadas por ligações de hidrogênio. Sendo que, para os compostos isoestruturais ocorre a formação de uma rede inorgânica bidimensional, as quais são conectadas as redes adjacentes pelo ligante bisfosfinato formando, desta forma, uma estrutura tridimensional. Enquanto que, para o composto **9** o efeito estérico imposto pelo ligante neutro piridina se reflete na diminuição da dimensionalidade, e neste caso ocorre a formação de uma cadeia inorgânica unidimensional, conectadas as cadeias adjacentes pelo ligante bisfosfinato, formando uma estrutura bidimensional.

Um aspecto importante é a variação nas distâncias de ligação dos fragmentos O–P–O do ânion bisfosfinato. Nos compostos isoestruturais, as distâncias são muito próximas, ou seja, há uma deslocalização da carga negativa e uma ressonância dos elétrons pi da dupla ligação. Diferentemente do composto **9**, em que os comprimentos de ligação P–O evidenciam que a carga negativa está mais localizada em uma das ligações, com comprimento de 1,4921(11) Å para ligação dupla e 1,5230(11) Å para ligação simples. Atribuiu-se este maior valor no último caso ao oxigênio que está associado a três ligações de hidrogênio, enquanto que no outro caso o oxigênio está associado a apenas uma ligação de hidrogênio. Com relação às distâncias P...P analisadas, observa-se que elas não sofrem grandes variações nos três compostos, como mostrado na Tabela 4.40.

Tabela 4.40. Distâncias de ligações (Å) para o fragmento O–P–O e P...P nos compostos **9** e **10**·2H₂O e **11**.

Ligações	9	10 ·2H ₂ O	11
P1–O11	1,5230(11)	1,5116(18)	1,5135(18)
P1–O12	1,4921(11)	1,5018(17)	1,5008(17)
P...P	8,0937(13)	8,1257(11)	8,1177(12)

Os compostos **10**·2H₂O e **11** apresentam uma conversão dinâmica no estado sólido, envolvendo hidratação/reidratação, sendo que, para o composto **10**·2H₂O, este equilíbrio apresenta uma forte dependência da temperatura, enquanto que para o composto **11** esta dependência não é observada. Ambos os compostos após desidratados absorvem moléculas diferentes das originais, conforme foi comprovado pela adição da amônia gasosa. Embora estes compostos com a amônia não tenham sido eficientemente caracterizados a obtenção da estrutura **9** confirma a possibilidade da coordenação de nitrogênio ao centro metálico, sugerindo que a amônia possa realmente se coordenar ao centro metálico em estruturas iônicas envolvendo o ligante bisfosfinato de contra-ânion.

5. Conclusões

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

- I. O pró-ligante investigado e sintetizado neste trabalho, simplificado por H_2PMPP , demonstrou ser um eficiente candidato a gerar estruturas de alta complexidade, que são decorrentes da presença dos dois grupos fosfinatos na estrutura. Mostrando-se muito versátil nos modos de coordenação adotados.
- II. Desenvolveu-se uma metodologia para obtenção dos compostos metálicos sintetizados, baseados, principalmente, na utilização do sal de amônio do ligante $(NH_4)PMPP$. Ainda deve-se destacar que, devido à alta estabilidade deste ligante foi possível a utilização de síntese hidrotermal.
- III. Através da análise de difração de raios-X em monocristal, foi possível estudar o empacotamento dos compostos formados, bem como, verificar a formação de compostos de alta dimensionalidade, tanto para os polímeros de coordenação, como para os monômeros que formam estruturas supramoleculares, através de ligações de hidrogênio. Enfatizando que estas estruturas com alta dimensionalidade ocorreram, em alguns casos, com a utilização de ligantes auxiliares, e em outros casos sem a presença destes.
- IV. As análises de espectroscopia de infravermelho, termogravimétrica e, em especial, a técnica de difração de raios-X em policristais, se mostraram importantes ferramentas para a investigação de transformações estruturais no estado sólido, envolvendo os compostos hidratados sintetizados neste trabalho.
- V. Finalmente, foi comprovado que a presença de um ligante flexível, aliado a formação de ligações de hidrogênio, permitiu a formação de estruturas dinâmicas, que são capazes de mudarem, de forma reversível, a estrutura em resposta a estímulos externos, como por exemplo, exposição em um ambiente seco ou úmido.

Sendo assim, os compostos utilizando este novo ligante mostram boas perspectivas para o desenvolvimento de materiais para armazenamento de gás, pois apresentam a propriedade de “Dinamismo Estrutural” que seria o princípio fundamental para a alta seletividade, acomodação e separação de moléculas específicas.

6. Referências Bibliográficas

1. Dobrawa, R.; Würthner, F. *J Polym Sci: Part A: Polym. Chem*, **2005**, 43, 4981-4995.
2. Uemuraa, K.; Matsudab, R.; Kitagawa, S. *J. Solid State Chem*, **2005**, 178, 2420–2429.
3. B. Moulton, M.J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629-1658.
4. Janiak, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2003**, 2781–2804.
5. Choi, H.J.; Suh, M. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15844-15851.
6. Alexander, J. B.; Champness, N. L.; Hubberstey, P.; Li, W-S.; Withersby, M. A.; Schröder, M. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117-138.
7. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334 – 2375
8. Yaghi, O.M.; Li, H.; Groy, T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9096-9101.
9. Li, F.; Li, X.; Li, T.; Su, W.; Cao, R., *J. Mol. Struct.*, **2005**, 782, 116-121.
10. Maji, T. K.; Mostafa, G.; Matsuda, R.; Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 17152-17153.
11. Lehn, J. M. “Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives”, VHC, Weinheim, Alemanha, **1995**.
12. Desiraju, G. R. *Nature*. **2001**, 412, 397-400.
13. Kollman, P. A.; Allen, L. C.; *Chem. Rev.* **1972**, 72, 283-303.
14. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Inc, 1997; 12.
15. Aakeroy, C. B.; Seddon, K. R.; *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 397-407.
16. Etter M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 120-126.
17. Nagarathinam, M.; Vittal, J., *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 4337-4341.
18. Toh, N. L.; Nagarathinam, M.; Vittal, J., *J. Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 2237-2241.
19. Aslani, A.; Morsali, A.; Zeller, M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, 5173-5176.
20. Vittal, J. *J. Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1781-1795
21. Sadeghzadeh, H.; Morsali, A., *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 10871–10873.
22. Wang, X. Y., Scancella, M.; Sevov, S. C., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 4506-4513.

23. Stepanow, S.; Lingenfelder, M.; Dmitriev, A.; Spillmann, H.; Delvigne, E.; Lin, N.; Deng, X., B.; Cai, C. Z.; Barth, J.V.; Kern, K., *Nat. Mater.* **2004**, 3, 229-233.
24. Zhao, X. B.; Xiao, B.; Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J., *Science*, **2004**, 306, 1012-1015.
25. Zhou, J.; Sun, C.; Jin, L., *J.Mol.Struct.*, **2007**, 832, 55-62.
26. Li, H., Zhu, G. S., Guo, X. D., Sun, F. X., Ren, H.; Qiu, S. L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 20, 4123-4128.
27. Sean A. Dalrymple and George K. H. Shimizu, *Chem. Commun.*, **2006**, 9, 956–958.
28. Costantino, F.; Ienco, A.; Midollini S., *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 7-10.
29. Vioux, A.; Bideau, J. L.; Mutin, H.; Leclercq, D. *Top Curr. Chem.* **2004**, 232, 145-174.
30. Siqueira, M. R.; Dissertação de Mestrado, UFSM, **2003**
31. Da Silva, R. M. S.; Dissertação de Mestrado, UFSM, **2006**.
32. Facco, J.T.; Dissertação de Mestrado, UFSM, **2005**.
33. Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460-1494.
34. O'Keeffe, M.; Hydes, B. G. *Phil. Trans. Royal Soc. London A*, **1980**, 295, 553-618.
35. Rietveld, H. M., *J.Appl.Cryst.*, **1969**, 2, 65-71.
36. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals", Ed. 3^a, Pergamom Press, **1988**.
37. BRUKER AXS Inc., SAINT V7.34A, Bruker Nonius área detector scaling and absorption correction, Madison winsconsin, **2005**, 5371-5373.
38. Sheldrick, G. M.; TWINABS, SADABS, Program for Empirical Absorption correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
39. Sheldrick, G. M.; SHELXS97, Program of crystal structure refinement-Release 97-2, University os Göttingen, Germany, **1997**.
40. Brandenburg, K., *Diamond*. Release 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
41. Boyd, E. A.; Boyd, M. E. K; Loh, V. M. *Tetrahedron Letters*, **1996**, 37, 1651-1654.

42. Hahn, T.; *International Tables of Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
43. Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, **2002**.
44. Wells, A. F. *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Clarendon Press: London, 1990; p 1015.
45. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
46. Kristiansson, O. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5058-5059.
47. Dennehy, M.; Quinzani, O.; Granados, A.; Burrow, R. *Polyhedron*. **2010**, 29, 1344–1352.
48. Cordero, B.; Gomez, V.; Platero-Prats, A. E.; Veres, M.; Jorge Echeverria, J.; Cremades, E.; Barragan, F.; Alvarez, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2008**, 2832–2838.
49. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Redi, J. K.; van Riju, J.; Vershoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
50. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V. 1 e V. 2, 5^a Ed, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
51. Colthup, N. B.; Daly, L. H. e Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a Ed, Academic Press, San Diego, **1990**.
52. Muetterties, E. L.; Guggenberger, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1748-1756.
53. Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H. "Handbook Chemistry and Physics", Ed. 64^o, CRC Press, Florida, **1983**.
54. Spek, A. L., *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 7-13.
55. Marcus, Y. *J. Phys. Chem. B*. **2007**, 111, 572.

7. ANEXOS

A. Espectros de infravermelho dos compostos sintetizados.

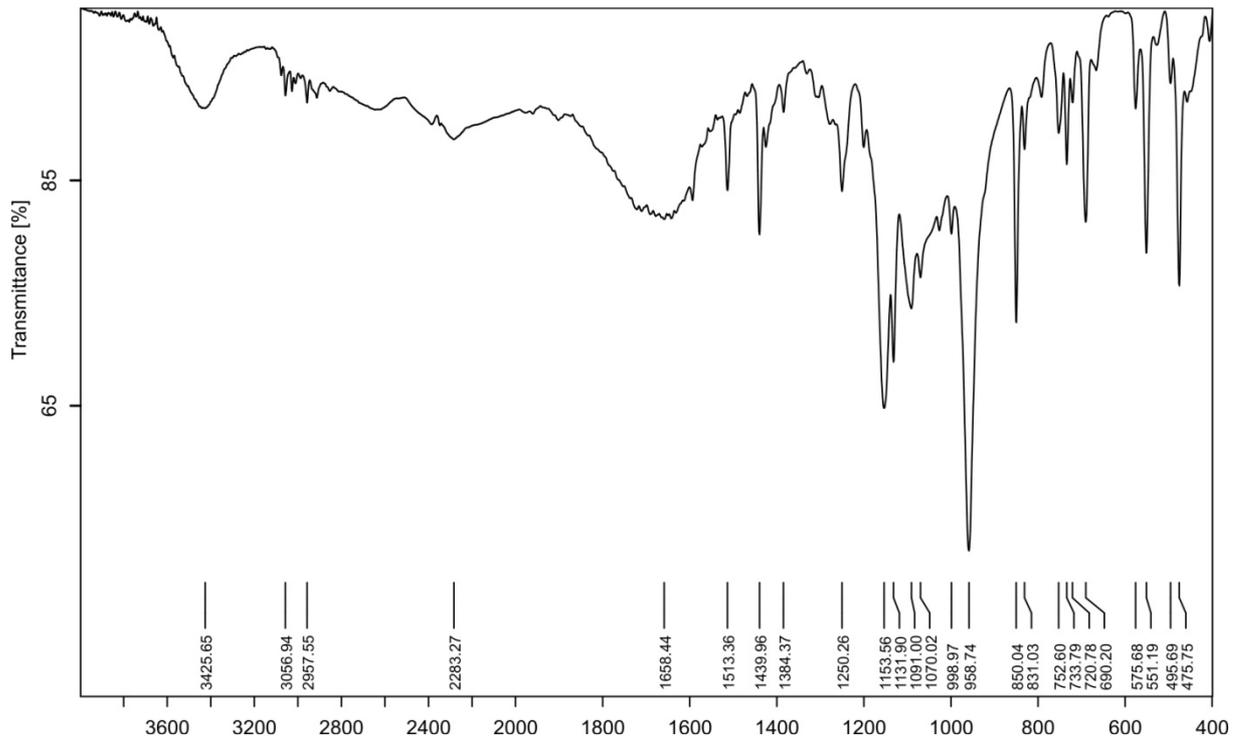


Figura A.1. Espectro de infravermelho para o composto 1.

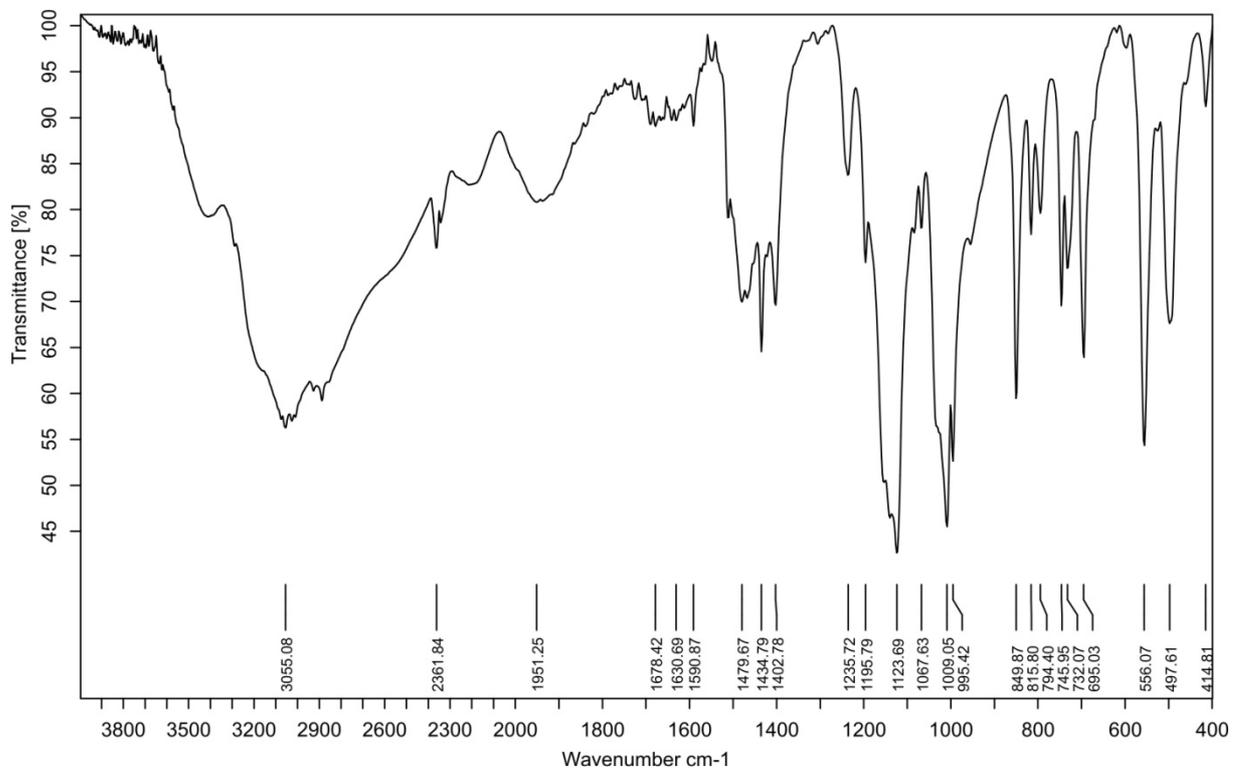


Figura A.2. Espectro de infravermelho para o composto 2.

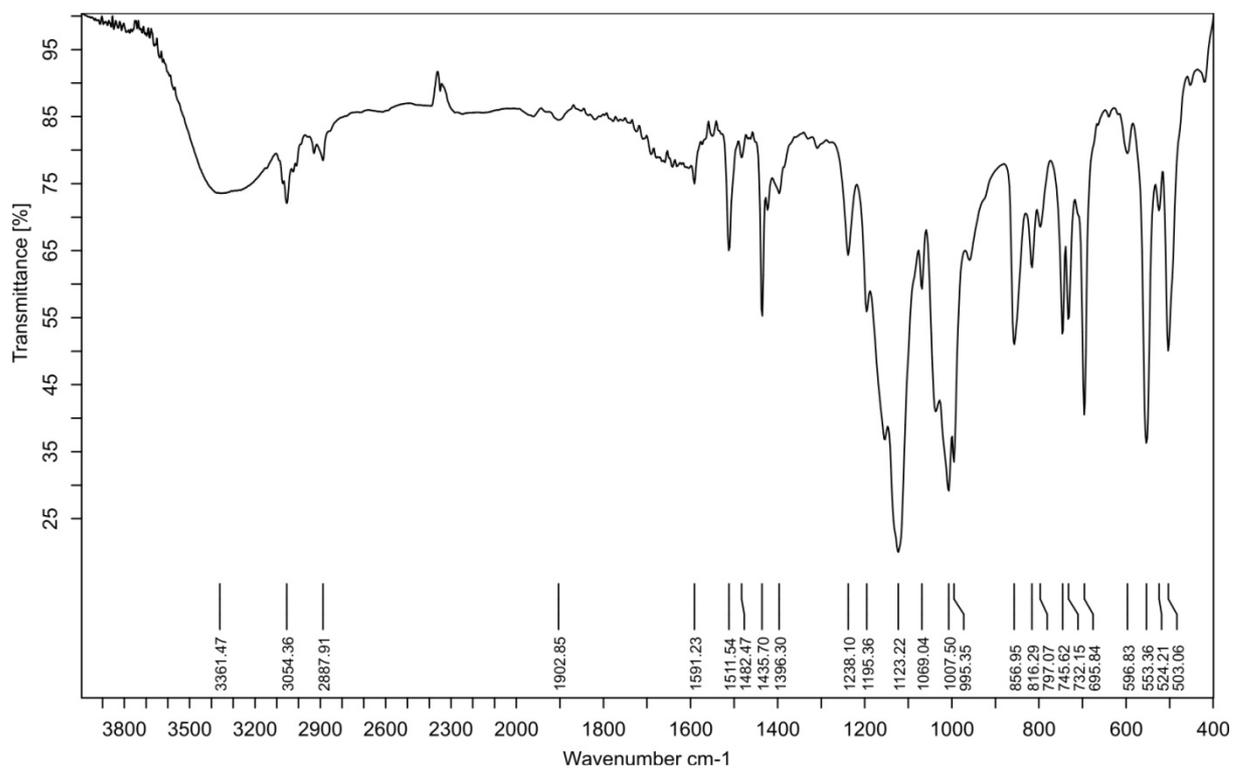


Figura A.3. Espectro de infravermelho para o composto 3.

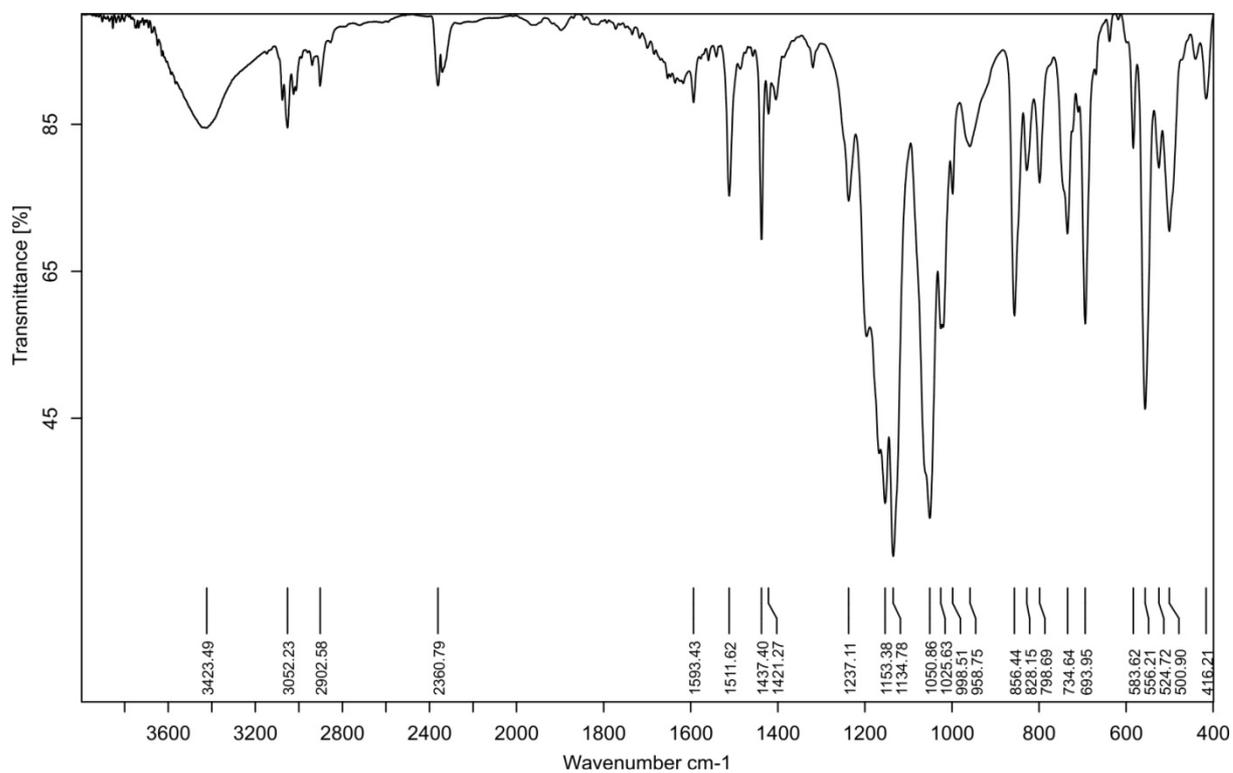


Figura A.4. Espectro de infravermelho para o composto 4

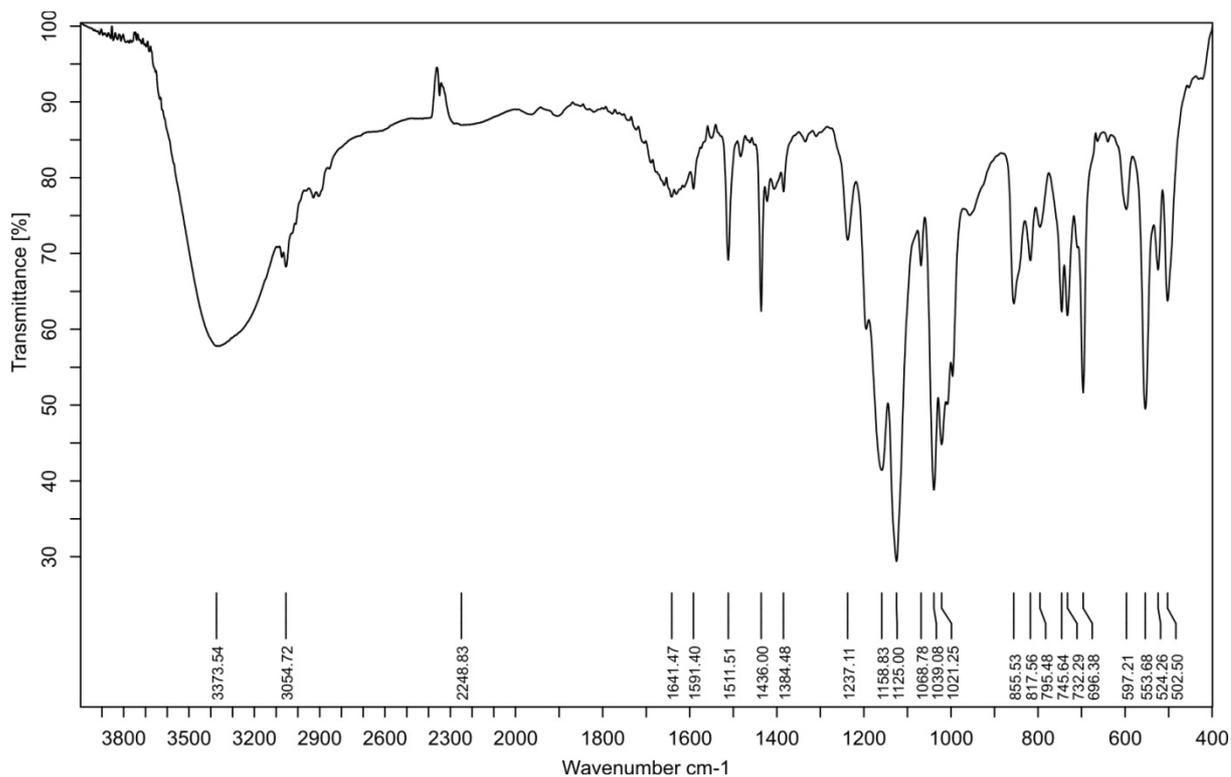


Figura A.5. Espectro de infravermelho para o composto **5**.

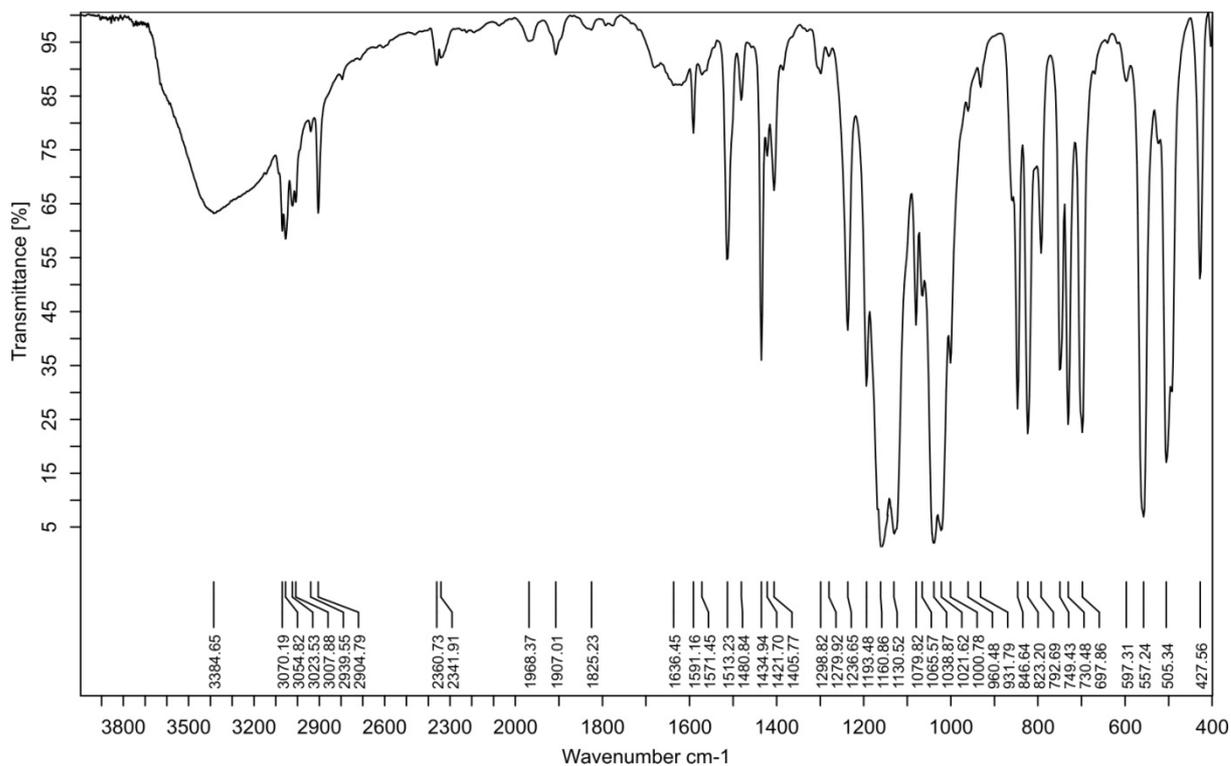


Figura A.6. Espectro de infravermelho para o composto **5D**.

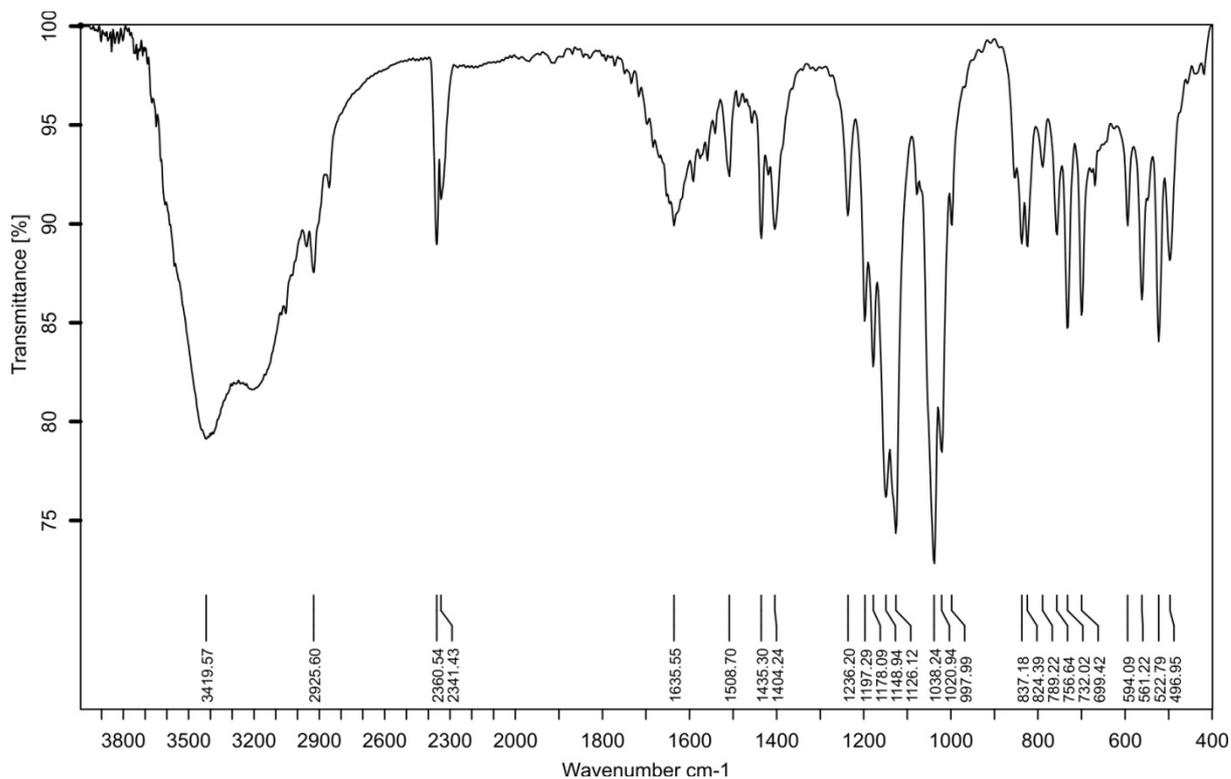


Figura A.7. Espectro de infravermelho para o composto **6**.

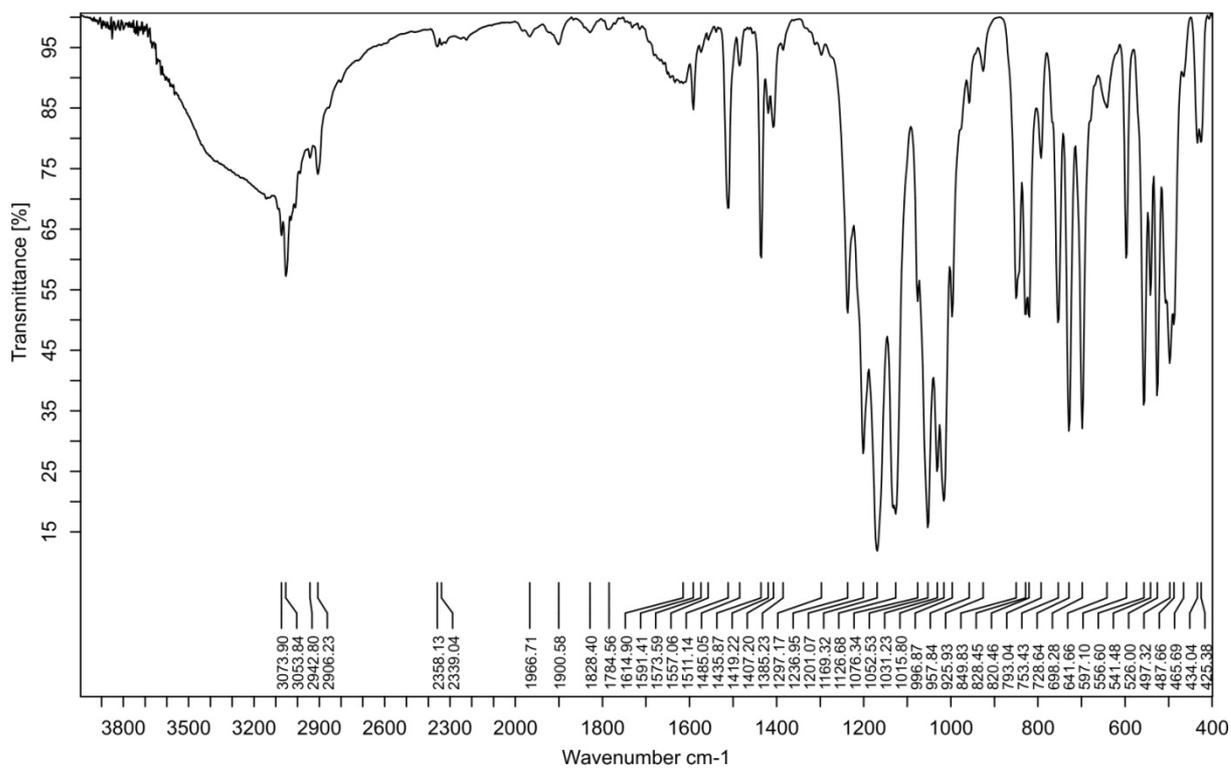


Figura A.8. Espectro de infravermelho para o composto **6D**.

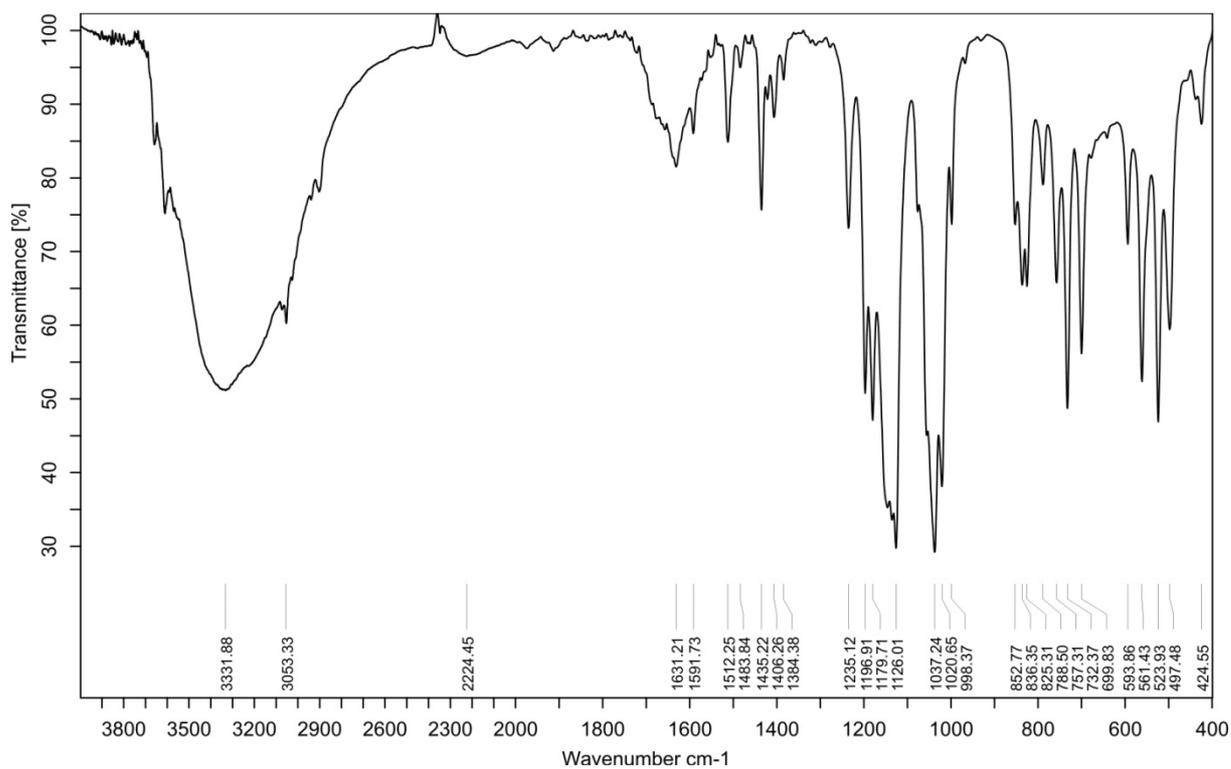


Figura A.9. Espectro de infravermelho para o composto 7.

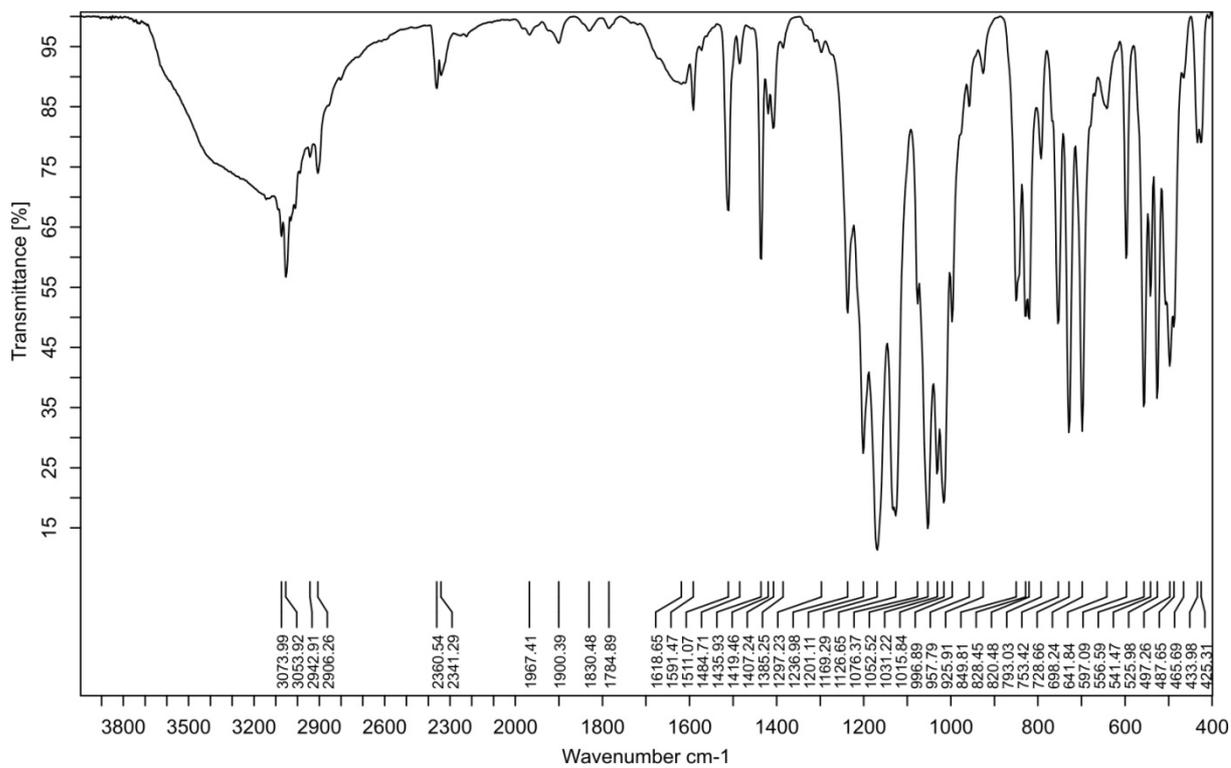


Figura A.10. Espectro de infravermelho para o composto 7D.

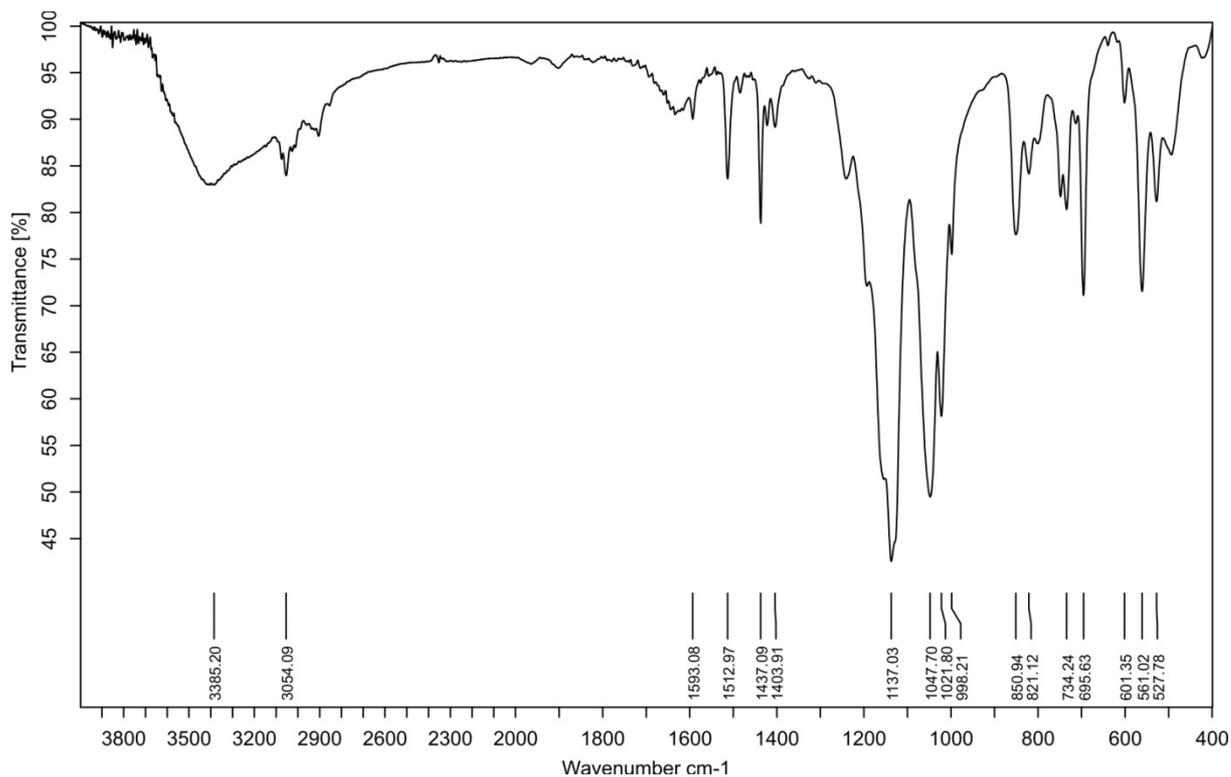


Figura A.11. Espectro de infravermelho para o composto **8**.

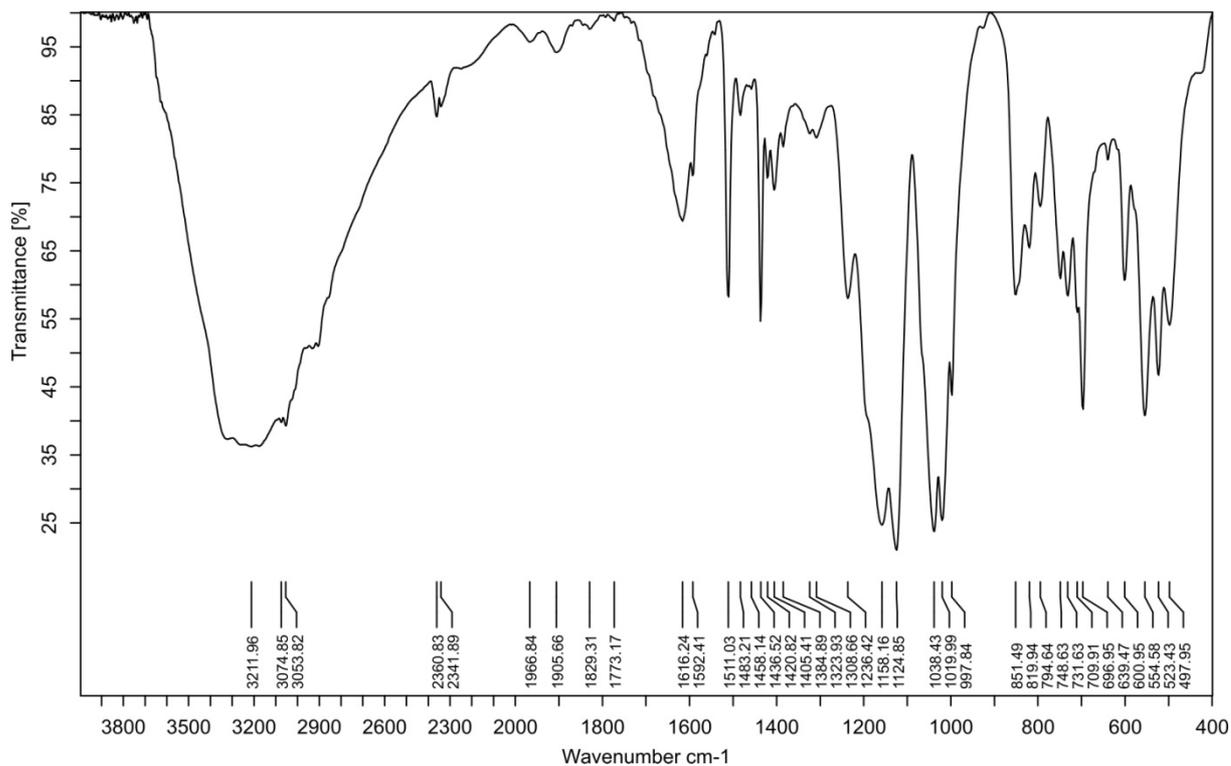


Figura A.12. Espectro de infravermelho para o composto **8A**.

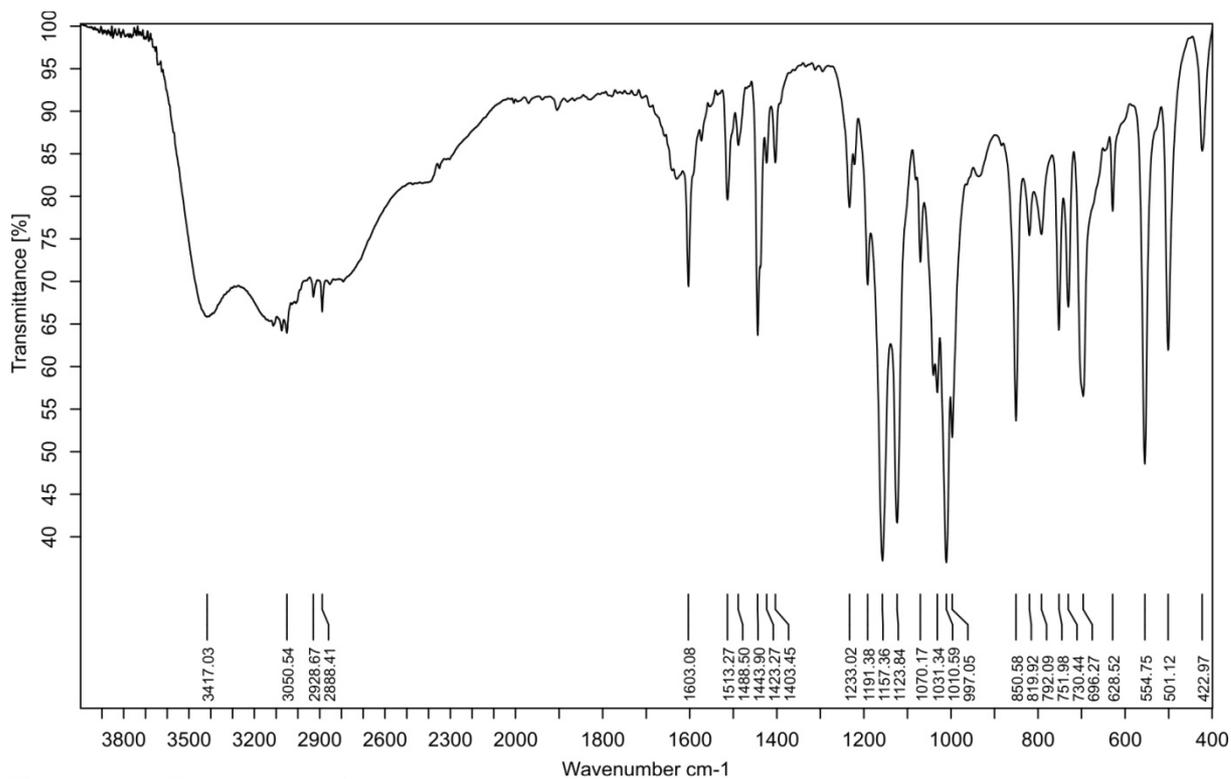


Figura A.13. Espectro de infravermelho para o composto **9**.

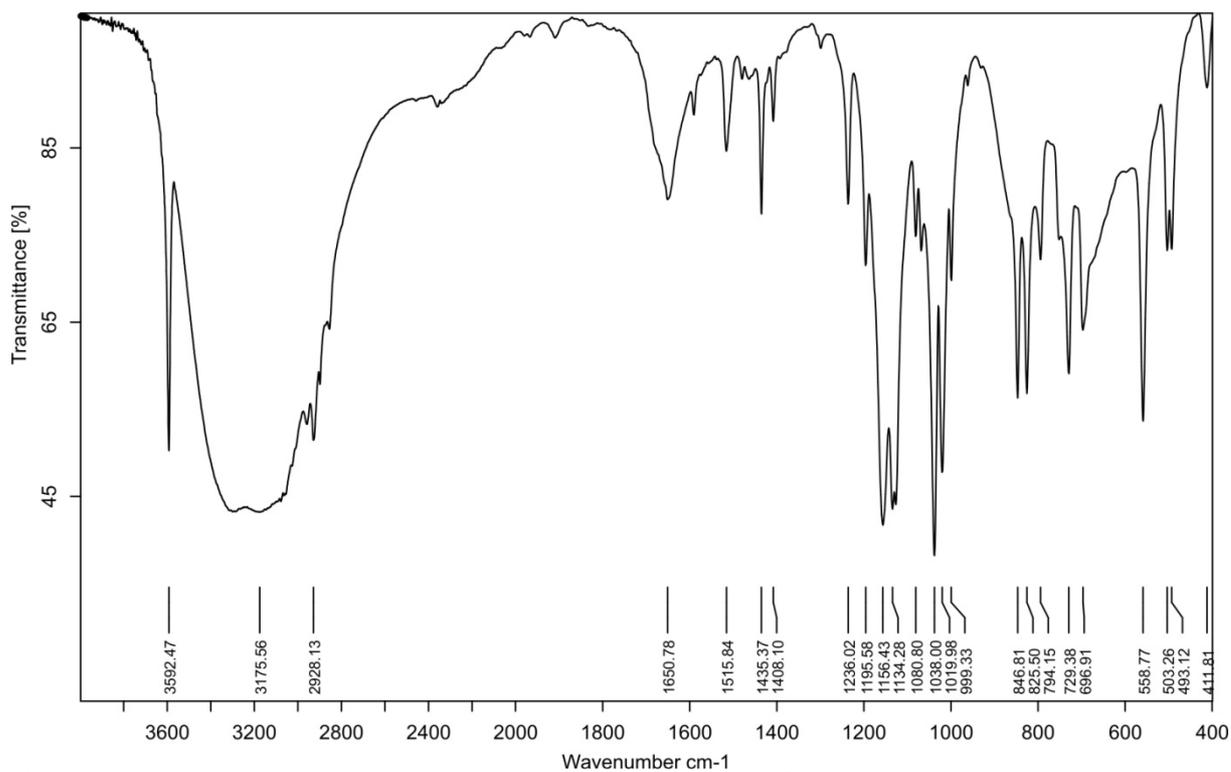


Figura A.14. Espectro de infravermelho para o composto **10·2H₂O**.

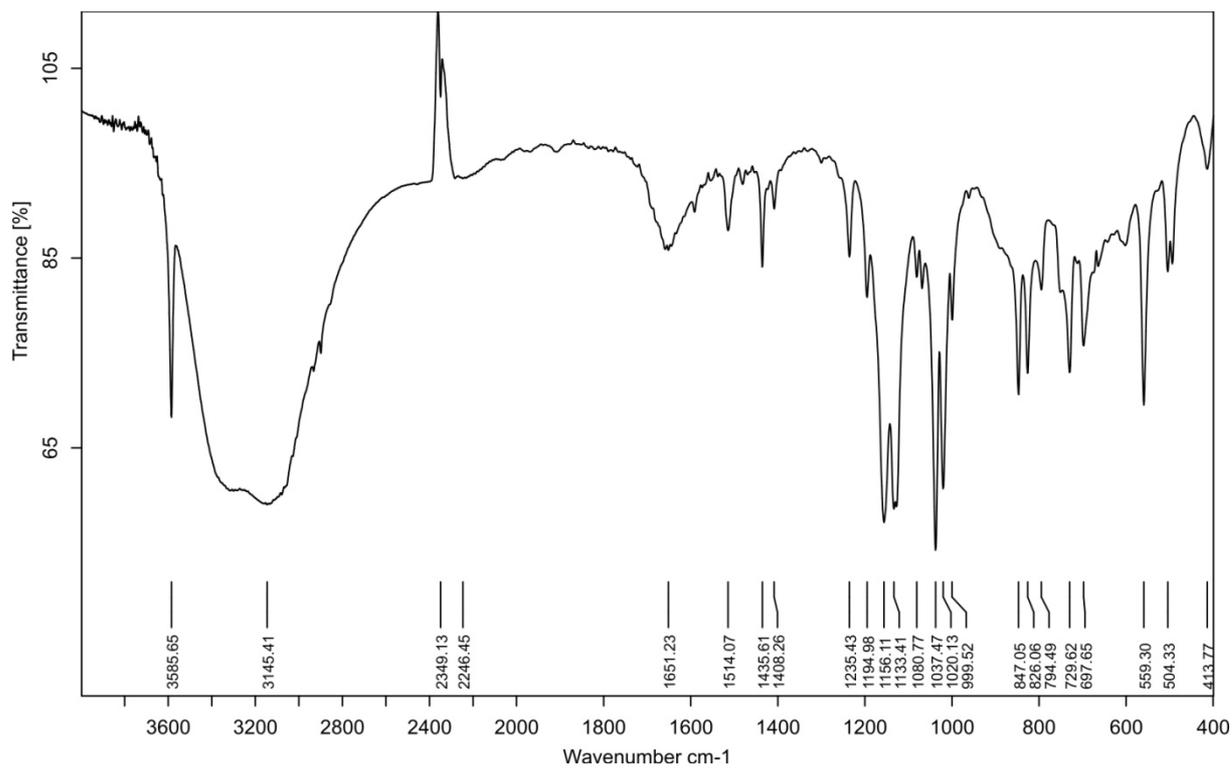


Figura A.15. Espectro de infravermelho para o composto 11.

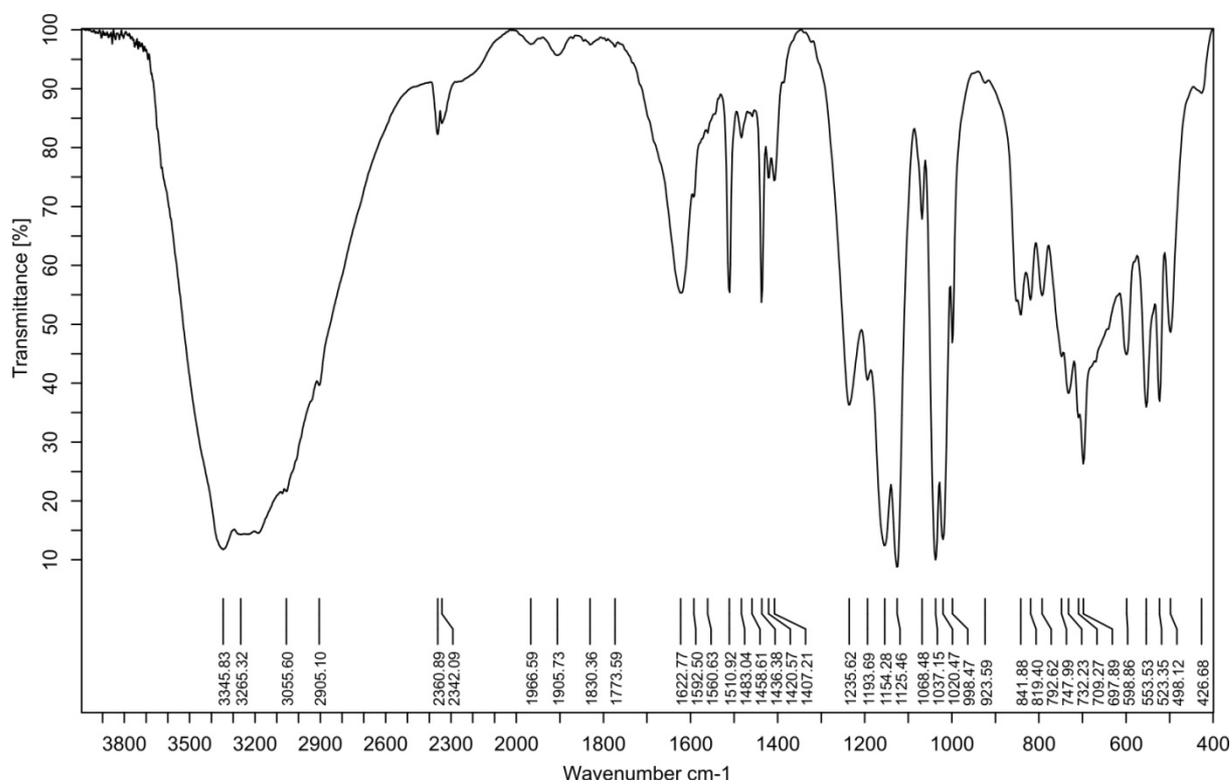


Figura A.16. Espectro de infravermelho para o composto 11A.

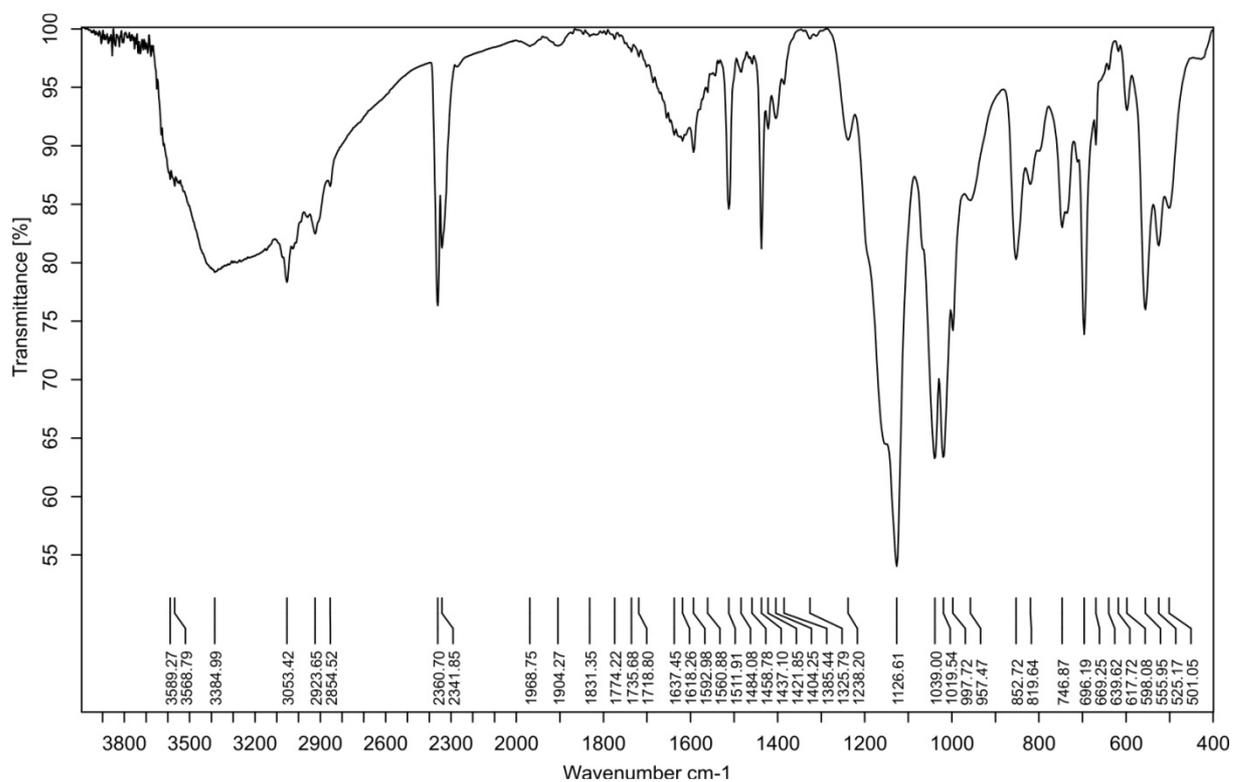


Figura A.17. Espectro de infravermelho para o composto 11D.

ANEXO B. Tabelas de parâmetros de refinamento dos compostos.

Observações:

* O parâmetro de deslocamento isotrópico (U_{eq}) corresponde a um terço do traço do tensor U^{ij} ortogonalizado.

* O fator exponencial de deslocamento termal anisotrópico (U^{ij}) é dado pela expressão: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

* Os desvios padrão estão entre parênteses.

B.1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termal isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto 1.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7056(1)	5882(1)	383(1)	21(1)
O(11)	6953(1)	8418(3)	587(2)	25(1)
C(111)	7942(1)	5255(4)	1376(2)	23(1)
C(1)	6467(1)	4452(4)	1560(2)	23(1)
O(12)	6948(1)	5203(3)	-1445(2)	26(1)
C(2)	5706(1)	4740(4)	770(2)	21(1)
C(3)	5315(1)	6571(4)	1133(2)	25(1)
C(114)	9313(1)	4245(5)	2866(3)	37(1)
C(113)	9026(1)	6268(4)	3173(3)	36(1)
C(116)	8237(1)	3205(4)	1079(3)	33(1)
C(112)	8341(1)	6778(4)	2439(3)	29(1)
C(115)	8922(1)	2703(4)	1829(3)	38(1)
C(4)	4622(1)	6836(4)	374(2)	25(1)

B.2. Parâmetros de deslocamentos termal anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto 1.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	6582	2886	1605	27
H(1B)	6533	5008	2719	27
H(3)	5524	7634	1898	30
H(114)	9772	3913	3357	45
H(113)	9291	7294	3875	43
H(116)	7974	2173	378	39
H(112)	8148	8142	2656	34
H(115)	9116	1334	1635	46

H(4)	4372	8078	629	30
H(11)	6959(16)	8850(50)	1530(40)	77(11)

B.3. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **2.**

	x	y	z	U(eq)
C(111)	7415(4)	2585(2)	2162(2)	42(1)
C(112)	6659(5)	1903(3)	1612(2)	56(1)
C(113)	7908(5)	951(3)	1188(2)	69(1)
C(114)	9977(5)	640(3)	1300(2)	70(1)
C(115)	10770(5)	1298(3)	1837(3)	77(1)
C(116)	9495(4)	2271(3)	2267(2)	64(1)
C(121)	5728(4)	5141(2)	1973(2)	49(1)
C(122)	5339(4)	5077(2)	946(2)	42(1)
C(123)	3433(4)	5086(3)	688(2)	52(1)
C(124)	6907(4)	4979(3)	249(2)	52(1)
C(211)	8417(4)	7896(2)	2506(2)	43(1)
C(212)	6293(4)	8258(2)	2490(2)	54(1)
C(213)	5394(5)	8305(3)	1652(3)	72(1)
C(214)	6552(6)	8011(3)	835(3)	76(1)
C(215)	8651(6)	7658(3)	842(2)	71(1)
C(216)	9578(4)	7601(2)	1673(2)	53(1)
C(221)	9108(4)	9146(3)	4108(2)	60(1)
C(222)	6985(4)	9590(2)	4571(2)	49(1)
C(223)	6437(5)	9128(3)	5450(2)	66(1)
C(224)	5511(5)	10477(3)	4125(2)	66(1)
N(2)	5036(4)	3617(3)	5528(2)	73(1)
O(11)	6520(3)	3979(2)	3654(1)	50(1)
O(12)	3585(3)	3603(2)	2803(1)	56(1)
O(21)	8809(3)	6860(2)	4272(1)	49(1)
O(22)	11945(3)	7351(2)	3361(1)	57(1)
P(1)	5681(1)	3818(1)	2734(1)	42(1)
P(2)	9686(1)	7715(1)	3598(1)	42(1)
N(1)	10295(3)	4349(2)	3940(1)	50(1)

B.4. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto 2.

U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²	
C(111)	42(1)	49(1)	36(1)	0(1)	1(1)	-12(1)
C(112)	51(2)	58(2)	59(2)	-12(1)	-3(1)	-13(1)
C(113)	78(2)	62(2)	71(2)	-21(2)	-4(2)	-19(2)
C(114)	71(2)	52(2)	77(2)	-11(2)	5(2)	2(2)
C(115)	48(2)	81(2)	94(3)	-20(2)	-1(2)	-1(2)
C(116)	48(2)	70(2)	75(2)	-26(2)	-7(2)	-7(2)
C(121)	62(2)	52(2)	35(1)	-7(1)	-6(1)	-16(1)
C(122)	50(2)	40(1)	34(1)	-2(1)	-4(1)	-7(1)
C(123)	51(2)	66(2)	36(1)	-7(1)	4(1)	-9(1)
C(124)	47(2)	66(2)	41(1)	-4(1)	-5(1)	-11(1)
C(211)	43(1)	39(1)	46(1)	2(1)	-6(1)	-12(1)
C(212)	45(2)	52(2)	64(2)	3(1)	-10(1)	-11(1)
C(213)	58(2)	61(2)	98(3)	14(2)	-38(2)	-16(2)
C(214)	97(3)	65(2)	71(2)	3(2)	-43(2)	-21(2)
C(215)	103(3)	60(2)	49(2)	-4(1)	-9(2)	-19(2)
C(216)	53(2)	54(2)	52(2)	-8(1)	-5(1)	-11(1)
C(221)	55(2)	59(2)	69(2)	-24(2)	12(1)	-20(1)
C(222)	56(2)	43(1)	47(2)	-13(1)	6(1)	-13(1)
C(223)	77(2)	62(2)	43(2)	-2(1)	-1(2)	9(2)
C(224)	83(2)	53(2)	46(2)	1(1)	17(2)	1(2)
N(2)	56(2)	112(2)	54(2)	2(2)	-7(1)	-27(2)
O(11)	48(1)	73(1)	31(1)	-6(1)	-2(1)	-17(1)
O(12)	39(1)	80(1)	50(1)	-10(1)	3(1)	-19(1)
O(21)	48(1)	55(1)	42(1)	-5(1)	-2(1)	-13(1)
O(22)	32(1)	85(1)	52(1)	-16(1)	0(1)	-6(1)
P(1)	37(1)	56(1)	31(1)	-6(1)	1(1)	-13(1)
P(2)	34(1)	50(1)	43(1)	-10(1)	-1(1)	-8(1)
N(1)	48(1)	59(1)	42(1)	-11(1)	1(1)	-12(1)

B.5. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **3.**

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	10496(1)	4627(1)	3911(1)	20(1)
Ag(2)	5009(1)	3696(1)	5370(1)	26(1)
C(111)	7585(4)	2691(2)	2310(2)	14(1)
C(112)	9818(5)	2265(2)	2454(2)	20(1)
C(113)	10967(5)	1233(3)	2028(2)	23(1)
C(114)	9920(5)	631(2)	1444(2)	22(1)
C(115)	7705(5)	1056(2)	1286(2)	23(1)
C(116)	6551(5)	2077(2)	1712(2)	19(1)
C(121)	6013(4)	5227(2)	2051(2)	15(1)
C(122)	5454(4)	5105(2)	999(2)	13(1)
C(123)	6985(4)	5243(2)	182(2)	17(1)
C(211)	8601(4)	7718(2)	2674(2)	16(1)
C(212)	9939(5)	7475(2)	1771(2)	20(1)
C(213)	9040(6)	7673(3)	849(2)	26(1)
C(214)	6790(7)	8125(3)	828(3)	31(1)
C(215)	5446(5)	8374(3)	1713(3)	27(1)
C(216)	6341(5)	8175(2)	2639(2)	20(1)
C(221)	9499(4)	8667(2)	4531(2)	19(1)
C(222)	7168(4)	9351(2)	4778(2)	15(1)
C(223)	5787(5)	8975(2)	5566(2)	17(1)
C(224)	6363(5)	10378(2)	4213(2)	17(1)
C(124)	3452(4)	4866(2)	806(2)	18(1)
O(11)	6994(3)	4173(2)	3849(1)	18(1)
O(12)	13615(3)	3755(2)	3094(2)	18(1)
O(21)	8541(3)	6519(2)	4474(2)	17(1)
O(22)	12238(3)	6851(2)	3619(2)	21(1)
P(1)	5937(1)	3967(1)	2914(1)	13(1)
P(2)	9810(1)	7347(1)	3856(1)	14(1)

B.6. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **3**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ag(1)	16(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
Ag(2)	16(1)	40(1)	19(1)	1(1)	-2(1)	-4(1)
C(111)	15(1)	13(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(112)	16(1)	17(1)	26(1)	-2(1)	-4(1)	-3(1)
C(113)	15(1)	20(1)	32(2)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(114)	23(1)	15(1)	26(1)	-3(1)	0(1)	1(1)
C(115)	26(1)	18(1)	25(1)	-4(1)	-5(1)	-3(1)
C(116)	18(1)	18(1)	21(1)	-2(1)	-4(1)	-3(1)
C(121)	19(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)
C(122)	14(1)	12(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(123)	14(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	-2(1)	-5(1)
C(211)	17(1)	14(1)	17(1)	0(1)	-5(1)	-4(1)
C(212)	23(1)	19(1)	19(1)	-1(1)	-3(1)	-7(1)
C(213)	38(2)	24(1)	18(1)	0(1)	-6(1)	-9(1)
C(214)	48(2)	22(1)	27(2)	3(1)	-22(1)	-8(1)
C(215)	26(1)	18(1)	39(2)	3(1)	-19(1)	-4(1)
C(216)	18(1)	16(1)	27(1)	0(1)	-7(1)	-2(1)
C(221)	16(1)	18(1)	23(1)	-6(1)	-3(1)	-4(1)
C(222)	16(1)	13(1)	17(1)	-5(1)	-2(1)	-3(1)
C(223)	20(1)	13(1)	16(1)	0(1)	-2(1)	-2(1)
C(224)	20(1)	15(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	-4(1)
C(124)	14(1)	24(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
O(11)	18(1)	25(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	-7(1)
O(12)	13(1)	19(1)	21(1)	-3(1)	3(1)	-3(1)
O(21)	17(1)	16(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	-2(1)
O(22)	13(1)	29(1)	19(1)	-5(1)	-2(1)	2(1)
P(1)	13(1)	14(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
P(2)	12(1)	14(1)	15(1)	-2(1)	-2(1)	-1(1)

B.7. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto 4.

	x	y	z	U(eq)
Mn(1)	2675(1)	2303(1)	915(1)	24(1)
P(2)	3661(1)	-2939(1)	1586(1)	25(1)
P(3)	1641(1)	7233(1)	653(1)	25(1)
P(1)	3211(1)	4487(1)	-1(1)	27(1)
O(21)	3386(1)	-1148(3)	1085(1)	29(1)
C(221)	3380(1)	-1796(4)	2098(1)	32(1)
C(211)	4548(1)	-2684(4)	1901(1)	30(1)
C(213)	5606(1)	-4361(6)	2501(2)	71(1)
C(212)	4931(1)	-4513(5)	2267(1)	54(1)
C(215)	5538(2)	-582(7)	2002(2)	70(1)
C(214)	5909(2)	-2397(7)	2359(2)	70(1)
C(216)	4854(1)	-700(5)	1773(1)	52(1)
O(31)	2082(1)	5167(3)	1001(1)	34(1)
C(314)	1770(1)	9506(4)	2367(1)	32(1)
C(311)	935(1)	7459(4)	826(1)	32(1)
C(313)	1601(1)	8126(4)	1877(1)	33(1)
C(312)	1088(1)	8864(4)	1368(1)	30(1)
C(317)	742(1)	11009(4)	1379(1)	33(1)
C(315)	1424(1)	11683(4)	2371(1)	29(1)
C(316)	902(1)	12366(4)	1870(1)	32(1)
C(321)	1315(1)	6434(4)	-89(1)	31(1)
C(326)	925(1)	4347(5)	-302(1)	49(1)
C(325)	691(1)	3748(6)	-872(1)	59(1)
C(324)	849(2)	5178(6)	-1230(1)	59(1)
C(322)	1474(2)	7857(5)	-455(1)	53(1)
C(323)	1251(2)	7220(6)	-1018(1)	70(1)
O(11)	2728(1)	3107(3)	150(1)	32(1)
O(12)	3294(1)	7309(3)	141(1)	38(1)
C(122)	4527(1)	4037(4)	170(1)	33(1)
C(121)	4004(1)	3020(4)	338(1)	38(1)
C(123)	4635(1)	2951(5)	-266(1)	44(1)
C(127)	4901(1)	6088(5)	436(1)	44(1)
C(111)	2974(1)	4388(4)	-750(1)	32(1)
C(116)	3220(1)	6096(5)	-1010(1)	52(1)
C(112)	2565(2)	2514(5)	-1067(1)	54(1)

O(32)	1942(1)	9788(3)	726(1)	36(1)
C(114)	2659(2)	4045(7)	-1894(1)	63(1)
C(113)	2402(2)	2360(6)	-1644(1)	69(1)
C(115)	3061(2)	5904(7)	-1582(1)	68(1)
O(22)	3507(1)	-5682(3)	1459(1)	31(1)

B.8. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **4**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mn(1)	27(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	14(1)	-5(1)
P(2)	26(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
P(3)	25(1)	22(1)	31(1)	-4(1)	14(1)	-5(1)
P(1)	34(1)	26(1)	27(1)	1(1)	17(1)	-3(1)
O(21)	36(1)	25(1)	27(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
C(221)	36(1)	31(1)	30(1)	1(1)	16(1)	2(1)
C(211)	28(1)	32(1)	31(1)	-6(1)	12(1)	-2(1)
C(213)	39(2)	66(2)	85(3)	-1(2)	4(2)	11(2)
C(212)	36(1)	43(2)	71(2)	3(2)	11(1)	2(1)
C(215)	49(2)	76(2)	86(3)	-5(2)	30(2)	-25(2)
C(214)	28(1)	82(3)	92(3)	-23(2)	18(2)	-7(2)
C(216)	40(2)	56(2)	56(2)	4(2)	18(1)	-14(1)
O(31)	39(1)	29(1)	35(1)	-2(1)	17(1)	4(1)
C(314)	29(1)	35(1)	30(1)	2(1)	13(1)	2(1)
C(311)	27(1)	35(1)	36(1)	-6(1)	15(1)	-7(1)
C(313)	34(1)	32(1)	40(1)	0(1)	21(1)	2(1)
C(312)	30(1)	31(1)	37(1)	-3(1)	20(1)	-6(1)
C(317)	30(1)	36(1)	32(1)	2(1)	12(1)	2(1)
C(315)	32(1)	29(1)	30(1)	2(1)	17(1)	-2(1)
C(316)	35(1)	28(1)	37(1)	0(1)	18(1)	5(1)
C(321)	30(1)	30(1)	34(1)	-4(1)	14(1)	0(1)
C(326)	54(2)	49(2)	45(2)	-10(1)	21(1)	-16(1)
C(325)	53(2)	65(2)	51(2)	-23(2)	14(2)	-16(2)
C(324)	58(2)	78(2)	37(2)	-12(2)	16(2)	4(2)
C(322)	65(2)	55(2)	40(2)	-4(1)	24(2)	-20(1)
C(323)	91(3)	83(3)	40(2)	-4(2)	31(2)	-23(2)
O(11)	33(1)	37(1)	30(1)	1(1)	18(1)	-7(1)
O(12)	62(1)	26(1)	35(1)	-4(1)	29(1)	-7(1)
C(122)	29(1)	33(1)	38(1)	6(1)	15(1)	-1(1)

C(121)	36(1)	39(1)	43(2)	9(1)	20(1)	-2(1)
C(123)	41(1)	40(2)	58(2)	-14(1)	28(1)	-14(1)
C(127)	41(1)	53(2)	45(2)	-12(1)	24(1)	-8(1)
C(111)	35(1)	36(1)	29(1)	0(1)	17(1)	1(1)
C(116)	71(2)	54(2)	33(2)	0(1)	24(1)	-19(2)
C(112)	62(2)	63(2)	43(2)	-12(1)	26(2)	-21(1)
O(32)	35(1)	26(1)	51(1)	-6(1)	21(1)	-10(1)
C(114)	75(2)	85(2)	27(2)	-1(2)	21(2)	5(2)
C(113)	75(2)	87(3)	38(2)	-21(2)	17(2)	-24(2)
C(115)	93(2)	79(2)	36(2)	8(2)	32(2)	-18(2)
O(22)	32(1)	23(1)	35(1)	-4(1)	10(1)	-4(1)

B.9. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **5**.

	x	y	z	U(eq)
Ba(1)	7753(1)	8677(1)	5680(1)	13(1)
C(111)	4375(3)	5372(2)	6715(1)	18(1)
C(112)	4703(3)	5158(2)	5837(1)	20(1)
C(113)	3139(3)	4761(2)	5413(1)	25(1)
C(114)	6581(3)	5395(2)	5413(1)	25(1)
C(121)	3127(3)	6916(2)	7859(1)	11(1)
C(122)	5137(3)	6763(2)	8264(1)	15(1)
C(123)	5283(3)	6809(2)	9103(1)	18(1)
C(124)	3419(3)	7017(2)	9555(1)	18(1)
C(125)	1416(3)	7185(2)	9161(1)	17(1)
C(126)	1264(3)	7127(2)	8317(1)	14(1)
C(211)	7460(3)	10052(2)	1516(1)	14(1)
C(212)	6180(3)	10015(2)	735(1)	12(1)
C(213)	3968(3)	10425(2)	663(1)	14(1)
C(214)	7183(3)	9584(2)	61(1)	14(1)
C(221)	8517(3)	7555(2)	1965(1)	12(1)
C(222)	10736(3)	7117(2)	1982(1)	16(1)
C(223)	11478(3)	6165(2)	1619(1)	18(1)
C(224)	10053(3)	5631(2)	1230(1)	18(1)
C(225)	7853(3)	6047(2)	1216(1)	16(1)
C(226)	7101(3)	7005(2)	1573(1)	14(1)
O(1)	10668(2)	7732(2)	4517(1)	24(1)
O(2)	4533(2)	8895(1)	4389(1)	18(1)

O(3)	8433(2)	10294(2)	4229(1)	15(1)
O(4)	7875(3)	9398(1)	7211(1)	19(1)
O(11)	4340(2)	7708(1)	6282(1)	17(1)
O(12)	669(2)	6977(1)	6472(1)	16(1)
O(21)	5279(2)	8775(1)	2720(1)	16(1)
O(22)	9201(2)	9002(1)	3017(1)	16(1)
P(1)	2996(1)	6839(1)	6756(1)	14(1)
P(2)	7522(1)	8843(1)	2388(1)	13(1)

B.10. Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **5**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ba(1)	11(1)	19(1)	9(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
C(111)	24(1)	19(1)	11(1)	-5(1)	1(1)	3(1)
C(112)	23(1)	21(1)	13(1)	-4(1)	1(1)	0(1)
C(113)	22(1)	32(2)	24(1)	-11(1)	6(1)	-10(1)
C(114)	23(1)	32(2)	25(1)	-13(1)	-1(1)	-8(1)
C(121)	16(1)	9(1)	8(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(122)	13(1)	17(1)	15(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(123)	15(1)	23(1)	16(1)	-3(1)	-6(1)	-2(1)
C(124)	27(1)	19(1)	9(1)	-2(1)	-2(1)	-4(1)
C(125)	17(1)	20(1)	13(1)	-2(1)	5(1)	-4(1)
C(126)	13(1)	14(1)	14(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(211)	15(1)	16(1)	13(1)	-4(1)	-1(1)	-3(1)
C(212)	19(1)	9(1)	8(1)	1(1)	-1(1)	-5(1)
C(213)	19(1)	15(1)	9(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
C(214)	14(1)	13(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
C(221)	14(1)	16(1)	5(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(222)	15(1)	21(1)	12(1)	0(1)	-2(1)	-5(1)
C(223)	12(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(224)	22(1)	13(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(225)	18(1)	16(1)	15(1)	-2(1)	-2(1)	-6(1)
C(226)	12(1)	17(1)	12(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
O(1)	24(1)	30(1)	16(1)	-5(1)	-1(1)	0(1)
O(2)	18(1)	26(1)	11(1)	-4(1)	0(1)	-6(1)
O(3)	16(1)	19(1)	11(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
O(4)	13(1)	26(1)	17(1)	-4(1)	0(1)	0(1)
O(11)	15(1)	20(1)	13(1)	1(1)	1(1)	-5(1)

O(12)	13(1)	22(1)	12(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
O(21)	12(1)	24(1)	12(1)	-5(1)	3(1)	-2(1)
O(22)	15(1)	25(1)	11(1)	-6(1)	-3(1)	-3(1)
P(1)	15(1)	17(1)	9(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
P(2)	13(1)	18(1)	9(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)

B.11. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **6**.

	x	y	z	U(eq)
Sr(1)	3726(1)	4791(1)	1702(1)	12(1)
Sr(2)	1645(1)	4720(1)	4573(1)	13(1)
P(3)	6115(1)	3536(1)	2461(1)	13(1)
P(4)	689(1)	5752(1)	2828(1)	12(1)
P(1)	2020(1)	2437(1)	3641(1)	16(1)
P(2)	4617(1)	7421(1)	1720(1)	15(1)
O(41)	1896(1)	5490(1)	2580(1)	15(1)
O(8)	3709(2)	4900(1)	3414(1)	14(1)
O(12)	2858(2)	3036(2)	2658(1)	20(1)
O(22)	4172(2)	7011(2)	2852(1)	19(1)
O(21)	4610(2)	6637(2)	1185(1)	20(1)
C(213)	2455(2)	9205(2)	2750(2)	19(1)
C(211)	3823(2)	8581(2)	1333(2)	20(1)
C(212)	3504(2)	9292(2)	2003(2)	16(1)
C(221)	6026(2)	7851(2)	1295(2)	17(1)
C(226)	6559(2)	8465(2)	308(2)	20(1)
C(225)	7659(2)	8741(2)	-42(2)	23(1)
C(222)	6624(2)	7511(2)	1922(2)	21(1)
C(224)	8241(2)	8395(2)	590(2)	25(1)
O(32)	5434(2)	3623(1)	3507(1)	16(1)
O(31)	5577(2)	3981(2)	1701(1)	16(1)
C(311)	7418(2)	4228(2)	2022(2)	16(1)
C(313)	8999(2)	3793(2)	582(2)	16(1)
C(314)	7831(2)	5245(2)	205(2)	19(1)
C(312)	8099(2)	4424(2)	921(2)	14(1)
C(321)	6406(2)	2141(2)	2587(2)	15(1)
C(322)	6169(2)	1419(2)	3537(2)	19(1)
C(323)	6347(2)	335(2)	3660(2)	24(1)
C(326)	6840(2)	1752(2)	1753(2)	21(1)

O(42)	45(1)	5417(1)	3949(1)	16(1)
C(411)	83(2)	5102(2)	2254(2)	15(1)
C(413)	1576(2)	4601(2)	813(2)	17(1)
C(414)	399(2)	6047(2)	434(2)	16(1)
C(412)	694(2)	5252(2)	1148(2)	14(1)
C(421)	508(2)	7163(2)	2343(2)	14(1)
C(426)	-241(2)	7722(2)	2960(2)	18(1)
C(422)	1075(2)	7699(2)	1338(2)	18(1)
C(423)	863(3)	8765(2)	951(2)	24(1)
O(11)	1605(2)	2956(2)	4468(2)	24(1)
C(116)	1000(2)	1978(2)	2505(2)	18(1)
C(111)	848(2)	2134(2)	3420(2)	16(1)
C(214)	2169(2)	9800(2)	3421(2)	18(1)
C(217)	4253(2)	10005(2)	1935(2)	19(1)
C(216)	3966(2)	10598(2)	2606(2)	20(1)
C(215)	2918(2)	10493(2)	3373(2)	17(1)
C(425)	-439(2)	8798(2)	2575(2)	23(1)
C(424)	100(3)	9311(2)	1566(2)	25(1)
C(324)	6768(2)	-37(2)	2836(2)	27(1)
C(325)	7020(2)	668(2)	1882(2)	27(1)
C(115)	117(2)	1725(2)	2336(2)	22(1)
C(112)	-205(2)	2037(2)	4150(2)	26(1)
C(114)	-937(3)	1619(2)	3070(2)	27(1)
C(113)	-1093(3)	1783(3)	3977(2)	32(1)
C(218)	2591(2)	11142(2)	4092(2)	20(1)
C(223)	7733(2)	7777(2)	1566(2)	24(1)
O(1)	2482(2)	3961(2)	5920(2)	29(1)
O(2)	3986(3)	3446(2)	697(2)	51(1)
O(3)	2236(2)	6529(2)	4473(2)	54(1)
O(4)	3438(2)	6229(2)	201(2)	50(1)
O(5)	3880(2)	2393(2)	5320(2)	33(1)
O(6)	4342(2)	8158(2)	4043(2)	41(1)
O(7)	6014(3)	4468(2)	4614(2)	48(1)
O(9)	5144(6)	4202(5)	192(5)	11(1)

B.12. Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **6**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Sr(1)	8(1)	16(1)	11(1)	-4(1)	-2(1)	-1(1)
Sr(2)	9(1)	16(1)	12(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
P(3)	10(1)	14(1)	15(1)	-4(1)	-5(1)	1(1)
P(4)	9(1)	15(1)	11(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
P(1)	17(1)	15(1)	19(1)	-8(1)	-6(1)	0(1)
P(2)	16(1)	14(1)	16(1)	-6(1)	-4(1)	-1(1)
O(41)	9(1)	20(1)	15(1)	-5(1)	-4(1)	3(1)
O(8)	12(1)	12(1)	15(1)	-4(1)	-4(1)	0(1)
O(12)	17(1)	17(1)	25(1)	-9(1)	-4(1)	-3(1)
O(22)	19(1)	17(1)	18(1)	-6(1)	-3(1)	-3(1)
O(21)	25(1)	16(1)	20(1)	-9(1)	-6(1)	-2(1)
C(213)	15(1)	16(1)	26(1)	-6(1)	-9(1)	-1(1)
C(211)	17(1)	21(1)	24(1)	-10(1)	-9(1)	1(1)
C(212)	17(1)	14(1)	19(1)	-5(1)	-9(1)	3(1)
C(221)	17(1)	14(1)	19(1)	-7(1)	-6(1)	3(1)
C(226)	18(1)	23(1)	19(1)	-6(1)	-6(1)	2(1)
C(225)	18(1)	23(2)	23(1)	-6(1)	-3(1)	0(1)
C(222)	22(2)	21(1)	18(1)	-7(1)	-7(1)	4(1)
C(224)	17(1)	26(2)	33(2)	-12(1)	-9(1)	0(1)
O(32)	14(1)	18(1)	16(1)	-7(1)	-4(1)	2(1)
O(31)	12(1)	20(1)	17(1)	-5(1)	-6(1)	2(1)
C(311)	14(1)	19(1)	17(1)	-5(1)	-7(1)	-2(1)
C(313)	14(1)	16(1)	21(1)	-5(1)	-9(1)	0(1)
C(314)	17(1)	18(1)	18(1)	-5(1)	-6(1)	4(1)
C(312)	14(1)	14(1)	16(1)	-5(1)	-6(1)	-2(1)
C(321)	8(1)	15(1)	20(1)	-5(1)	-5(1)	0(1)
C(322)	13(1)	20(1)	21(1)	-6(1)	-6(1)	3(1)
C(323)	21(2)	18(1)	28(2)	-1(1)	-10(1)	1(1)
C(326)	18(1)	21(1)	22(1)	-7(1)	-2(1)	-4(1)
O(42)	12(1)	19(1)	13(1)	-3(1)	-2(1)	3(1)
C(411)	12(1)	16(1)	16(1)	-3(1)	-4(1)	-1(1)
C(413)	15(1)	16(1)	20(1)	-4(1)	-7(1)	2(1)
C(414)	13(1)	17(1)	20(1)	-5(1)	-7(1)	1(1)
C(412)	12(1)	14(1)	17(1)	-6(1)	-5(1)	-3(1)
C(421)	11(1)	16(1)	16(1)	-4(1)	-5(1)	0(1)

C(426)	14(1)	18(1)	19(1)	-5(1)	-3(1)	-1(1)
C(422)	16(1)	20(1)	16(1)	-5(1)	-3(1)	-4(1)
C(423)	29(2)	18(1)	19(1)	1(1)	-6(1)	-8(1)
O(11)	30(1)	21(1)	25(1)	-14(1)	-8(1)	1(1)
C(116)	17(1)	15(1)	21(1)	-4(1)	-7(1)	2(1)
C(111)	14(1)	13(1)	20(1)	-5(1)	-5(1)	1(1)
C(214)	15(1)	16(1)	19(1)	-2(1)	-4(1)	-1(1)
C(217)	13(1)	19(1)	24(1)	-7(1)	-6(1)	1(1)
C(216)	15(1)	17(1)	31(1)	-7(1)	-11(1)	1(1)
C(215)	18(1)	14(1)	22(1)	-6(1)	-11(1)	4(1)
C(425)	18(1)	20(1)	33(2)	-11(1)	-7(1)	2(1)
C(424)	29(2)	14(1)	33(2)	-4(1)	-15(1)	-2(1)
C(324)	17(1)	17(1)	41(2)	-7(1)	-6(1)	0(1)
C(325)	20(2)	24(2)	32(2)	-16(1)	0(1)	0(1)
C(115)	24(2)	18(1)	28(1)	-7(1)	-14(1)	4(1)
C(112)	18(1)	34(2)	23(1)	-10(1)	-4(1)	1(1)
C(114)	21(2)	26(2)	37(2)	-7(1)	-16(1)	-1(1)
C(113)	14(1)	43(2)	34(2)	-9(2)	-3(1)	-2(1)
C(218)	24(2)	18(1)	23(1)	-8(1)	-13(1)	4(1)
C(223)	23(2)	25(2)	31(2)	-13(1)	-14(1)	5(1)
O(1)	25(1)	37(1)	28(1)	-8(1)	-15(1)	5(1)
O(2)	60(2)	55(2)	39(2)	-17(1)	-15(1)	0(2)
O(3)	45(2)	31(1)	54(2)	-29(1)	34(1)	-19(1)
O(4)	51(2)	63(2)	38(1)	-12(1)	-17(1)	-8(1)
O(5)	36(1)	31(1)	22(1)	1(1)	-6(1)	-6(1)
O(6)	61(2)	33(1)	40(1)	-14(1)	-31(1)	11(1)
O(7)	69(2)	44(2)	58(2)	-21(1)	-47(2)	-1(1)
O(9)	13(4)	11(3)	6(3)	-2(2)	1(3)	0(3)

B.13. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **7**.

	x	y	z	U(eq)
Ca(2)	6571(1)	4715(1)	4586(1)	12(1)
Ca(1)	8676(1)	4762(1)	1785(1)	14(1)
P(3)	11015(1)	3579(1)	2473(1)	13(1)
P(1)	7037(1)	2494(1)	3621(1)	16(1)
P(4)	5687(1)	5736(1)	2834(1)	14(1)
P(2)	9529(1)	7321(1)	1754(1)	19(1)
O(42)	5064(1)	5402(1)	3983(1)	17(1)
O(41)	6909(1)	5461(1)	2552(1)	18(1)
O(12)	7904(1)	3076(1)	2621(1)	20(1)
O(11)	6601(1)	3046(1)	4456(1)	21(1)
C(111)	5868(2)	2173(2)	3388(2)	16(1)
C(116)	6030(2)	1989(2)	2464(2)	17(1)
C(115)	5138(2)	1730(2)	2288(2)	21(1)
C(112)	4793(2)	2074(2)	4134(2)	24(1)
C(114)	4075(2)	1638(2)	3035(2)	24(1)
C(113)	3898(2)	1815(2)	3958(2)	26(1)
C(122)	7895(2)	509(2)	3376(2)	15(1)
C(124)	8931(2)	586(2)	2585(2)	16(1)
C(121)	7594(2)	1205(2)	4092(2)	20(1)
C(125)	9200(2)	-53(2)	1922(2)	17(1)
C(123)	7112(2)	-200(2)	3469(2)	16(1)
C(423)	5817(2)	8751(2)	970(2)	25(1)
C(421)	5490(2)	7154(2)	2364(2)	15(1)
C(426)	4710(2)	7711(2)	3007(2)	21(1)
C(422)	6059(2)	7689(2)	1342(2)	19(1)
C(425)	4490(2)	8775(2)	2629(2)	25(1)
C(424)	5026(2)	9288(2)	1610(2)	27(1)
O(21)	9514(2)	6498(1)	1229(1)	27(1)
O(22)	9080(2)	6946(1)	2907(1)	22(1)
C(221)	10955(2)	7765(2)	1315(2)	19(1)
C(223)	12670(2)	7710(2)	1586(2)	27(1)
C(224)	13178(2)	8364(2)	611(2)	25(1)
C(222)	11559(2)	7419(2)	1941(2)	24(1)
C(211)	8727(2)	8469(2)	1364(2)	20(1)
C(213)	7382(2)	9166(2)	2804(2)	16(1)

C(212)	8428(2)	9224(2)	2025(2)	16(1)
O(8)	8557(2)	4857(2)	3458(1)	15(1)
O(3)	7074(2)	6443(2)	4504(2)	42(1)
O(1)	7393(2)	4058(2)	5859(2)	25(1)
O(31)	10483(1)	4062(1)	1706(1)	16(1)
O(32)	10313(1)	3624(1)	3557(1)	15(1)
C(321)	11328(2)	2186(2)	2526(2)	19(1)
C(322)	11160(2)	1446(2)	3467(2)	25(1)
C(323)	11368(2)	367(2)	3538(3)	36(1)
C(326)	11715(2)	1827(2)	1656(2)	31(1)
C(324)	11742(2)	24(2)	2674(3)	44(1)
C(325)	11923(2)	738(2)	1742(3)	42(1)
C(311)	12333(2)	4252(2)	2087(2)	15(1)
C(313)	12860(2)	5310(2)	256(2)	17(1)
C(312)	13067(2)	4454(2)	974(2)	13(1)
C(225)	12586(2)	8718(2)	-17(2)	23(1)
C(226)	11484(2)	8412(2)	325(2)	19(1)
O(4)	8393(3)	6076(3)	284(3)	16(1)
O(2)	9018(3)	3571(3)	679(3)	18(1)
O(9)	9262(3)	4671(3)	174(3)	22(2)
O(7)	9323(2)	8171(2)	4061(2)	30(1)
O(5)	8803(2)	2381(2)	5415(2)	26(1)
O(6)	1010(3)	4416(2)	4678(2)	48(1)
C(315)	14586(2)	3946(2)	-406(2)	16(1)
C(314)	13952(2)	3781(2)	628(2)	15(1)
C(411)	5047(2)	5091(2)	2257(2)	15(1)
C(316)	13467(2)	5458(2)	-777(2)	17(1)
C(317)	14336(2)	4771(2)	-1132(2)	14(1)

B.14. Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **7**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ca(2)	11(1)	12(1)	14(1)	-4(1)	-3(1)	0(1)
Ca(1)	12(1)	12(1)	15(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
P(3)	11(1)	13(1)	14(1)	-5(1)	-4(1)	0(1)
P(1)	15(1)	14(1)	20(1)	-9(1)	-4(1)	0(1)
P(4)	11(1)	18(1)	11(1)	-5(1)	-3(1)	4(1)
P(2)	19(1)	12(1)	21(1)	-7(1)	2(1)	-2(1)
O(42)	18(1)	20(1)	10(1)	-4(1)	-4(1)	6(1)
O(41)	12(1)	24(1)	20(1)	-11(1)	-7(1)	6(1)
O(12)	17(1)	16(1)	24(1)	-10(1)	-2(1)	-2(1)
O(11)	24(1)	19(1)	23(1)	-14(1)	-6(1)	2(1)
C(111)	16(1)	10(1)	22(1)	-5(1)	-4(1)	0(1)
C(116)	15(1)	13(1)	19(1)	-3(1)	-4(1)	1(1)
C(115)	24(1)	18(1)	25(2)	-7(1)	-13(1)	2(1)
C(112)	20(1)	29(1)	22(2)	-13(1)	-3(1)	0(1)
C(114)	17(1)	20(1)	35(2)	-6(1)	-12(1)	0(1)
C(113)	14(1)	31(2)	31(2)	-12(1)	-1(1)	-1(1)
C(122)	17(1)	12(1)	18(1)	-5(1)	-9(1)	4(1)
C(124)	15(1)	12(1)	24(1)	-6(1)	-9(1)	0(1)
C(121)	20(1)	20(1)	21(1)	-10(1)	-7(1)	-1(1)
C(125)	14(1)	16(1)	19(1)	-6(1)	-4(1)	0(1)
C(123)	14(1)	15(1)	18(1)	-5(1)	-4(1)	1(1)
C(423)	30(2)	25(1)	17(1)	1(1)	-8(1)	-13(1)
C(421)	12(1)	18(1)	15(1)	-3(1)	-7(1)	-1(1)
C(426)	17(1)	21(1)	19(1)	-3(1)	-4(1)	0(1)
C(422)	17(1)	25(1)	16(1)	-6(1)	-5(1)	-7(1)
C(425)	21(1)	20(1)	31(2)	-7(1)	-7(1)	3(1)
C(424)	31(2)	16(1)	33(2)	1(1)	-16(1)	-5(1)
O(21)	28(1)	17(1)	26(1)	-13(1)	6(1)	-7(1)
O(22)	24(1)	13(1)	20(1)	-6(1)	1(1)	-3(1)
C(221)	18(1)	11(1)	23(1)	-7(1)	-3(1)	2(1)
C(223)	25(2)	31(2)	28(2)	-15(1)	-13(1)	13(1)
C(224)	16(1)	28(1)	28(2)	-12(1)	-4(1)	0(1)
C(222)	26(2)	17(1)	20(1)	-6(1)	-1(1)	7(1)
C(211)	16(1)	21(1)	24(2)	-12(1)	-4(1)	-2(1)
C(213)	16(1)	12(1)	22(1)	-4(1)	-9(1)	-1(1)

C(212)	16(1)	13(1)	20(1)	-6(1)	-9(1)	3(1)
O(8)	14(1)	13(1)	16(1)	-4(1)	-5(1)	0(1)
O(3)	33(1)	21(1)	50(2)	-19(1)	18(1)	-11(1)
O(1)	23(1)	32(1)	26(1)	-11(1)	-13(1)	4(1)
O(31)	14(1)	20(1)	13(1)	-5(1)	-6(1)	2(1)
O(32)	14(1)	16(1)	13(1)	-6(1)	-3(1)	2(1)
C(321)	10(1)	16(1)	28(2)	-9(1)	-3(1)	0(1)
C(322)	20(1)	18(1)	37(2)	-4(1)	-13(1)	0(1)
C(323)	25(2)	17(1)	65(2)	-3(1)	-20(2)	2(1)
C(326)	21(2)	28(2)	35(2)	-17(1)	6(1)	-9(1)
C(324)	17(2)	19(1)	84(3)	-19(2)	-4(2)	0(1)
C(325)	22(2)	36(2)	57(2)	-33(2)	12(2)	-6(1)
C(311)	15(1)	15(1)	15(1)	-4(1)	-7(1)	-1(1)
C(313)	16(1)	15(1)	19(1)	-6(1)	-7(1)	3(1)
C(312)	13(1)	13(1)	15(1)	-3(1)	-6(1)	-4(1)
C(225)	20(1)	20(1)	22(2)	-5(1)	0(1)	-3(1)
C(226)	18(1)	17(1)	20(1)	-6(1)	-6(1)	3(1)
O(4)	14(2)	22(2)	14(2)	-8(1)	-3(1)	0(1)
O(2)	22(2)	20(2)	14(2)	-10(2)	-8(2)	5(1)
O(9)	24(3)	21(3)	21(3)	-9(2)	-8(2)	4(2)
O(7)	38(1)	26(1)	30(1)	-6(1)	-20(1)	5(1)
O(5)	25(1)	23(1)	23(1)	0(1)	-6(1)	-2(1)
O(6)	79(2)	35(1)	57(2)	-14(1)	-49(2)	-9(1)
C(315)	14(1)	17(1)	18(1)	-7(1)	-7(1)	2(1)
C(314)	15(1)	16(1)	16(1)	-3(1)	-9(1)	1(1)
C(411)	12(1)	17(1)	15(1)	-2(1)	-5(1)	-1(1)
C(316)	19(1)	12(1)	18(1)	-1(1)	-8(1)	-1(1)
C(317)	14(1)	15(1)	16(1)	-4(1)	-5(1)	-4(1)

B.15. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **9**.

	x	y	z	U(eq)
C(11)	6355(1)	9644(3)	3788(1)	52(1)
C(12)	6760(2)	8980(4)	3150(1)	70(1)
C(13)	6388(2)	7362(4)	2694(1)	68(1)
C(14)	5618(2)	6463(3)	2889(1)	58(1)
C(15)	5251(1)	7246(3)	3529(1)	39(1)
C(111)	8139(1)	4857(3)	6580(1)	31(1)
C(112)	8704(1)	6296(3)	7014(1)	46(1)
C(113)	9210(1)	5810(4)	7765(1)	64(1)
C(114)	9163(1)	3893(4)	8086(1)	62(1)
C(115)	8620(1)	2440(4)	7656(1)	62(1)
C(116)	8111(1)	2916(3)	6904(1)	50(1)
C(121)	8041(1)	4260(3)	4861(1)	36(1)
C(122)	9055(1)	4646(3)	4930(1)	30(1)
C(123)	9681(1)	3142(3)	5219(1)	36(1)
C(124)	9385(1)	6506(3)	4711(1)	38(1)
Co(1)	5000	10000	5000	24(1)
N(1)	5608(1)	8805(2)	3987(1)	30(1)
O(1)	6273(1)	10501(2)	5663(1)	36(1)
O(2)	5000(1)	7075(2)	5527(1)	34(1)
O(11)	6530(1)	4637(2)	5528(1)	33(1)
O(12)	7538(1)	7839(2)	5503(1)	41(1)
P(1)	7482(1)	5568(1)	5603(1)	29(1)

B.16. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **9**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(11)	45(1)	68(2)	47(1)	-14(1)	18(1)	-21(1)
C(12)	52(1)	106(2)	60(2)	-20(1)	36(1)	-21(1)
C(13)	75(2)	88(2)	51(1)	-15(1)	36(1)	7(1)
C(14)	80(2)	51(1)	47(1)	-17(1)	22(1)	-4(1)
C(15)	47(1)	30(1)	42(1)	-2(1)	14(1)	-5(1)
C(111)	22(1)	41(1)	31(1)	-6(1)	7(1)	2(1)
C(112)	43(1)	57(1)	39(1)	-9(1)	11(1)	-14(1)
C(113)	53(1)	102(2)	36(1)	-18(1)	3(1)	-24(1)

C(114)	45(1)	107(2)	31(1)	2(1)	-2(1)	8(1)
C(115)	65(2)	68(2)	50(1)	16(1)	1(1)	13(1)
C(116)	52(1)	46(1)	45(1)	0(1)	-9(1)	2(1)
C(121)	26(1)	45(1)	36(1)	-5(1)	3(1)	1(1)
C(122)	24(1)	42(1)	24(1)	-4(1)	6(1)	3(1)
C(123)	31(1)	37(1)	42(1)	4(1)	11(1)	0(1)
C(124)	29(1)	45(1)	40(1)	7(1)	7(1)	10(1)
Co(1)	22(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
N(1)	30(1)	30(1)	32(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
O(1)	27(1)	28(1)	50(1)	-5(1)	0(1)	0(1)
O(2)	32(1)	25(1)	47(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
O(11)	19(1)	31(1)	49(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
O(12)	29(1)	26(1)	69(1)	4(1)	9(1)	2(1)
P(1)	19(1)	30(1)	38(1)	-1(1)	5(1)	1(1)

B.17. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **10·2H₂O**.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	1784(1)	4453(1)	2113(1)	26(1)
O(11)	-199(3)	4883(2)	1753(1)	34(1)
O(12)	2561(3)	3361(2)	1267(1)	33(1)
C(121)	1429(4)	3308(3)	3160(2)	34(1)
C(122)	700(4)	4186(3)	4107(2)	30(1)
C(123)	-1421(4)	3807(3)	4149(2)	34(1)
C(124)	-2107(4)	4588(4)	5022(2)	36(1)
C(111)	3879(4)	6426(3)	2759(2)	28(1)
C(116)	3474(5)	7996(3)	3098(2)	36(1)
C(115)	5083(5)	9447(4)	3675(2)	47(1)
C(114)	7098(5)	9336(4)	3933(2)	50(1)
C(113)	7525(5)	7797(4)	3586(3)	48(1)
C(112)	5933(4)	6357(4)	2999(2)	39(1)
Co(1)	5000	0	0	29(1)
O(1)	6084(3)	2684(3)	570(2)	45(1)
O(2)	2731(4)	53(3)	926(2)	46(1)
O(3)	6929(4)	-326(3)	1329(2)	44(1)
O(7)	775(3)	2536(3)	-843(2)	38(1)

B.18. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **10**·2H₂O.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
P(1)	26(1)	26(1)	27(1)	5(1)	5(1)	9(1)
O(11)	29(1)	31(1)	40(1)	7(1)	2(1)	11(1)
O(12)	36(1)	32(1)	31(1)	1(1)	10(1)	13(1)
C(121)	38(2)	30(1)	37(2)	10(1)	10(1)	13(1)
C(122)	37(2)	27(1)	28(1)	11(1)	10(1)	10(1)
C(123)	35(2)	31(1)	32(2)	6(1)	5(1)	5(1)
C(124)	29(2)	41(2)	37(2)	10(1)	8(1)	7(1)
C(111)	29(1)	28(1)	25(1)	5(1)	7(1)	8(1)
C(116)	38(2)	33(2)	38(2)	7(1)	11(1)	10(1)
C(115)	56(2)	31(2)	46(2)	2(1)	11(2)	6(2)
C(114)	53(2)	40(2)	40(2)	4(2)	0(2)	-7(2)
C(113)	29(2)	55(2)	52(2)	13(2)	-3(1)	3(2)
C(112)	34(2)	37(2)	42(2)	6(1)	4(1)	10(1)
Co(1)	27(1)	25(1)	35(1)	5(1)	7(1)	9(1)
O(1)	28(1)	31(1)	67(2)	-3(1)	5(1)	8(1)
O(2)	45(1)	32(1)	70(2)	13(1)	31(1)	14(1)
O(3)	48(1)	49(1)	40(1)	11(1)	9(1)	24(1)
O(7)	44(1)	34(1)	36(1)	10(1)	2(1)	13(1)

B.19. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) dos átomos não hidrogenóides do composto **11**.

	x	y	z	U(eq)
C(111)	1128(4)	3589(3)	7259(2)	28(1)
C(112)	1530(4)	2016(4)	6913(2)	35(1)
C(113)	-73(5)	566(4)	6333(2)	45(1)
C(114)	-2114(5)	674(4)	6073(3)	50(1)
C(115)	-2537(5)	2213(4)	6429(3)	48(1)
C(116)	-940(4)	3657(4)	7024(2)	39(1)
C(121)	3564(4)	6710(3)	6847(2)	33(1)
C(122)	4295(4)	5821(3)	5891(2)	29(1)
C(123)	6423(4)	6199(4)	5848(2)	34(1)
C(124)	2887(4)	4598(4)	5028(2)	36(1)
Ni(1)	0	10000	10000	28(1)
O(1)	-1094(3)	7329(3)	9509(2)	40(1)

O(2)	2160(4)	9942(3)	9040(2)	42(1)
O(3)	1962(3)	9752(3)	11311(2)	40(1)
O(7)	5734(3)	2504(3)	9157(2)	39(1)
O(11)	2425(3)	6662(2)	8742(1)	33(1)
O(12)	5204(3)	5144(2)	8267(2)	33(1)
P(1)	3214(1)	5563(1)	7897(1)	26(1)

B.20. Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **11**.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(111)	30(1)	29(1)	24(1)	5(1)	5(1)	7(1)
C(112)	35(2)	31(2)	37(2)	5(1)	9(1)	8(1)
C(113)	57(2)	29(2)	44(2)	4(1)	11(2)	8(2)
C(114)	49(2)	40(2)	42(2)	7(2)	-3(2)	-10(2)
C(115)	33(2)	54(2)	49(2)	16(2)	0(2)	2(2)
C(116)	33(2)	38(2)	43(2)	8(1)	7(1)	10(1)
C(121)	41(2)	27(2)	35(2)	8(1)	12(1)	12(1)
C(122)	36(2)	28(2)	28(2)	13(1)	9(1)	11(1)
C(123)	33(1)	31(2)	32(2)	6(1)	1(1)	3(1)
C(124)	29(1)	41(2)	36(2)	10(1)	9(1)	7(1)
Ni(1)	26(1)	24(1)	34(1)	4(1)	6(1)	7(1)
O(1)	28(1)	29(1)	57(2)	-2(1)	3(1)	8(1)
O(2)	41(1)	29(1)	61(2)	12(1)	24(1)	12(1)
O(3)	40(1)	45(1)	38(1)	9(1)	5(1)	18(1)
O(7)	44(1)	33(1)	37(1)	7(1)	1(1)	13(1)
O(11)	36(1)	30(1)	31(1)	2(1)	7(1)	12(1)
O(12)	28(1)	30(1)	40(1)	8(1)	0(1)	8(1)
P(1)	27(1)	24(1)	27(1)	4(1)	4(1)	9(1)