

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE
DIFENILFOSFINATOS DE CHUMBO(II) E MERCÚRIO (I) E (II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Vânia Denise Schwade

Santa Maria, RS, Brasil

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE DIFENILFOSFINATOS DE CHUMBO(II) E MERCÚRIO(I) E (II)

Por

Vânia Denise Schwade

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

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS – Brasil

2009

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

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS DE
DIFENILFOSFINATOS DE CHUMBO(II) E MERCÚRIO(I) E (II)**

elaborada por:

Vânia Denise Schwade

como requisito parcial para a obtenção do grau de

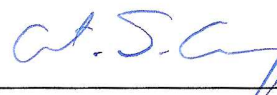
Mestre em Química

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Departamento de Química – UFSM



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Departamento de Química – UFSM



Profa. Dra. Vanessa Santana Carratú

Escola de Química e Alimentos – FURG

Santa Maria, 17 de agosto de 2009

Agradecimentos

- Aos meus pais José Albino e Maria Inês pelo apoio e pelo auxílio financeiro durante o primeiro ano de curso de mestrado;
- Ao noivo Ademar, pelo incomparável e constante apoio e compreensão, pelo carinho mesmo à distância, pela confiança e respeito;
- Aos colegas e amigos de laboratório Andréa Morás, Rubia M. Siqueira da Silva, Juliano R. de Menezes Vicenti, Rodrigo Leal e Tiago Bessega pela ajuda nos momentos de dificuldades, pelos conselhos e pelos momentos de descontração;
- Ao Professor Dr. Robert A. Burrow pela orientação e pela oportunidade em participar das reuniões BMIC em 2008 e SBQ em 2009;
- Aos demais colegas e amigos de outros laboratórios, especialmente à Aline Machado, Aline Locatelli, Bárbara Tirloni, Estela Crespan, Mariana Behm, Vinícius Giglio, pela amizade e apoio;
- À turma de colegas da pós Aline, Bárbara, Rafael, Eliandro, Melina, Liérson, Jaqueline, Mariana, Vinícius e Rubia pelo companheirismo e amizade durante o SBQ;
- Aos professores Dr. Clovis Peppe, Dr. Gelson M. de Oliveira, Dr. Manfredo Hörner e Dr. Robert Burrow pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas cursadas;
- Aos professores Dr. Manfredo Hörner e Dr. Marcos Antonio Villetti pelas valiosas sugestões na oportunidade da pré-defesa;
- Aos professores membros da banca examinadora Dr. Ernesto S. Lang e Dra. Vanessa S. Carratú pelo aceite e contribuições a este trabalho;
- Aos funcionários Ademir e Valéria, da Secretaria de Pós-Graduação em Química, e à Maria de Fátima e Rosângela, pela disposição;
- Ao CNPq pela aprovação do projeto e concessão da bolsa no segundo ano de estudos no curso de mestrado;
- Aos colegas de graduação Carina de Carvalho, Deisy Golfetto, Cristiano Finger, Fernando Fontanive, Sabrina Borniatti e Andréa Morás, às colegas de estágio, em especial à Janaína Fischer e Geórgia Linné, e à irmã Alice pelo incentivo.

O dia precedente é o mestre do dia seguinte.

Píndaro.

RESUMO

Título: Síntese e Caracterização de Novos Compostos de Difenilfosfinatos de chumbo(II) e mercúrio(I) e (II)

Autora: Vânia Denise Schwade

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados nove novos compostos de difenilfosfinatos de chumbo(II) e mercúrio(I) e (II), dentre eles quatro são compostos de chumbo(II) com ligantes difenilfosfinatos, hidróxido e água, obtidos em reações utilizando ácido difenilfosfínico, óxido de chumbo(II) e acetato de chumbo(II) em solventes metanol, etanol e água. São eles: $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$, **1**, $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**, $[Pb_4(\mu_3-OH)_4(\mu-O_2PPh_2)_4] \cdot 2CH_3OH$, **3**, e $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu_3-O_2PPh_2)_3\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}] \cdot 2CH_3CH_2OH \cdot 2CH_3OH$, **4**. Os compostos **1**, **2** e **4** foram obtidos da solução do filtrado das reações e foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X em monocristal, revelando estruturas moleculares (**1** e **4**) e polimérico (**2**). Cinco compostos de difenilfosfinatos contendo ligantes bpe ou 4,4-bipy foram sintetizados partindo-se do composto de $[Pb(O_2PPh_2)_2]_n$ ou $[Hg(O_2PPh_2)_2]_n$, os quais são: $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**, $[Hg(O_2PPh_2)_2(bpe)]_n \cdot 2H_2O$, **6**, $[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)_2]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7**, $[Hg(O_2PPh_2)_2(4,4-bipy)]_n \cdot H_2O$, **8**, e $[\{Hg(O_2PPh_2)\}(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}]_n \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O$, **9**. Os compostos **5**, **7** e **9** foram caracterizados por difração de raios-X em monocristal, revelando compostos poliméricos unidimensionais (**5** e **7**) e bidimensional (**9**). O composto **7** trata-se de um composto onde houve a redução do centro metálico de Hg(II) na presença do agente redutor metanol em mistura com dimetilsulfóxido em alta temperatura de reação. O composto **9** formou-se do filtrado da reação de síntese do composto **8**.

Nos compostos polinucleares de chumbo(II) existem 4, 5 e $3\frac{1}{2}$ átomos de chumbo cristalograficamente independentes (na unidade assimétrica) para os

compostos **1**, **2** e **4**, respectivamente. O composto **1** possui uma molécula de metanol com forte interação com um dos átomos de chumbo da estrutura, e o composto **2** tem uma molécula de água coordenada a um dos átomos de chumbo da unidade assimétrica. O composto **4**, com um total de 7 átomos de chumbo(II), possui um deles localizado sob um centro de simetria, possuindo meio fator de ocupação. No composto **7** há um íon Hg_2^{2+} na unidade assimétrica, e no composto **9**, dois átomos de mercúrio(II).

O crescimento dos polímeros de coordenação se dá por operação de translação em uma determinada direção cristalográfica. Em **2**, o crescimento se dá na direção [0 1 0] através de ligantes difenilfosfinatos; em **5**, na direção [1 0 0] através de ligantes difenilfosfinatos; em **7**, na direção [1 1 0] através dos ligantes bpe; e em **9**, no plano (0 1 0) através dos ligantes 4,4'-bipy.

Nas estruturas cristalinas, os ligantes difenilfosfinatos apresentam quatro principais modos de coordenação: em ponte entre três átomos de chumbo(II) (compostos **1**, **2** e **4**), em ponte entre dois átomos de chumbo(II) (compostos **1**, **2**, **4** e **5**) ou mercúrio(I) ou mercúrio(II) (compostos **7** e **9**), de forma terminal (**1**, **7** e **9**), e ainda em modo de ponte e quelato (em **9**). Outro modo de coordenação diferenciado ocorre no composto **2**, onde dois ligantes fazem ponte entre dois átomos de chumbo e interagem com um terceiro átomo de chumbo, possibilitando o arranjo polimérico. O ligante hidróxido se coordena a três átomos de chumbo(II) nos compostos **1**, **2** e **4**.

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada para todos os compostos obtidos, e as análises termogravimétrica e de difração de raios-X em pó foram realizadas somente nos casos em que a quantidade de amostra foi suficiente para tanto.

ABSTRACT

Title: Synthesis and Characterization of New Compounds of Lead(II) and Mercury(I) and (II) Diphenylphosphinates

Author: Vânia Denise Schwade

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

In this work, nine new compounds of lead(II) and mercury(I) and (II) diphenylphosphinates were synthesized, among them four are lead(II) compounds with diphenylphosphinates, hydroxo and water ligands, obtained in reactions using diphenylphosphinic acid, lead(II) oxide and lead(II) acetate in methanol, ethanol and water solvents. There are: $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$, **1**, $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**, $[Pb_4(\mu_3-OH)_4(\mu-O_2PPh_2)_4] \cdot 2CH_3OH$, **3**, and $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu_3-O_2PPh_2)_3\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}] \cdot 2CH_3CH_2OH \cdot 2CH_3OH$, **4**. The compounds **1**, **2** and **4** were obtained from the filtered solution from the reactions and were structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction, revealing molecular (**1** and **4**) and polymeric structures (**2**). Five diphenylphosphinates compounds containing bpe or 4,4'-bipy ligands were synthesized from the initial compound of $[Pb(O_2PPh_2)_2]_n$ or $[Hg(O_2PPh_2)_2]_n$, which are: $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**, $[Hg(O_2PPh_2)_2(bpe)]_n \cdot 2H_2O$, **6**, $[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)_2]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7**, $[Hg(O_2PPh_2)_2(4,4-bipy)]_n \cdot H_2O$, **8**, and $[\{Hg(O_2PPh_2)\}(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}]_n \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O$, **9**. The compounds **5**, **7**, **9** were characterized with single-crystal X-ray diffraction, revealing unidimensional polymeric (**5** and **7**) and bidimensional (**9**) compounds. The compound **7** is a compound where the Hg(II) metal center was reduced in the presence of the methanol reductor agent in mixture with dimethylsulfoxide, in high temperature of the reaction. The compound **9** was formed from the filtered solution of the synthesis reaction from compound **8**.

In the polynuclear lead(II) compounds exists 4, 5 and $3\frac{1}{2}$ crystallography independent lead atoms (in the asymmetric unit) for compounds **1**, **2** and **4**, respectively.

Compound **1** has one methanol molecule with strong interaction with one of the lead atoms of the structure, and compound **2** has one water coordinated molecule to one lead atom from the asymmetric unit. The compound **4**, with 7 lead atoms in the total, has one of them localized in center of symmetry, and that has half occupation factor. In compound **7** there is one Hg_2^{2+} ion in the asymmetric unit, and in compound **9**, two mercury(II) atoms.

The coordination polymer growth is given by translation operation in one determined crystallographic direction. In **2**, the growth is given in the [0 1 0] direction by the diphenylphosphinates ligands; in **5**, in the [1 0 0] direction by diphenylphosphinates ligands; in **7**, in the [1 1 0] direction by the bpe ligands; and in **9**, in the (0 1 0) plane by the 4,4'-bipy ligands.

In the crystal structures, the diphenylphosphinates ligands presents four main coordination modes: bridge between three lead(II) atoms (compounds **1**, **2** and **4**), bridge between two lead(II) atoms (compounds **1**, **2**, **4** and **5**) or mercury(I) or mercury(II) (compounds **7** and **9**), terminal form (**1**, **7** and **9**), and yet in bridge and chelate mode (in **9**). Other different coordination mode occurs in the compound **2**, where two ligands make bridge between two lead atoms and interact with one third lead atom, allowing the polymeric arrangement. The hydroxo ligand coordinates to three lead(II) atoms in the compounds **1**, **2** and **4**.

The infrared spectroscopic analysis were held to the all obtained compounds, and the thermogravimetric and powder X-ray diffraction analysis were performed only in the cases in which the sample quantity was sufficient for this.

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE ESQUEMAS	21
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	22
1. INTRODUÇÃO	23
1.1. Objetivos	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1. Compostos de difenilfosfinatos de chumbo(II)	27
2.2. Compostos de difenilfosfinatos de mercúrio(II)	30
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. Metodologias Sintéticas	32
3.2. Fosfinatos de chumbo(II)	39
3.2.1. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos de chumbo(II)	39
3.2.1.1 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 1	39
3.2.1.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, 2	48
3.2.1.3 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, 4	59
3.2.1.4 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}]_n$, 5	66
3.2.2. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos de chumbo(II)	72
3.2.3. Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 1 a 5	78
3.2.4. Discussão dos difratogramas de raios-X em pó	80

3.2.5. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos 1, 2, 3 e 5 ..	87
.....	
3.3. Fosfinatos de mercúrio(I) e mercúrio(II)	93
3.3.1. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos de mercúrio(I) e mercúrio(II)	93
3.3.1.1 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)_2\}_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O]$, 7	93
3.3.1.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-O_2PPh_2)_2(Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy))_2(\mu-O_2PPh_2)_2(Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy))\}_n \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O]$, 9	97
3.3.2. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos de mercúrio(I) e mercúrio(II)	107
3.3.3. Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 6 a 9	112
3.3.4. Discussão dos difratogramas de raios-X em pó	113
3.3.5. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos 6 e 8 ...	117
4. PARTE EXPERIMENTAL	121
4.1. Materiais e Métodos	121
4.1.1. Difração de raios-X em monocristal	121
4.1.1.1 Discussões referentes ao composto 1	126
4.1.1.2 Discussões referentes ao composto 2	129
4.1.1.3 Discussões referentes ao composto 4	133
4.1.1.4 Discussões referentes ao composto 5	135
4.1.1.5 Discussões referentes ao composto 7	136
4.1.1.6 Discussões referentes ao composto 9	139
4.1.2. Espectroscopia de infravermelho	141
4.1.3. Difração de raios-X em pó	142
4.1.4. Análise termogravimétrica	142
4.1.5. Solventes e reagentes	143
4.2. Procedimentos experimentais	143
4.2.1. Síntese dos compostos fosfinatos de chumbo	143
4.2.1.1 Síntese do reagente $[Pb(\mu-O_2PPh_2)_2]_n$	143

4.2.1.2 Síntese do composto 1	144
4.2.1.3 Síntese dos compostos 2 e 3	144
4.1.2.4 Síntese dos compostos 4 e 5	145
4.2.2. Síntese dos compostos fosfinatos de mercúrio	146
4.2.2.1 Síntese do reagente $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$	146
4.2.2.2 Síntese do composto 6	146
4.2.2.3 Síntese do composto 7	146
4.2.2.4 Síntese dos compostos 8 e 9	147
5. CONCLUSÕES	148
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150
ANEXO A. Espectros de infravermelho dos compostos sintetizados.....	153
ANEXO B. Espectros de infravermelho dos resíduos das análises termogravimétricas dos compostos 1, 2, 3 e 5.....	159
ANEXO C. Tabelas de parâmetros de refinamento dos compostos.....	162
ANEXO D. Tabelas das densidades eletrônicas residuais.....	184

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** (a) Comprimentos de ligação simétricos em um complexo Pb(II) com ausência de atividade do par isolado de elétrons. (b) Comprimentos de ligação hemidirecionados: ligações curtas distante do par isolado, e ligações alongadas próximo ao par isolado em um complexo com atividade do par isolado de elétrons..... 24
- Figura 2.1.** (a) Projeção da estrutura molecular do ácido difenilfosfínico. (b) Representação da cadeia formada pelo ácido difenilfosfínico..... 27
- Figura 2.2.** (a) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$. A cadeia polimérica estende-se ao longo do eixo cristalográfico *b*. (b) Representação da estrutura do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2)_2]_n$. Para maior clareza do desenho, estão mostrados somente os primeiros carbonos dos grupos *t*-butil..... 28
- Figura 2.3.** (a) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$. (b) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ 29
- Figura 2.4.** Representação da formação lamelar do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ 29
- Figura 2.5.** Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$. A cadeia polimérica estende-se ao longo do eixo cristalográfico *a*..... 30
- Figura 2.6.** (a) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$. (b) Representação da estrutura cristalina do composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ 31
- Figura 3.1.** Representação da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ do composto **1**..... 40
- Figura 3.2.** Representação do composto **1** com omissão das fenilas dos ligantes difenilfosfinatos e das moléculas solvato, com exceção da molécula de metanol que apresenta interação com o átomo de chumbo Pb4..... 41
- Figura 3.3.** Representação das ligações de hidrogênio presentes no composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, com as moléculas de solvato presentes na estrutura..... 42
- Figura 3.4.** Representação dos poliedros PbO_5 que compartilham arestas. As fenilas e o hidrogênio do ligante hidroxó foram omitidos..... 43
- Figura 3.5.** Representação da geometria de coordenação para os átomos de chumbo(II) do composto **1**..... 44
- Figura 3.6.** Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio, mostrado em verde, para Pb1 e Pb4..... 45
- Figura 3.7.** Representação do polímero de coordenação **2** com omissão das fenilas e da molécula de água solvato. 49

Figura 3.8. Representação no plano <i>bc</i> para o polímero de coordenação $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH}$, 2	50
Figura 3.9. Representação das ligações de hidrogênio intramoleculares no composto 2 , em linhas pontilhadas vermelhas, e das interações Pb–O em linhas pontilhadas pretas.....	50
Figura 3.10. Representação dos poliedros de coordenação que compartilham arestas, no composto 2	52
Figura 3.11. Representação da geometria de coordenação para os átomos de chumbo do composto 2	53
Figura 3.12. Representação da geometria octaédrica hemidirecionada para o átomo de chumbo Pb3.....	53
Figura 3.13. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio, representado em verde, para Pb1 e Pb5.....	55
Figura 3.14. Representação do composto 4 com omissão das fenilas e moléculas de solvente.....	60
Figura 3.15. Representação das ligações de hidrogênio do composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, 4	60
Figura 3.16. Representação da geometria de coordenação dos átomos de chumbo(II) da unidade assimétrica do composto 3	62
Figura 3.17. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio, representado em verde.....	63
Figura 3.18. Estrutura polimérica do composto de coordenação $[\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}]_n$, 5	67
Figura 3.19. Representação do polímero 5 como “estrada de trem”, unindo os átomos de chumbo com linhas azuis (bpe) e vermelhas (fosfinatos).....	68
Figura 3.20. Representação do composto 5 no plano cristalográfico <i>bc</i>	68
Figura 3.21. Representação da geometria de coordenação do centro metálico de chumbo(II).....	69
Figura 3.22. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio calculado, representado na cor verde.....	70
Figura 3.23. Representação geral dos modos de coordenação dos ânions difenilfosfinatos nos compostos de chumbo(II): (a) em ponte entre dois átomos de chumbo(II); (b) em ponte entre três átomos de chumbo(II), (c) em ponte entre dois átomos de chumbo(II) e interação com um terceiro átomo de chumbo(II), e (d) terminal.	

O intervalo das distâncias Pb–O estão em preto, e P–O, em rosa. Cores dos átomos: laranja – chumbo, vermelho – oxigênio, rosa – fósforo.....	73
Figura 3.24. Representação da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ e distâncias Pb...Pb nos compostos (a): 1 , (b): 4 e (c): 2	74
Figura 3.25. Projeção do empacotamento dos compostos moleculares na cela unitária (a): 1 e (b): 4 . As moléculas de solvente foram omitidas.....	76
Figura 3.26. Projeção do empacotamento das cadeias poliméricas do composto 2 , na direção do eixo cristalográfico <i>b</i> . Moléculas de solvente estão omitidas.....	76
Figura 3.27. Projeção da cela unitária do composto 2 mostrando os elementos de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$	77
Figura 3.28. Projeção da cela unitária do composto 5 mostrando os elementos de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$	78
Figura 3.29. Difratogramas de raios-X em pó para o composto 1 : (a) simulado; (b) experimental.....	81
Figura 3.30. Difratogramas de raios-X em pó para o composto 2 : (a) simulado; (b) experimental.....	82
Figura 3.21. Difratograma de raios-X em pó experimental para o composto 3	84
Figura 3.32. Difratogramas de raios-X em pó para o composto 5 : (a) simulado; (b) experimental.....	85
Figura 3.33. Difratograma de raios-X em pó simulado para o composto 4	86
Figura 3.34. Termograma de decomposição para o composto 1	88
Figura 3.35. Termograma de decomposição para o composto 2	90
Figura 3.36. Termograma de decomposição para o composto 3	91
Figura 3.37. Termograma de decomposição para o composto 5	92
Figura 3.38. Representação do polímero de coordenação 7 com omissão das fenilas e moléculas de solvente.....	94
Figura 3.39. Estrutura polimérica do composto de coordenação $[\{\{\text{Hg}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})_2]_n \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 7 . Os átomos hidrogenóides das fenilas e do bpe foram omitidos para fins de clareza.....	95
Figura 3.40. Representação da geometria dos átomos de mercúrio(I) presentes no composto 7	96
Figura 3.41. Representação do composto 9 com omissão das fenilas dos ligantes fosfinatos e das moléculas solvato.....	99

Figura 3.42. Representação da rede cristalina do composto 9 . As fenilas estão mostradas na cor cinza claro. As moléculas de solvente e os átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza do composto polimérico bidimensional.....	100
Figura 3.43. Representação da rede com topologia $4^2.8^2$ para o composto 9 . Cada círculo da rede corresponde a um íon metálico Hg^{2+} , as linhas em azul correspondem à conexão dos íons metálicos via os ligantes bipy e as linhas em vermelho, aos ligantes fosfinatos.....	101
Figura 3.44. Representação de parte da estrutura do composto 9 mostrando as ligações de hidrogênio com as moléculas solvato.....	102
Figura 3.45. Representação da geometria de coordenação dos átomos de mercúrio(II) presentes no composto 9	103
Figura 3.46. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio calculado, representado na cor verde.....	104
Figura 3.47. Representação geral dos modos de coordenação dos ânions difenilfosfinatos nos compostos de mercúrio(I) e (II): (a) em ponte entre dois átomos de mercúrio(I) ou (II); (b) em ponte e quelato entre dois átomos de mercúrio(II), e (c) terminal. O intervalo das distâncias Hg–O estão em preto, e P–O, em rosa. Cores dos átomos: cinza-azulado – mercúrio, vermelho – oxigênio, rosa – fósforo.....	107
Figura 3.48. Representação das distâncias das interações de van der Waals entre os átomos de mercúrio no anel do composto 7	108
Figura 3.49. Projeção do empacotamento das cadeias poliméricas do composto 7 ...109	109
Figura 3.50. Projeção do empacotamento das redes poliméricas do composto 9	109
Figura 3.51. Projeção da cela unitária do composto 7 com os elementos de simetria do grupo espacial $P1$	110
Figura 3.52. Projeção da cela unitária do composto 9 , mostrando os elementos de simetria (grupo espacial $P1$).....	111
Figura 3.53. Representação da distância entre as redes poliméricas no composto 9	111
Figura 3.54. Difratograma de raios-X em pó experimental para o composto 6	114
Figura 3.55. Difratograma de raios-X em pó simulado para o composto 7	114
Figura 3.56. Difratograma de raios-X em pó experimental para o composto 8	116
Figura 3.57. Difratograma de raios-X em pó simulado para o composto 9	116
Figura 3.58. Termograma de decomposição para o composto 6	118
Figura 3.59. Termograma de decomposição para o composto 8	119

Figura 4.1. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$, **1**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. A molécula de água O6 possui 50% de ocupância, e a molécula de metanol que contém o átomo O5 possui 25% de ocupância, perfazendo a fórmula apresentada para o composto..... 127

Figura 4.2. Representação da desordem do fosfinato contendo o átomo de fósforo P7, coordenado ao átomo de chumbo Pb4, no composto **1**, e representação dos elipsóides termais do fosfinato desordenado com probabilidade de 30%..... 129

Figura 4.3. Representação da desordem observada na molécula de metanol, em **1**. Elipsóides com 30% de probabilidade..... 129

Figura 4.4. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. As moléculas de metanol O2 e água O3 possuem 62 e 38% de ocupância, respectivamente..... 130

Figura 4.5. Projeção da coordenação dos ligantes fosfinatos com fenilas desordenadas, no composto **2**, e representação dos elipsóides termais para cada fosfinato, com probabilidade de 30%..... 133

Figura 4.6. Representação da desordem envolvendo uma molécula de metanol e uma molécula de água, no composto **2**. Os elipsóides termais estão representados com 30% de probabilidade..... 133

Figura 4.7. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu_3-O_2PPh_2)_3\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}] \cdot 2CH_3CH_2OH \cdot 2CH_3OH$, **4**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado..... 134

Figura 4.8. Projeção da coordenação do ligante fosfinato com fenila desordenada, no composto **4**, e representação dos elipsóides termais do fosfinato em questão, com probabilidade de 30%..... 135

Figura 4.9. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono das fenilas segue a seqüência do segundo átomo nomeado..... 136

Figura 4.10. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2\}(\mu-O_2PPh_2)_2\{(\mu-bpe)_2\}]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas e da bpe foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. Cada

molécula de água O2W possui 50% de ocupância, e cada molécula de dimetilsulfóxido que contém o átomo de oxigênio nomeado como O1S possui 50% de ocupância, perfazendo a fórmula apresentada para o composto..... 137

Figura 4.11. Representação da desordem de uma molécula de água, presente na composição cristalina do composto **7**. Elipsóides com 30% de probabilidade..... 138

Figura 4.12. Projeção das moléculas de dimetilsulfóxido, relacionadas pelo centro de inversão, e representação dos elipsóides termais com probabilidade de 30%, no composto **7**..... 138

Figura 4.13. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}]_n \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas e da 4,4'-bipy foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. Cada molécula de água O3W possui 50% de ocupância, perfazendo a fórmula apresentada para o composto..... 139

Figura 4.14. Representação da desordem da molécula de 4,4'-bipiridina presente no composto **9**. Elipsóides com 30% de probabilidade..... 141

Figura 4.15. Representação da molécula de água desordenada no composto **9**. Elipsóides estão representados com 30% de probabilidade..... 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto 1 ...	42
Tabela 3.2. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto 1	45
Tabela 3.3. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação metal–ligante para o composto 1	47
Tabela 3.4. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto 1	48
Tabela 3.5. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto 2	50
Tabela 3.6. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto 2	54
Tabela 3.7. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto 2 ..	57
Tabela 3.8. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto 2	58
Tabela 3.9. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto 4	61
Tabela 3.10. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto 4	63
Tabela 3.11. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação metal–ligante para o composto 4	65
Tabela 3.12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto 4	66
Tabela 3.13. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto 5	70
Tabela 3.14. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação metal–ligante para o composto 5	71
Tabela 3.15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto 5	71
Tabela 3.16. Intervalo dos comprimentos de ligação metal–ligante (em Å) nos compostos de chumbo(II).....	75
Tabela 3.17. Principais números de onda (em cm^{-1}) das vibrações dos compostos de chumbo(II) 1 a 5	79
Tabela 3.18. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), relacionando as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) do difratograma simulado e experimental para o composto 1	83

Tabela 3.19. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), relacionando as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) do difratograma simulado e experimental para o composto 2	83
Tabela 3.20. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), relacionando as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) do difratograma simulado e experimental para o composto 5	86
Tabela 3.21. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), com as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) para o composto 4	87
Tabela 3.22. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) das ligações de hidrogênio do composto 7 ..	95
Tabela 3.23. Principais comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação metal–ligante para o composto 7	97
Tabela 3.24. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação fósforo–oxigênio para o composto 7	97
Tabela 3.25. Distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) das ligações de hidrogênio do composto 9	102
Tabela 3.26. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto 9 ...	104
Tabela 3.27. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação para o composto 9	106
Tabela 3.28. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação fósforo–oxigênio para o composto 9	106
Tabela 3.29. Intervalo dos comprimentos de ligação metal–ligante (em Å) nos compostos de mercúrio(I) – 7 e mercúrio(II) – 9	108
Tabela 3.30. Principais números de onda (em cm^{-1}) das vibrações dos compostos 6 a 9	112
Tabela 3.31. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), com as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) para o composto 7	115
Tabela 3.32. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), com as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) para o composto 9	117
Tabela 4.1. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos 1 , 2 e 4	124
Tabela 4.2. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos 5 , 7 e 9	125

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1.1. Representação da estrutura de ácidos fosfínicos, e à direita, do ácido difenilfosfínico.....	23
Esquema 1.2. Interações em geometrias hemi- e holodirecionadas. A sigla lp significa par isolado de elétrons, do inglês <i>lone pair of electrons</i>	24
Esquema 2.1. Representação esquemática de cadeias lineares de metal fosfinatos metálicos, considerando M(II): (a) ligantes fosfinatos em ponte triplas e simples alternadas; e (b) ligantes fosfinatos em pontes duplas.....	26
Esquema 3.1. Representação das reações realizadas para obtenção dos compostos 1 , 2 e 3	35
Esquema 3.2. Representação das reações solvo(hidro)termais realizadas na obtenção dos compostos 2 e 3	35
Esquema 3.3. Representação das reações realizadas para obtenção dos compostos 4 e 5	36
Esquema 3.4. Representação das reações de obtenção dos compostos 6 e 7	38
Esquema 3.5. Representação da reação de obtenção dos compostos 8 e 9	39
Esquema 3.6. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 1 . Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.....	88
Esquema 3.7. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 2 . Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.....	90
Esquema 3.8. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 3 . Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.....	91
Esquema 3.9. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 5 . Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.....	93
Esquema 3.10. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 6 . Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.....	118
Esquema 3.11. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 8 . Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.....	120

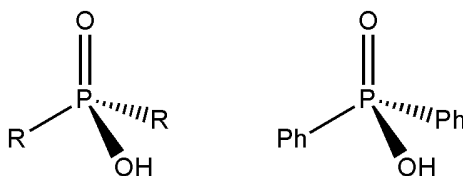
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ph	substituinte orgânico fenila
py	piridina
bipy	4,4'-bipiridina
bpe	<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno
T	temperatura
°C	graus Celsius
K	Kelvin
MeOH	metanol
EtOH	etanol
DMSO	dimetilsulfóxido
Å	<i>Ångström</i>
α, β, γ	ângulos cristalográficos: alfa, beta, gama
θ	ângulo teta
λ	comprimento de onda
ν	estiramento
δ	deformação angular
IV	infravermelho
ATG	Análise Termogravimétrica
R-X	Raios-X

1. INTRODUÇÃO

A química de fosfinatos vem sendo estudada principalmente na busca de novos materiais. Metal-fosfinatos têm apresentado aplicações como revestimentos e lubrificantes, como aditivos em retardadores de chama, e em pigmentos, sendo que as propriedades resultam tanto da natureza do átomo metálico como dos substituintes orgânicos no átomo de fósforo.¹

Fosfinatos possuem dois grupamentos orgânicos R ligados ao átomo de fósforo, e quando esses grupamentos forem duas fenilas, tem-se o ácido difenilfosfínico (Esquema 1.1), que pela desprotonação do grupamento hidroxila e formação do ânion difenilfosfinato, é possível observar a formação de diferentes arranjos poliméricos a partir dos diferentes modos de coordenação que este pode realizar com os centros metálicos. Para este trabalho, foi investigada a química de coordenação dos ligantes difenilfosfinatos com centros metálicos chumbo e mercúrio.

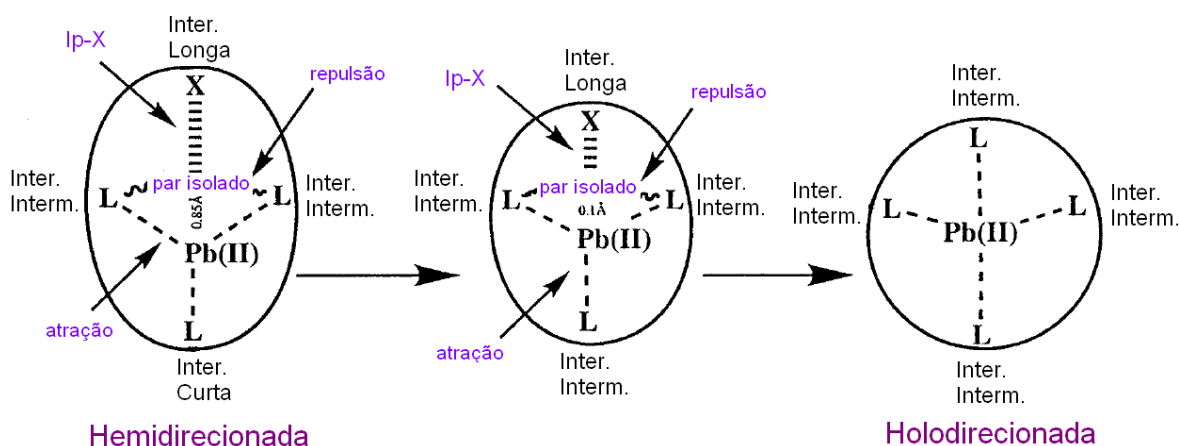


Esquema 1.1. Representação da estrutura de ácidos fosfínicos, e à direita, do ácido difenilfosfínico.

Diferentes arranjos dos ligantes ao redor do átomo de chumbo(II) levam à presença ou não de um espaço vazio na esfera de coordenação, e está relacionado com a influência ou não do par isolado de elétrons na geometria de coordenação. Este espaço vazio na distribuição das ligações em direção aos ligantes levou a identificação de duas diferentes categorias estruturais para explicar a geometria de coordenação ao redor do chumbo: holodirecionada e hemidirecionada,^{2,3} como destacado no Esquema 1.2. O tipo de arranjo dos ligantes e a relação com comprimentos de ligação estão explicados na Figura 1.1.⁴

Chumbo divalente apresenta geometrias de coordenação holodirecionadas e hemidirecionadas. Para números de coordenação de 2 a 5, os compostos normalmente adotam geometrias hemidirecionadas, e para números de coordenação 9 e 10, os

compostos usualmente possuem geometrias holodirecionadas. Ambos os tipos de geometrias são encontradas para compostos com números de coordenação intermediários (6–8), e neste caso há dependência da natureza dos átomos doadores e da repulsão estérica dos ligantes. Quando átomos doadores eletronegativos como oxigênio ou nitrogênio estão coordenados, estruturas hemidirecionadas são energeticamente favorecidas.^{2,3} Devido a estas características, estudos estão sendo realizados no sentido de avaliar o efeito estrutural do par isolado $6s^2$ em complexos de chumbo(II) com diversos ligantes,^{3,5} além de propriedades fotoluminescentes.^{6,7,8}



Esquema 1.2. Interações em geometrias hemi- e holodirecionadas. A sigla lp significa par isolado de elétrons, do inglês *lone pair of electrons*.²

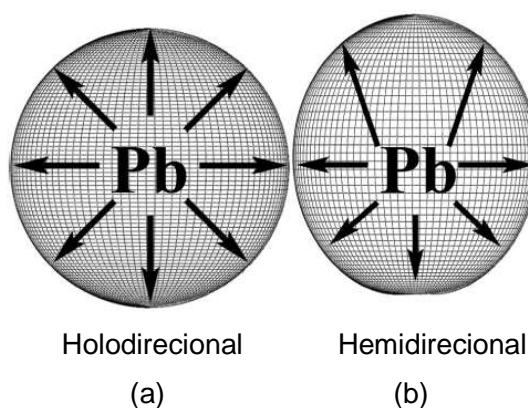


Figura 1.1. (a) Comprimentos de ligação simétricos em um complexo Pb(II) com ausência de atividade do par isolado de elétrons. (b) Comprimentos de ligação hemidirecionados: ligações curtas distante do par isolado, e ligações alongadas próximo ao par isolado em um complexo com atividade do par isolado de elétrons.⁴

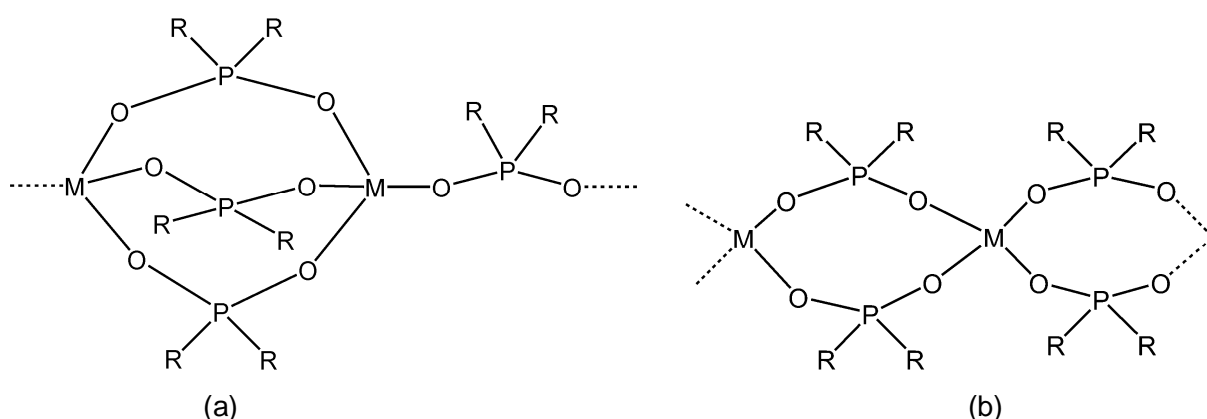
1.1. Objetivos

Frente a este trabalho tem-se por objetivos:

- Analisar a estrutura de clusters de chumbo(II) a partir da incorporação de ligante hidróxido na estrutura;
- Analisar o tipo de geometria adotada pelos íons Pb^{2+} nos compostos sintetizados;
- Comparar valores de comprimentos de ligação M–O para compostos contendo ligantes difenilfosfinatos em ponte tipo $\mu\text{-PPh}_2\text{O}_2^-$ e $\mu_3\text{-PPh}_2\text{O}_2^-$;
- Realizar a síntese de novos compostos incorporando ligantes auxiliares 4,4'-bipy e bpe em polímeros do tipo $\text{M}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2$, onde $\text{M} = \text{Pb}^{2+}$ e Hg^{2+} ;
- Avaliar a formação dos compostos contendo bipy e bpe a partir da análise estrutural por difração de raios-X em monocristal, bem como pelo uso de outras técnicas de caracterização, como difração de raios-X em pó e análise termogravimétrica;
- Discutir parâmetros cristalográficos relevantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cadeias lineares de fosfinatos metálicos poliméricos consistem de átomos metálicos unidos, seja por grupos fosfinatos em pontes simples e triplas alternadas, ou por grupos fosfinatos em pontes duplas, conforme Esquema 2.1.¹ No entanto, para os ligantes difenilfosfinatos, é mais comum a formação de pontes duplas entre os centros metálicos, como será discutido no decorrer desta revisão.



Esquema 2.1. Representação esquemática de cadeias lineares de fosfinatos metálicos, considerando M(II): (a) ligantes fosfinatos em ponte triplas e simples alternadas; e (b) ligantes fosfinatos em pontes duplas.

A estrutura cristalina do ácido difenilfosfínico⁹ no estado sólido está mostrada na Figura 2.1(a). Este ácido forma cadeias unidas por ligações de hidrogênio com distância de 1,54(4) Å ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme Figura 2.1(b). Como uma breve descrição de compostos já conhecidos e sintetizados envolvendo os metais chumbo e mercúrio e o ligante difenilfosfinato, Ph₂PO₂⁻, e demais fosfinatos R₂PO₂⁻, serão utilizados basicamente compostos do nosso grupo de pesquisa, pois foram estes os metais estudados nos compostos sintetizados neste trabalho, uma vez que existem poucos exemplos na literatura de fosfinatos com esses metais.

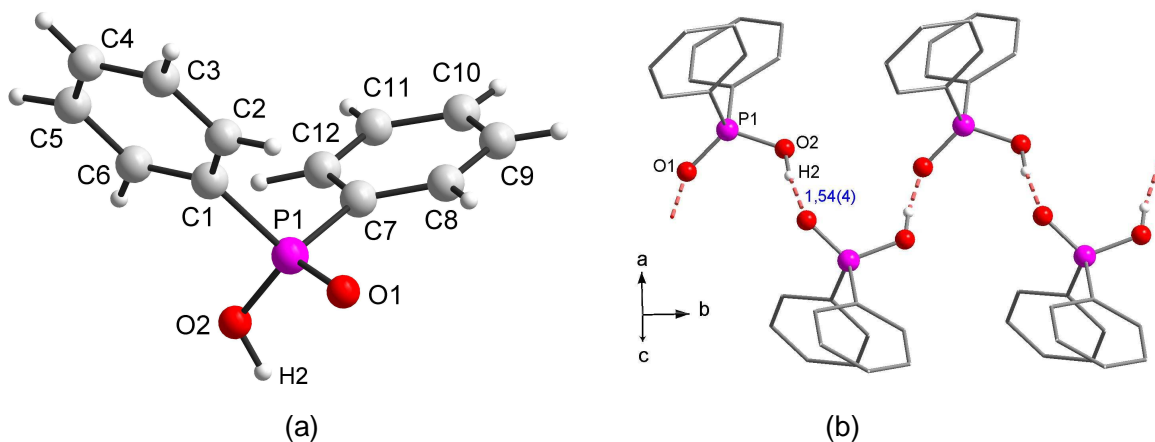
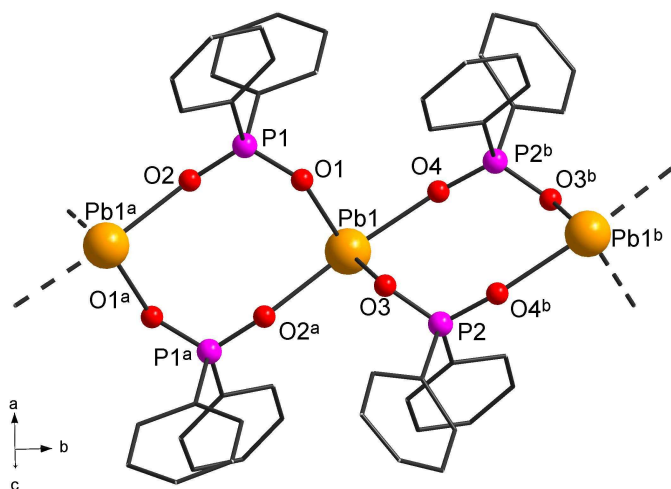


Figura 2.1. (a) Projeção da estrutura molecular do ácido difenilfosfínico. (b) Representação da cadeia formada pelo ácido difenilfosfínico.⁹

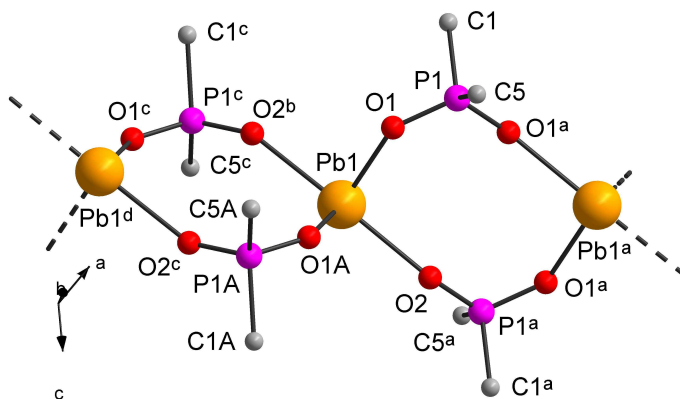
2.1. Compostos de difenilfosfinatos de chumbo(II)

O composto polimérico bis(difenilfosfinato) de chumbo(II), $[\text{Pb}\{\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]_n$,¹⁰ consiste de uma cadeia polimérica onde os átomos de chumbo estão ligados através de pontes duplas formadas pelos ligantes difenilfosfinatos em sua estrutura cristalina, como mostrado na Figura 2.2(a). O tipo de geometria para o átomo de chumbo(II) neste composto é geometria gangorra.*¹ A influência da energia de repulsão do par de elétrons não-ligante foi notada na ocorrência da alongação das distâncias axiais de Pb–O, comparada com as distâncias equatoriais, e distorção dos ângulos O–Pb–O. O mesmo tipo de geometria foi observado também no composto com ligante t-butilfosfinato, no qual os ligantes também ligam os átomos de chumbo por pontes duplas, como mostra a Figura 2.2(b).¹¹

*¹ O par isolado de elétrons ocupa a posição equatorial de uma bipirâmide trigonal, levando a um arranjo que recebe o nome de Geometria Gangorra.



(a)



(b)

Figura 2.2. (a) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$. A cadeia polimérica estende-se ao longo do eixo cristalográfico b . Operadores de simetria: $^a -x, -y, -z$, $^b -x, 1-y, -z$.¹⁰ (b) Representação da estrutura do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{P}(\text{t-Bu})_2)_2]_n$. Para maior clareza do desenho, estão mostrados somente os primeiros carbonos dos grupos t -butil. Operadores de simetria: $^a \frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, 1-z$, $^b -x, y, \frac{1}{2} -z$, $^c -\frac{1}{2} +x, \frac{1}{2} -y, -\frac{1}{2} +z$, $^d -\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$.¹¹

Os polímeros $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$, Figura 2.3(a), e $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$, Figura 2.3(b), são formados por pontes duplas do ligante difenilfosfinato entre o centro metálico Pb^{2+} , e em cada íon metálico coordena-se uma molécula de piridina ou 4,4'-bipiridina, respectivamente. No polímero $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$, foi observada a interação intermolecular $\text{Pb1} \cdots \text{N2}$, formando a lâmina inorgânica, conforme Figura 2.4. Em ambos os compostos, o íon Pb^{2+} possui geometria de coordenação quadrática piramidal distorcida, onde a base é formada por quatro átomos de oxigênio

provenientes de quatro ligantes difenilfosfinatos distintos, e a posição apical é ocupada pelo átomo de nitrogênio da molécula de piridina ou 4,4'-bipy, respectivamente.¹²

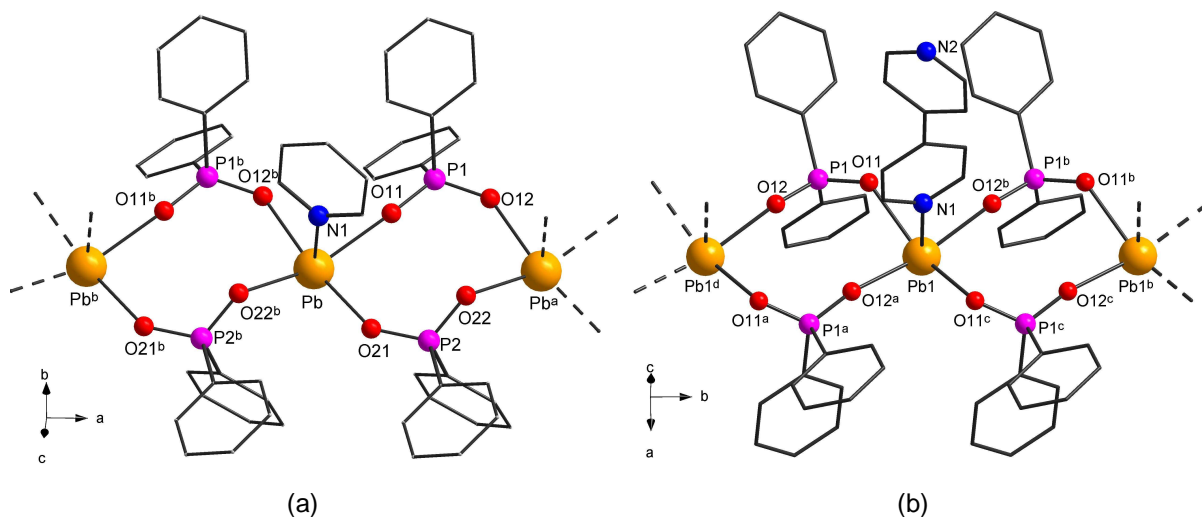


Figura 2.3. (a) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)]_n$. Operadores de simetria: ^a $1+x, y, z$, ^b $-1+x, y, z$. (b) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$. Operadores de simetria: ^a $1-x, 1-y, z$, ^b $x, 1+y, z$, ^c $1-x, 2-y, z$, ^d $x, -1+y, z$ ¹²

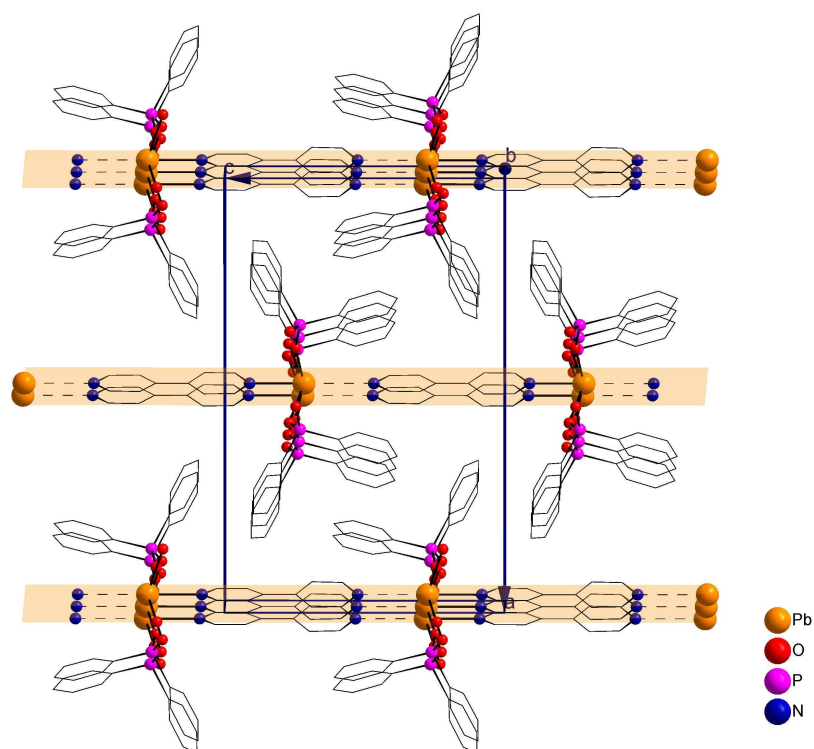


Figura 2.4. Representação da formação lamelar do composto $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$.¹²

2.2. Compostos de difenilfosfinatos de mercúrio(II)

O composto bis(difenilfosfinato) de mercúrio(II), $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$, está mostrado na Figura 2.5 e trata-se de uma estrutura polimérica unidimensional.^{12,13} O centro metálico de Hg^{2+} apresenta geometria tetraédrica distorcida com as quatro posições do tetraedro ocupadas por oxigênios de ligantes difenilfosfinatos fazendo pontes assimétricas, formando a cadeia polimérica.

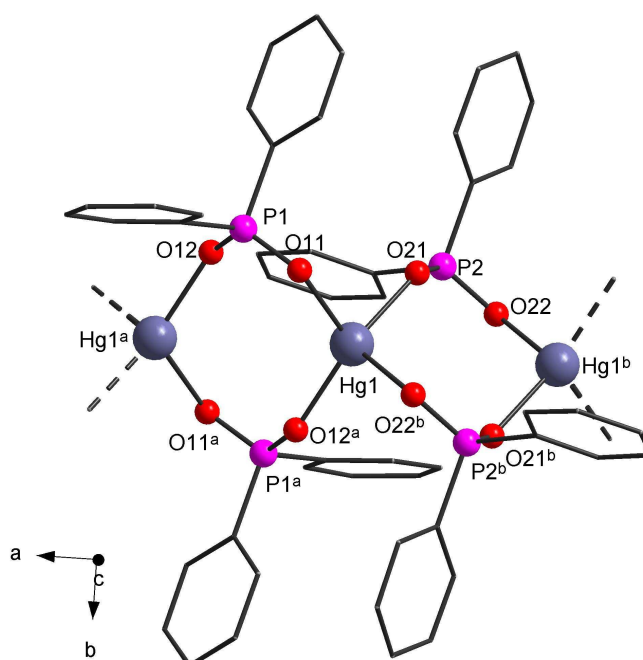


Figura 2.5. Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$. A cadeia polimérica estende-se ao longo do eixo cristalográfico a. Operadores de simetria: ^a 1-x, 1-y, 1-z, ^b -x, 1-y, 1-z.^{12,13}

Os compostos $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$, polimérico,¹³ e $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$, molecular,¹⁴ apresentam a coordenação de moléculas de piridina ao centro metálico de mercúrio(II), como mostrado nas Figuras 2.6(a) e 2.6(b). A análise estrutural do composto polimérico $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$ revela uma estrutura onde os ligantes difenilfosfinatos formam pontes duplas entre os centros metálicos de mercúrio(II) e mais duas piridinas coordenadas em posição *trans*.

O composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ é formado pela coordenação monodentada de difenilfosfinato e ácido difenilfosfínico na esfera de coordenação do metal, além das duas moléculas de piridina em posição *trans*. Observou-se a formação de uma ligação intramolecular entre os pares de ligantes difenilfosfinatos e ácido difenilfosfínico, sendo a distância de ligação igual a 1,621(4) Å. A geometria do centro metálico de mercúrio(II) é octaédrica, constituída por dois átomos de nitrogênio nas posições axiais (provenientes de duas moléculas de piridina) e por quatro átomos de oxigênio equatoriais que, para o composto polimérico, são provenientes de quatro ligantes difenilfosfinatos, e para o composto monomérico, dois átomos de oxigênio equatoriais provêm de dois ligantes difenilfosfinatos e os outros dois oxigênios provêm de dois ligantes do tipo ácido difenilfosfínico.

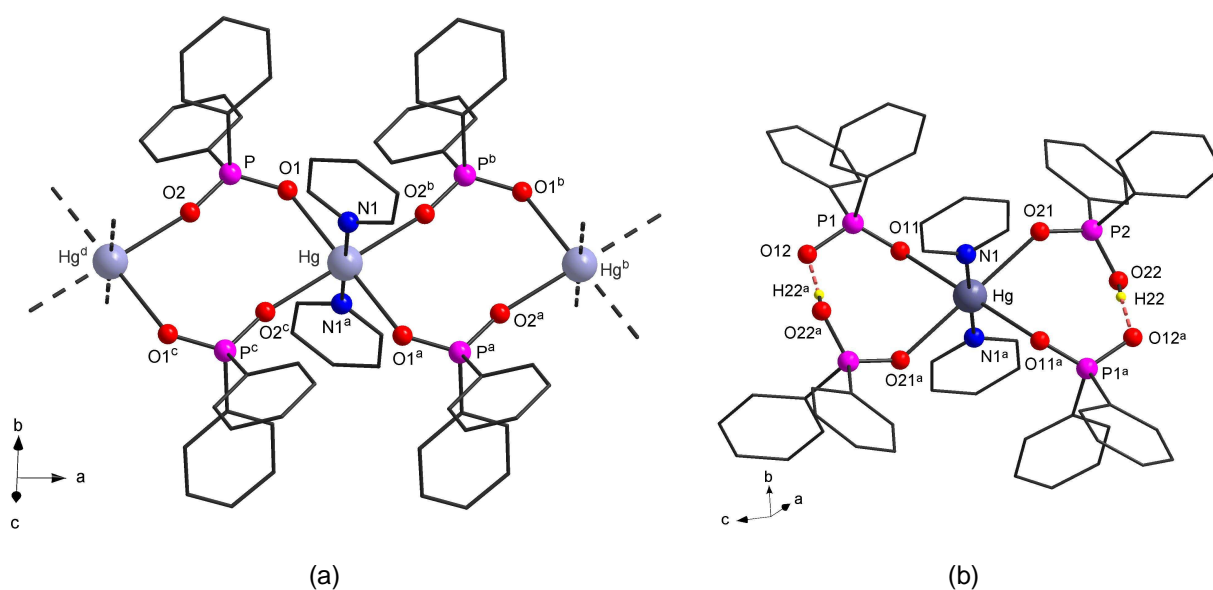


Figura 2.6. (a) Representação da estrutura cristalina do composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_n$. Operadores de simetria: ^a $1-x, 1-y, 1-z$, ^b $1+x, y, z$, ^c $-x, 1-y, 1-z$, ^d $-1+x, y, z$.¹³ (b) Representação da estrutura cristalina do composto molecular $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{HO}_2\text{PPh}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$. Operador de simetria: ^a $-x, -y, 1-z$.¹⁴

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Metodologias Sintéticas

Foram sintetizados novos compostos contendo ligantes difenilfosfinatos, obtendo-se cinco compostos envolvendo centros metálicos de chumbo(II): quatro diferentes compostos polinucleares com a incorporação de ligante hidróxido na estrutura, de fórmula molecular $[\text{Pb}_4(\text{O}_2\text{PPh}_2)_7(\text{OH})] \cdot 2,25\text{MeOH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, $[\text{Pb}_5(\text{O}_2\text{PPh}_2)_9(\text{OH})(\text{OH}_2)]_n \cdot 0,62\text{MeOH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, **2**, $[\text{Pb}_4(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4(\text{OH})_4] \cdot 2\text{MeOH}$, **3**, $[\text{Pb}_7(\text{O}_2\text{PPh}_2)_{12}(\text{OH})_2] \cdot 2\text{EtOH} \cdot 2\text{MeOH}$, **4**; e um composto contendo o ligante auxiliar bpe (*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno), de fórmula mínima $[\text{Pb}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4(\text{bpe})]_n$, **5**. Os compostos **1** e **4** são moleculares, e os compostos **2** e **5** são poliméricos, conforme elucidação da estrutura cristalina. Outros quatro compostos envolvendo ligantes difenilfosfinatos e centros metálicos de mercúrio(I) e mercúrio(II) foram obtidos a partir de reações contendo ligantes auxiliares N-doadores bpe e 4,4'-bipy, cujas fórmulas mínimas são $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{bpe})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6**, $[\text{Hg}_4(\text{O}_2\text{PPh}_2)_4(\text{bpe})_2]_n \cdot \text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **7**, $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4\text{-bipy})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, **8**, e $[\text{Hg}_4(\text{O}_2\text{PPh}_2)_8(4,4'\text{-bipy})_3]_n \cdot 2\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9**. Os compostos poliméricos **7** e **9** tiveram suas estruturas cristalinas determinadas. As análises de difração de raios-X em pó e termogravimétrica foram realizadas para os compostos **1**, **2**, **3**, **5**, **6** e **8**, dos quais obteve-se suficiente quantidade de amostra, e a análise de infravermelho foi realizada para todos os compostos.

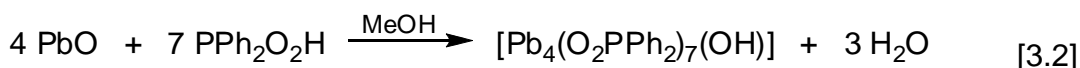
Este trabalho originou-se da continuidade da pesquisa que já vinha sendo realizada no grupo. Resultados prévios mostraram que a utilização de ligantes neutros N-doadores como piridina e 4,4'-bipiridina são capazes de se coordenar aos centros metálicos dos polímeros de difenilfosfinatos de chumbo(II) e mercúrio(II), e foi nesse sentido que este trabalho teve início com a utilização do ligante bidentado bpe, um ligante de tamanho maior em relação à 4,4'-bipiridina, que poderia levar à formação de redes, uma vez que no composto de difenilfosfinato de chumbo(II) com 4,4'-bipiridina (reportado na revisão bibliográfica), um dos átomos de nitrogênio do ligante está coordenado e o outro possui interação com o átomo de chumbo de outra cadeia de difenilfosfinato de chumbo(II). Nas reações iniciais de tentativas de coordenação do

ligante bpe ao polímero $[Pb(O_2PPh_2)_2]$, realizadas em metanol, observou-se a formação de cristais com morfologia de blocos após a evaporação lenta do solvente, e a análise da estrutura cristalina por difração de raios-X revelou tratar-se de um composto polinuclear contendo 4 átomos de chumbo (composto **1** desta dissertação). Foram então testadas reações usando mistura de solventes, e quando utilizado metanol e etanol, observou-se a formação de cristais em forma de agulhas, correspondente ao composto com a coordenação do ligante bpe, como desejado, mas também pequenos cristais em forma de blocos que, pela análise por difração de raios-X em monocristal, correspondem a um composto polinuclear com 7 átomos de chumbo (composto **4** da dissertação). A partir destas determinações, resolveu-se investigar a química de formação destes compostos polinucleares, sendo definida uma rota de obtenção do composto **1** partindo-se do óxido de chumbo(II) e do ácido difenilfosfínico. Outros compostos polinucleares também foram obtidos utilizando-se os mesmos reagentes, no entanto em quantidades e condições experimentais diferenciadas.

Os compostos polinucleares do tipo fosfinatos de chumbo(II) que tiveram sua estrutura cristalina determinada por difração de raios-X em monocristal são compostos que contêm 4, 5 e 7 átomos de chumbo(II) em sua fórmula mínima, e o número de ligantes difenilfosfinatos coordenados aos centros metálicos varia de sete a doze. O composto **1** foi obtido a partir da reação do óxido de chumbo(II) com ácido difenilfosfínico, sob agitação em metanol, na qual obteve-se o composto na forma de pó, e cristais do filtrado da reação. Os compostos **2** e **3** foram obtidos em reação do óxido de chumbo(II) e ácido difenilfosfínico em estequiometria 1:1, obtendo-se produto em forma de pó do composto **2**, e cristais do composto **3** que se formaram da solução líquida do filtrado da reação. Reações hidrotermais em estequiometria 1:1 foram realizadas utilizando-se metanol e água, obtendo-se cristais dos compostos **3** e **2**, respectivamente (**3** não apresentou difração - cristais muito pequenos, e **2** difratou com baixa qualidade mas a cela do composto foi confirmada). Os compostos **4** e **5** foram obtidos em mistura da reação envolvendo o polímero difenilfosfinato de chumbo(II) e o ligante auxiliar bpe, ambos na forma de cristais da solução reacional após deixá-la em repouso. O composto **5** foi obtido de forma pura em reação partindo-se do acetato metálico, o ácido difenilfosfínico e bpe em metanol, observando-se formação de cristais

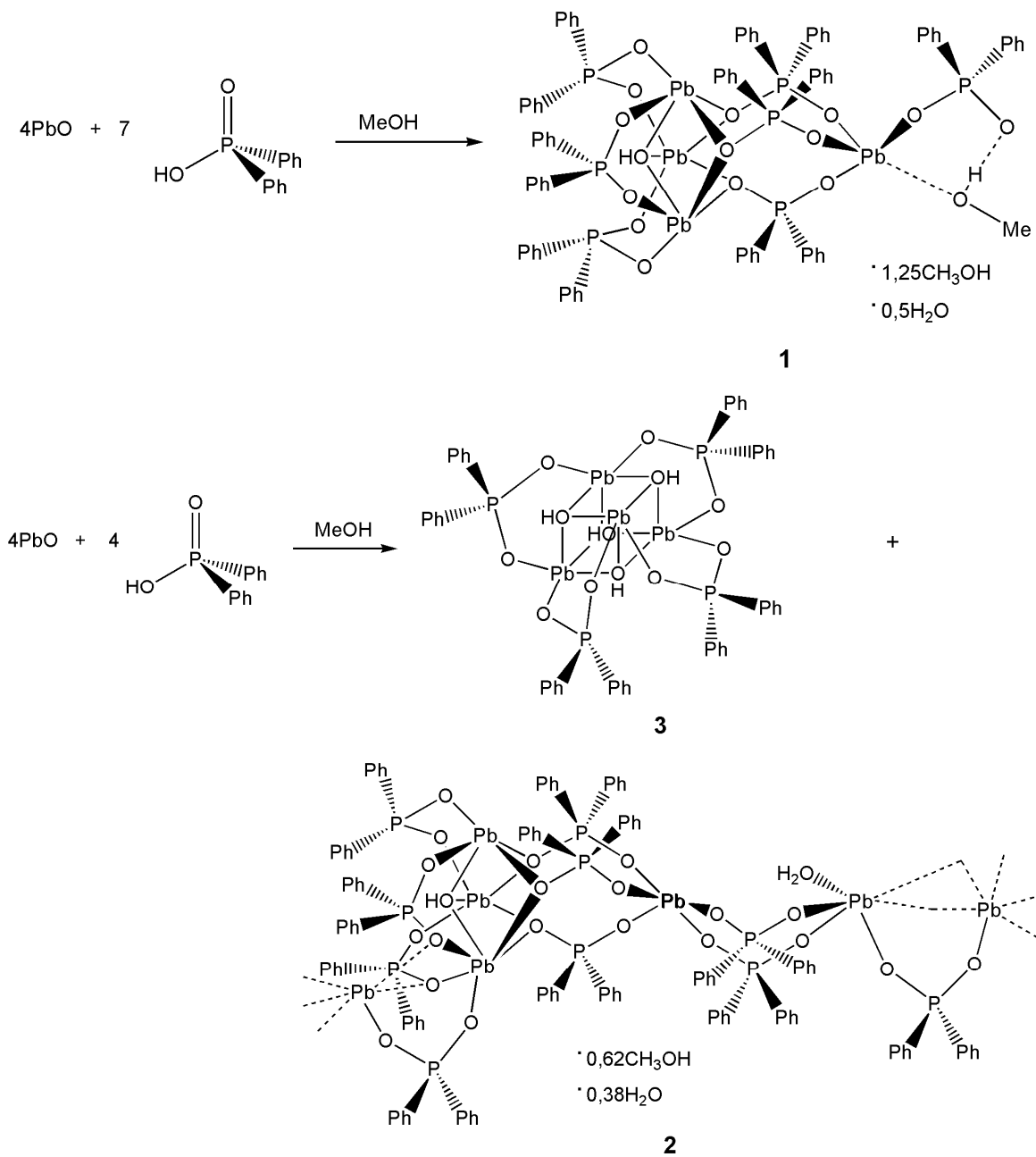
somente em forma de agulhas após repousar a solução reacional límpida. Os Esquemas 3.1, 3.2 e 3.3 mostram a representação das reações realizadas na obtenção dos compostos **1** a **5**.

A incorporação do grupo OH na estrutura cristalina é explicada com base na presença de água no solvente e nos reagentes, bem como na água que é formada durante a reação. O íon plumboso é parcialmente hidrolisado pela água, formando a espécie $[\text{PbOH}]^+$, conforme Equação 3.1.^{15,16} Se analisarmos a equação de formação da estrutura básica do composto **1**, observa-se a formação de moléculas de água, conforme mostrado na Equação 3.2, as quais também podem estar hidrolisando o íon Pb^{2+} no meio da reação.

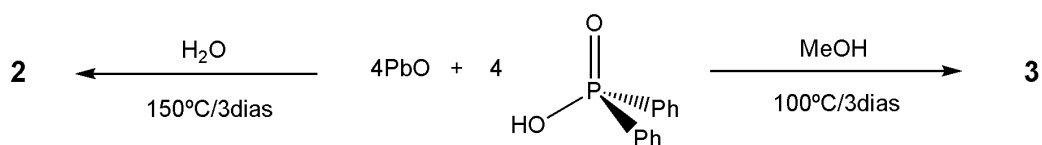


A formação de pontes hidróxido em compostos polinucleares de lantanídeos é explicada pela presença de água no solvente metanol e nos sais metálicos de partida, pela hidrólise parcial dos traços de água presentes na mistura da reação em metanol, exposta ao ar.¹⁷ Em alguns casos é feita também adição de excesso de base (triethylamina), o que leva à desprotonação das moléculas de água coordenadas.^{18,19}

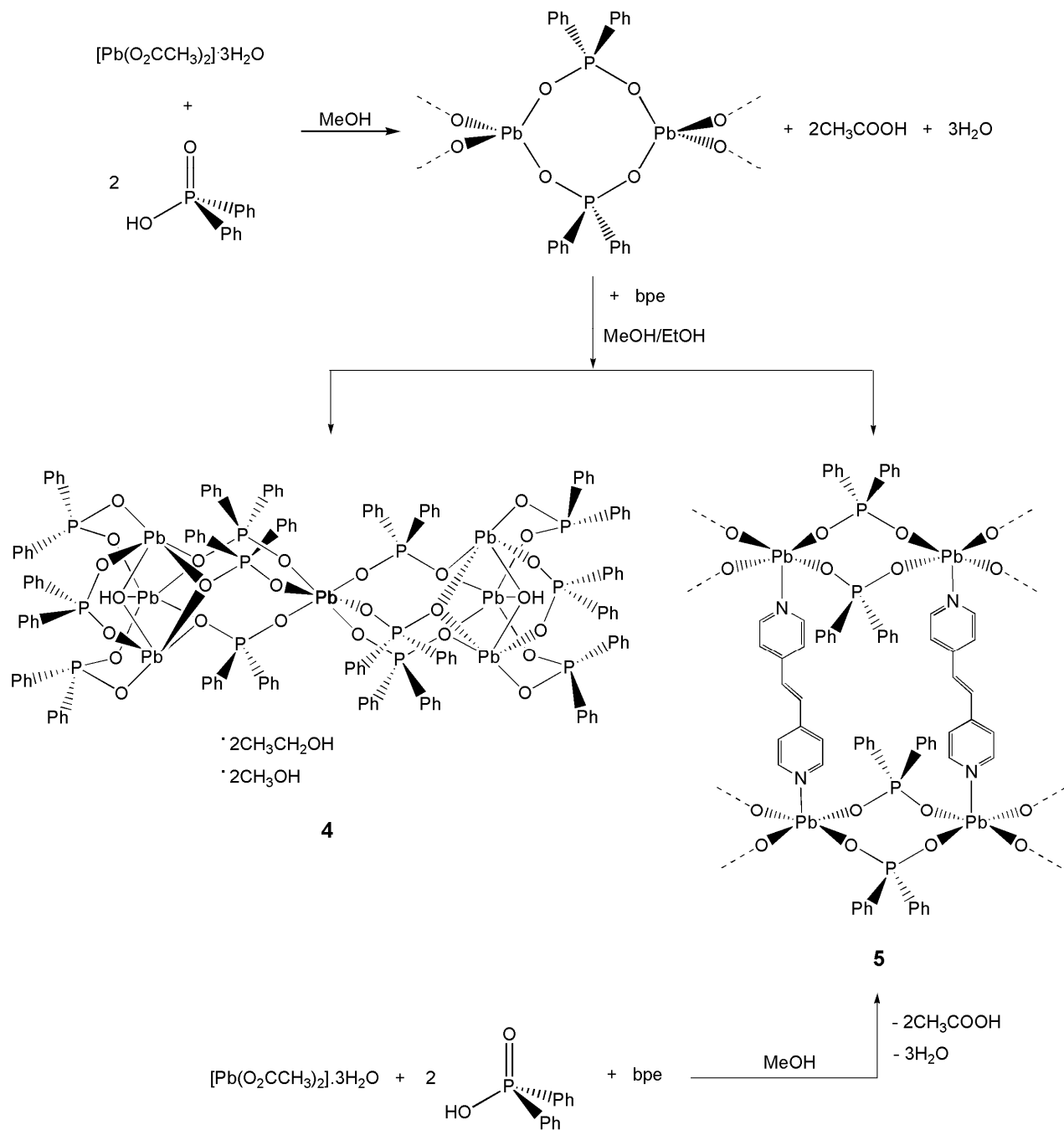
O composto $[\text{Pb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **3**, permanece com estrutura cristalina a ser confirmada, uma vez que não foi possível a obtenção de cristais. O composto contém o íon cluster $[\text{Pb}_4(\text{OH})_4]^{4+}$ em forma de cubano, semelhante da literatura,^{20,21} neste caso envolvendo ligante fosfinato.



Esquema 3.1. Representação das reações realizadas para obtenção dos compostos 1, 2 e 3.

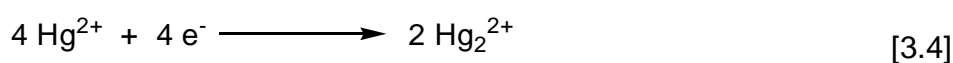
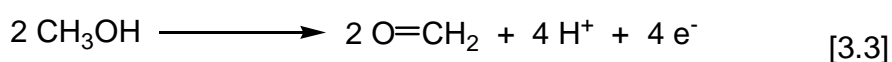


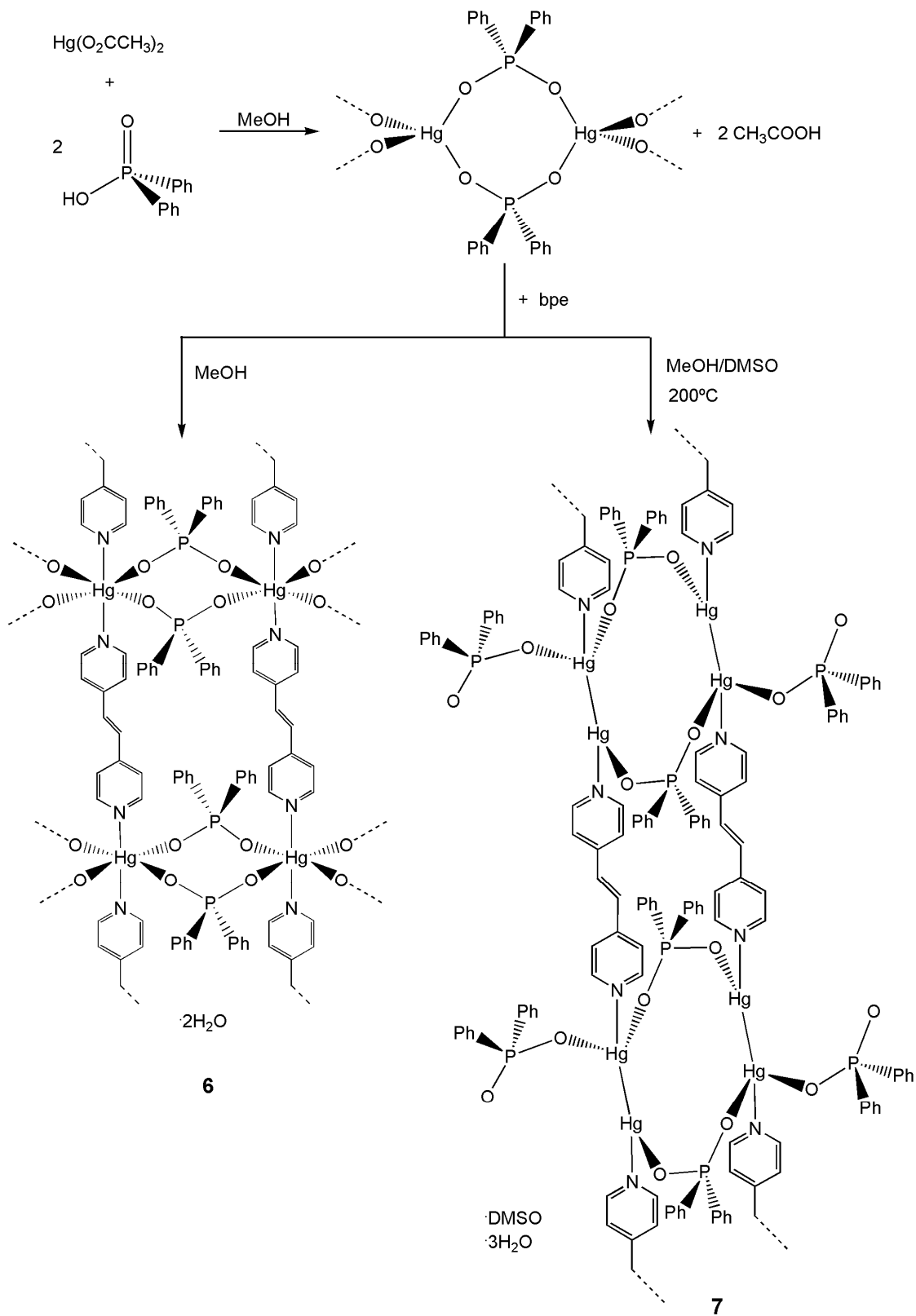
Esquema 3.2. Representação das reações solvo(hidro)termais realizadas na obtenção dos compostos 2 e 3.



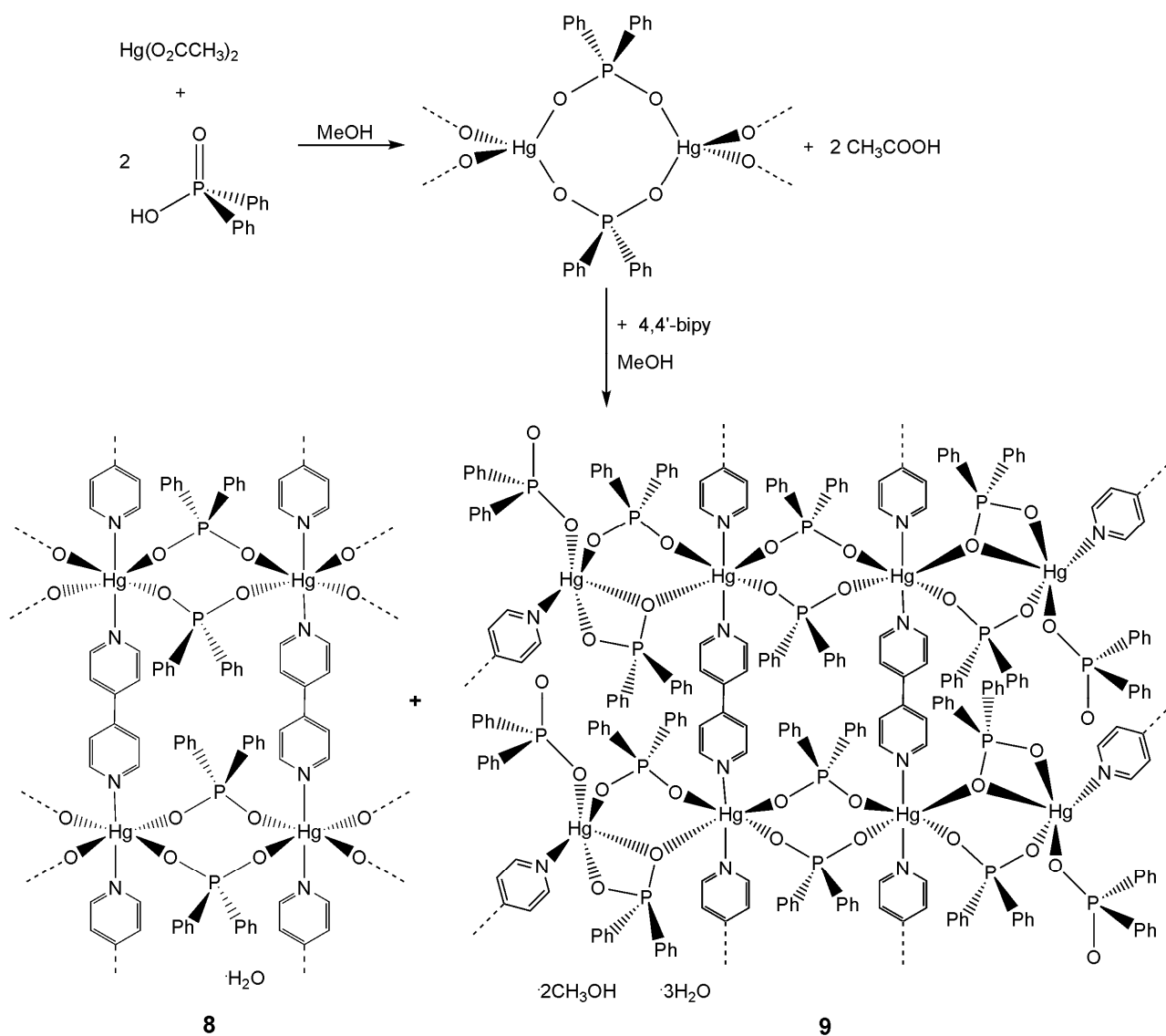
Esquema 3.3. Representação das reações realizadas para obtenção dos compostos **4** e **5**.

Os polímeros de coordenação envolvendo centro metálico de mercúrio foram obtidos em reações partindo-se do polímero de difenilfosfinato de mercúrio(II) na presença de ligantes auxiliares bpe e 4,4'-bipy em diferentes condições experimentais. O composto **6** foi sintetizado a partir da mistura do polímero inicial de difenilfosfinato de mercúrio(II) e o ligante auxiliar bpe, em solução metanólica, reação na qual observou-se dissolução do polímero de difenilfosfinato de mercúrio(II) com a adição de bpe, e consecutiva precipitação do produto **6** na forma de pó. O composto **7** foi obtido da reação do polímero de difenilfosfinato de mercúrio(II), dissolvido em dimetilsulfóxido/metanol e adição do ligante neutro bpe à solução, quando o precipitado formado foi mantido sob agitação e forte aquecimento até ocorrer dissolução, havendo formação de cristais da solução após deixá-la em repouso. Os compostos **8** e **9** foram obtidos da reação envolvendo o ligante 4,4'-bipy e difenilfosfinato de mercúrio(II) sob agitação em metanol, reação na qual observou-se dissolução do polímero inicial com a adição de 4,4'-bipy e consecutiva precipitação do composto **8**, e da solução líquida do filtrado desta reação formaram-se alguns cristais do composto **9**. A obtenção do polímero de coordenação **7** com centros metálicos de mercúrio(I) ocorreu devido à redução do centro metálico na presença de metanol, conforme as semi-reações 3.3 e 3.4. Os esquemas 3.4 e 3.5 mostram a representação das reações realizadas na obtenção dos compostos **6** a **9**.





Esquema 3.4. Representação das reações de obtenção dos compostos 6 e 7.



Esquema 3.5. Representação da reação de obtenção dos compostos **8** e **9**.

3.2. Fosfinatos de chumbo(II)

3.2.1. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos de chumbo(II)

3.2.1.1 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**

O composto $[\{\mu_3\text{-}(\text{hidroxo-}1:2:3\kappa^3\text{O})\}\text{-}\{\text{tris-}\mu\text{-}(\text{difenilfosfinato-}1\kappa\text{O}:2\kappa\text{O}';1\kappa\text{O}:3\kappa\text{O}';2\kappa\text{O}:3\kappa\text{O}')\}\text{-}\{\text{tris-}\mu_3\text{-}(\text{difenilfosfinato-}1:2\kappa^2\text{O}:4\kappa\text{O}';1:3\kappa^2\text{O}:4\kappa\text{O}';2:3\kappa^2\text{O}:4\kappa\text{O}')\}\text{-}\{\text{difenilfosfinato-}4\kappa\text{O}\}\text{tetrachumbo(II)}]$ solvato metanol e água, $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)]\cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, possui sete ligantes difenilfosfinatos, um ligante hidroxido e quatro átomos de chumbo(II) em sua fórmula molecular. A unidade assimétrica corresponde a uma fórmula molecular, como discutido no capítulo 4.

No composto **1** há uma estrutura de cluster, com um ligante hidroxido ligando-se em ponte do tipo $\mu_3\text{-OH}$ com três átomos de Pb^{2+} . A formação da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ deve-se à coordenação de ligante hidroxido encapuzando a face do triângulo de três átomos de Pb, e de três ligantes difenilfosfinatos realizando ponte $\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2$ nas arestas entre esses átomos de chumbo, dando uma alta estabilidade à unidade, mostrada na Figura 3.1. Esta unidade liga-se a um quarto átomo de chumbo, denominado Pb4 por três ligantes difenilfosfinatos em ponte $\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2$, conforme Figuras 3.2 e 3.3.

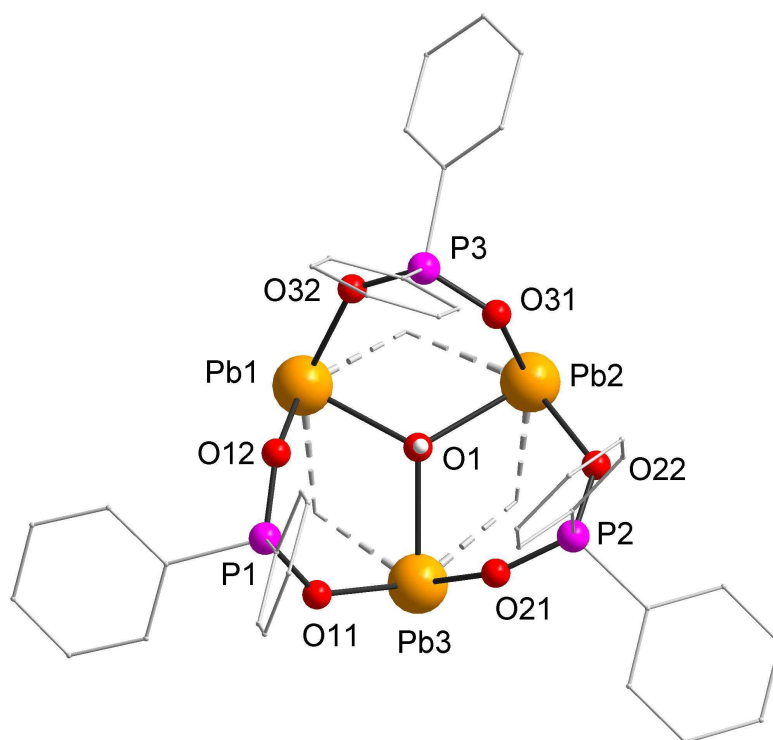


Figura 3.1. Representação da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ do composto **1**.

O átomo Pb4 tem interação com uma molécula de metanol. A distância desta interação Pb4--O2A é igual a 2,881(7) Å, no entanto mais curta que a soma dos raios de van der Waals para os átomos envolvidos (3,91 Å).²² Um número limitado de estruturas cristalinas com metanol coordenado a um íon chumbo(II) é reportado na literatura, com distâncias de ligação Pb–O_(MeOH) de 2,450(1) Å,²³ 2,530(8) Å,²⁴ 2,651(9) Å,²⁵ e 2,559(10) Å.²⁶ O átomo O72A do fosfinato terminal realiza ligação de hidrogênio com esta molécula de metanol, sendo a distância H2A...O72A igual a 1,1826(3) Å, formando um anel de 6 membros, como pode ser visto na Figura 3.2. A representação de todas as ligações de hidrogênio pode ser visualizada na Figura 3.3, e as distâncias estão listadas na Tabela 3.1. Vale ressaltar que a letra “A” utilizada na nomeação dos átomos P7A, O71A e O72A não está relacionada com operador de simetria, e foi utilizada para diferenciar a posição destes átomos na solução de desordem do ligante, que é discutida na seção 4.1.1 do capítulo 4.

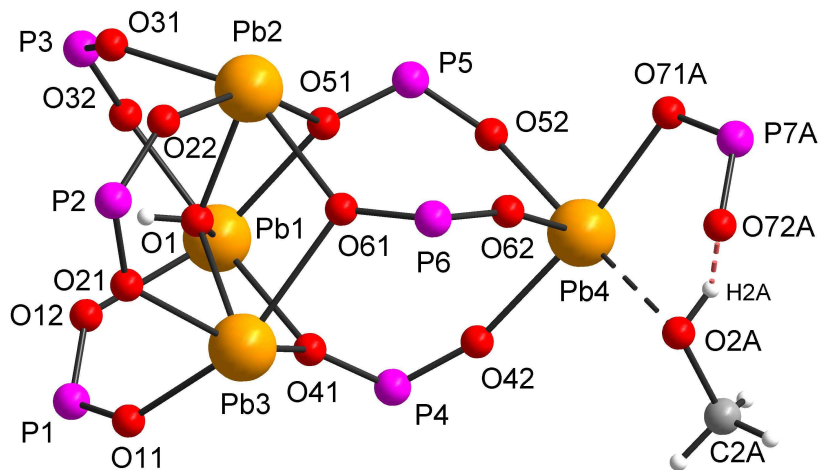


Figura 3.2. Representação do composto 1 com omissão das fenilas dos ligantes difenilfosfinatos e das moléculas solvato, com exceção da molécula de metanol que apresenta interação com o átomo de chumbo Pb4.

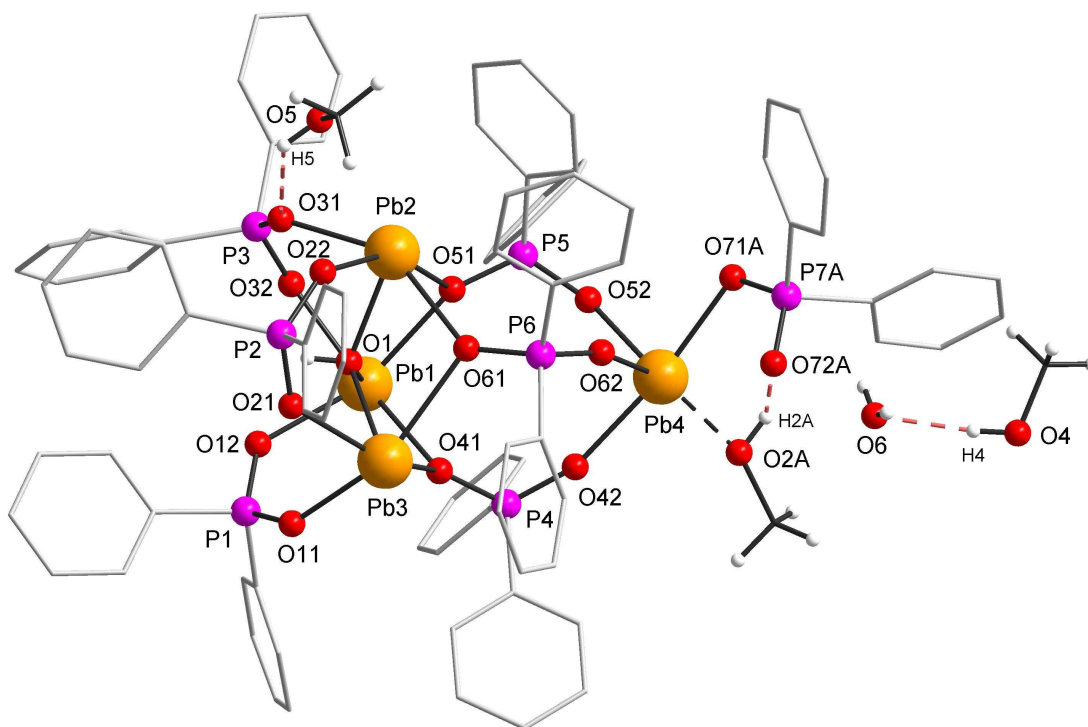


Figura 3.3. Representação das ligações de hidrogênio presentes no composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$, **1**, com as moléculas de solvato presentes na estrutura.

Tabela 3.1. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) das ligações de hidrogênio do composto **1**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
O4-H4...O6	0,84	1,89	2,724(12)	173,8
O5-H5...O31	0,84	2,43	2,902(10)	116,0
O2A-H2A...O72A	0,84	1,18	1,849(12)	131,5

A geometria para os átomos de chumbo(II) presentes na estrutura do cluster **1** é quadrática piramidal distorcida, sendo que para íons metálicos pentacoordenados, o estudo da geometria é auxiliado mediante a análise do parâmetro geométrico τ

(tau).^{27,28, *2} O valor do parâmetro τ é igual a 0,11 para Pb1, 0,12 para Pb2, 0,17 para Pb3, e 0,14 para Pb4. Para os poliedros de coordenação dos átomos Pb1, Pb2 e Pb3, os átomos que formam a base da pirâmide são os átomos de oxigênio de ligantes difenilfosfinatos, e a posição apical é ocupada pelo oxigênio O1 do ligante hidroxio, sendo que cada poliedro PbO_5 compartilha uma aresta com cada outro poliedro, como mostra a Figura 3.4. O poliedro de coordenação do átomo de chumbo Pb4 é formado por átomos de oxigênio provenientes de quatro difenilfosfinatos e um oxigênio (O2), da molécula de metanol, estando a posição apical ocupada pelo átomo de oxigênio O62 de um ligante difenilfosfinato. Portanto, a geometria de coordenação dos íons Pb^{2+} do composto em questão mostra a evidência da presença do par isolado de elétrons, estereoquimicamente ativo, no espaço 'vazio' da esfera de coordenação. A representação individual da geometria de coordenação dos átomos de chumbo do composto **1** está mostrada na Figura 3.5. Os ângulos de ligação O–Pb–O estão listados na Tabela 3.3, sendo importante destacar que os ângulos O1–Pb–O_{base} são todos menores a 90°, mostrando o grande espaço que o par isolado ocupa na esfera de coordenação do chumbo.

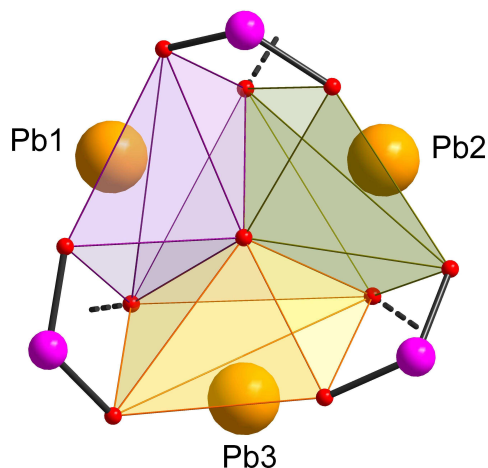


Figura 3.4. Representação dos poliedros PbO_5 que compartilham arestas. As fenilas e o átomo de hidrogênio do ligante hidroxio foram omitidos.

^{*2} O valor de τ é definido como a diferença entre os dois maiores ângulos doador–metal–doador dividido por 60, um valor que é 0 para uma geometria quadrática piramidal ideal e 1 para uma geometria bipiramidal trigonal.²⁵

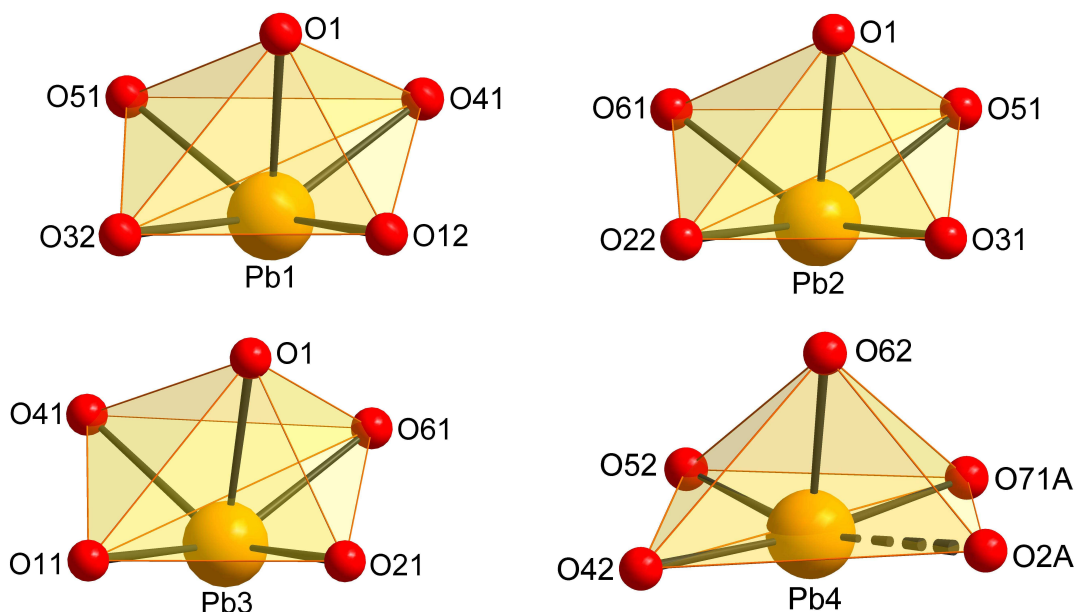


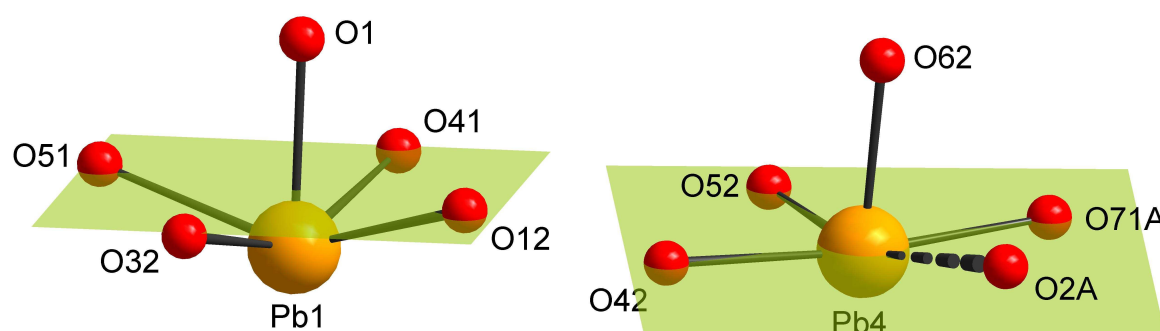
Figura 3.5. Representação da geometria de coordenação para os átomos de chumbo(II) do composto 1.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio ligados aos átomos de chumbo comprova uma maior ou menor distorção da geometria quadrática piramidal. Todos os átomos de Pb encontram-se afastados do plano médio calculado para os átomos de oxigênio componentes da base: o átomo Pb1 encontra-se afastado do plano médio a uma distância de $0,6421(3)$ Å, em direção contrária ao átomo O1; o átomo Pb2 encontra-se afastado com a distância de $0,6043(3)$ Å, em direção oposta à O1; Pb3 encontra-se afastado por $0,6956(3)$ Å, também em direção oposta à O1; e Pb4, por $0,2142(14)$ Å, em direção oposta à O62. A Tabela 3.2 apresenta a distância entre os átomos de Pb e o plano médio e a distância para cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio calculado (PM). Os planos A, B, C e D correspondem aos planos formados pelos átomos da base da pirâmide para a geometria de coordenação dos átomos Pb1, Pb2, Pb3 e Pb4, respectivamente. A Figura 3.6 ilustra o deslocamento dos átomos em relação ao plano médio para Pb1 e Pb4, por exemplo.

Tabela 3.2. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto **1**.

Plano A		Plano B		Plano C		Plano D	
Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM
*O12	0,0614(<1)	*O22	0,0733(<1) [±]	*O11	0,1041(<1) [±]	*O42	0,0972(11) [±]
*O32	0,0687(<1) [±]	*O31	0,0635(<1)	*O21	0,0940(<1)	*O52	0,1195(15)
*O41	0,0556(<1) [±]	*O51	0,0576(<1) [±]	*O41	0,0944(<1)	*O71A	0,1092(14) [±]
*O51	0,0629(<1)	*O61	0,0673(<1)	*O61	0,0843(<1) [±]	*O2A	0,0870(11)
Pb1	0,6421(3) [±]	Pb2	0,6043(3) [±]	Pb3	0,6956(3) [±]	Pb4	0,2142(14) [±]

* átomos que definem o respectivo plano para cada átomo de chumbo; [±] indica um afastamento do plano médio na direção oposta ao átomo localizado no ápice da pirâmide; os demais valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo localizado no ápice da pirâmide.

**Figura 3.6.** Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio, mostrado em verde, para Pb1 e Pb4.

O composto **1** tem dois diferentes tipos de ligantes em sua estrutura: difenilfosfinatos e hidróxido. O ânion hidróxido (OH^-) atua como um ligante em ponte entre três cátions Pb^{2+} . A distância $\text{Pb}-\text{O}_{\text{hidróxido}}$ observada na unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ varia de 2,328(2) a 2,428(2) Å, valores próximos aos observados em compostos de chumbo da literatura com ligação $\mu_3\text{-OH}$: 2,328(8)–2,513(8) Å,⁶ e 2,330(14)–2,511(13) Å.²⁹ Os comprimentos de ligação $\text{Pb}-\text{O}_{\text{fosfinato}}$ estão entre 2,2513(2) e 2,7120(4) Å (média de 2,4343(3) Å, valor próximo ao observado nos compostos $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{py})]_n$ e $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(4,4'\text{-bipy})]_n$ com médias de 2,483(4) e 2,4666(19) Å, respectivamente).¹² Para cada átomo de Pb, que contém quatro ligações

Pb–O_{fosfinato}, duas ligações são mais curtas e as outras duas são mais longas, fato que está associado à influência da energia de repulsão envolvendo o par isolado de elétrons, estereoquimicamente ativo.² Para os átomos de chumbo Pb1 a Pb3, observa-se maior comprimento nas ligações Pb–O_{fosfinato} que envolvem os átomos de oxigênio dos ligantes que fazem ponte μ_3 -O₂PPh₂, os quais estão em posição *cis* (considerando-se o plano formado pelos quatro átomos de oxigênio de difenilfosfinatos). Para Pb4, o qual envolve somente coordenação de difenilfosfinatos, a ligação mais curta é Pb4–O62 (*trans*, na direção oposta ao par isolado de elétrons), sendo mais longas as distâncias Pb–O próximas ao par isolado de elétrons, conforme Esquema 1.2 e Figura 1.1. Os principais comprimentos de ligação metal–ligante estão listados na Tabela 3.3.

Os comprimentos de ligação P–O dos ligantes difenilfosfinatos que contém os átomos de fósforo P1 e P2 são equivalentes (P1–O11 = 1,5147(4) Å, P1–O12 = 1,5138(5) Å; P2–O21 = 1,5133(5) Å, P2–O22 = 1,5125(5) Å), indicando uma deslocalização da carga negativa entre os dois átomos de oxigênio. Para os demais ânions fosfinatos é possível identificar diferenças nos comprimentos de ligação entre os átomos de fósforo e oxigênio, o que indica certa localização da carga negativa, fazendo com que os ligantes tenham um caráter O=P–O predominante. De certo modo, leva à distinção de ligações simples e duplas (P–O e P=O). É interessante mencionar que nos ligantes com o átomo de fósforo P4, P5 e P6, que fazem ponte μ_3 -O₂PPh₂, a ligação simples P–O é aquela na qual o átomo de oxigênio se coordena a dois íons metálicos da unidade {Pb₃(μ_3 -OH)(μ -O₂PPh₂)₃} (no caso, os átomos de oxigênio são O41, O51 e O61). E o ânion com o átomo P7, a ligação dupla corresponde à ligação com o oxigênio O72, indicando que esse ligante se coordena ao átomo Pb4 a partir do oxigênio que participa da ligação simples P–O. A Tabela 3.4 lista os comprimentos e ângulos de ligação fósforo–oxigênio, observados para o composto **1**.

Tabela 3.3. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação metal–ligante para o composto 1.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pb1...Pb2	3,9283(2)		
Pb1...Pb3	3,9609(2)		
Pb2...Pb3	3,9861(2)		
Pb1–O1	2,328(2)	O1–Pb1–O12	74,58(6)
Pb1–O12	2,3847(4)	O1–Pb1–O32	82,59(6)
Pb1–O32	2,3502(3)	O1–Pb1–O41	69,97(6)
Pb1–O41	2,5624(3)	O1–Pb1–O51	73,02(6)
Pb1–O51	2,5113(3)	O12–Pb1–O32	84,604(11)
		O12–Pb1–O41	91,606(11)
		O12–Pb1–O51	145,827(12)
		O32–Pb1–O41	152,282(11)
		O32–Pb1–O51	80,780(11)
		O41–Pb1–O51	87,368(11)
Pb2–O1	2,334(2)	O1–Pb2–O22	85,89(6)
Pb2–O22	2,3665(4)	O1–Pb2–O31	78,48(6)
Pb2–O31	2,3915(3)	O1–Pb2–O51	69,23(6)
Pb2–O51	2,7120(4)	O1–Pb2–O61	70,89(5)
Pb2–O61	2,4711(3)	O22–Pb2–O31	83,337(11)
		O22–Pb2–O51	154,841(12)
		O22–Pb2–O61	83,650(11)
		O31–Pb2–O51	94,839(11)
		O31–Pb2–O61	147,414(12)
		O51–Pb2–O61	84,687(11)
Pb3–O1	2,428(2)	O1–Pb3–O11	85,25(5)
Pb3–O11	2,3646(3)	O1–Pb3–O21	74,17(6)
Pb3–O21	2,3442(4)	O1–Pb3–O41	69,38(5)
Pb3–O41	2,5086(3)	O1–Pb3–O61	66,67(5)
Pb3–O61	2,6364(4)	O11–Pb3–O21	83,143(12)
		O11–Pb3–O41	81,999(11)
		O11–Pb3–O61	151,763(12)
		O21–Pb3–O41	141,512(12)
		O21–Pb3–O61	91,609(11)
		O41–Pb3–O61	85,187(11)
Pb4–O42	2,4157(4)	O42–Pb4–O52	85,639(12)
Pb4–O52	2,2808(3)	O42–Pb4–O62	91,378(12)
Pb4–O62	2,2513(4)	O42–Pb4–O71A	172,570(13)
Pb4–O71A	2,3984(4)	O52–Pb4–O62	88,894(12)
Pb4--O2A	2,881(7)	O52–Pb4–O71A	88,426(12)
		O62–Pb4–O71A	84,033(12)
		O2A--Pb4–O42	100,02(17)
		O2A--Pb4–O52	164,25(14)
		O2A--Pb4–O62	76,36(11)
		O2A--Pb4–O71A	84,61(18)

Tabela 3.4. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto **1**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,5147(4)	O11–P1–O12	117,51(3)
P1–O12	1,5138(5)		
P2–O21	1,5133(5)	O21–P2–O22	117,77(3)
P2–O22	1,5125(5)		
P3–O31	1,5132(4)	O31–P3–O32	117,12(3)
P3–O32	1,5083(5)		
P4–O41	1,5185(5)	O41–P4–O42	118,19(3)
P4–O42	1,4953(5)		
P5–O51	1,5144(5)	O51–P5–O52	117,39(3)
P5–O52	1,5017(4)		
P6–O61	1,5197(4)	O61–P6–O62	117,30(3)
P6–O62	1,4983(5)		
P7A–O71A	1,5143(4)	O71A–P7–O72A	116,06(3)
P7A–O72A	1,4964(5)		

3.2.1.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**

O polímero de coordenação *catena*-poli $[\{\mu_3$ -(hidroxo-1:2:3 κ^3 O)-tris- μ -(difenilfosfinato-1 κ O:2 κ O';1 κ O:3 κ O';2 κ O:3 κ O')trichumbo(II))-tris- μ_3 -(difenilfosfinato-1:2 κ^2 O:4 κ O';1:3 κ^2 O:4 κ O';2:3 κ^2 O:4 κ O')chumbo(II)-bis- μ -(difenilfosfinato-4 κ O:5O';4 κ O:5 κ O')\{(aqua-5 κ O)chumbo(II))- μ -(difenilfosfinato-5 κ O:1' κ O')] solvato metanol/água, $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**, compõe-se, em sua estrutura básica, de nove ligantes difenilfosfinatos, um ligante hidroxos, uma molécula de água e cinco átomos de chumbo(II), e corresponde à unidade assimétrica do composto, discutida no capítulo 4.

O polímero de coordenação **2** contém a unidade $\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}$, como no composto **1**. Esta unidade se liga a um átomo de chumbo vizinho (átomo Pb4) pela direita por três ligações em ponte $\mu_3-O_2PPh_2$, e a outro átomo de chumbo (Pb5^d) pela esquerda por uma ponte simples $\mu-O_2PPh_2$. O átomo de chumbo Pb5 possui uma molécula de água coordenada, e está conectado ao átomo de chumbo Pb4 por duas

pontes $\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2$ de dois ligantes difenilfosfinatos, conforme projeção mostrada na Figura 3.7. Dessa forma, um átomo de chumbo da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ é hexacoordenado, com geometria octaédrica distorcida. Observa-se interação de forças de van der Waals de dois oxigênios, O11 e O31, constituintes da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$, com o átomo de chumbo Pb5, com distâncias mais curtas do que a soma dos raios de van der Waals (3,91 Å), sendo: $\text{Pb5}\text{-O11}^b = 2,924(4)$ Å e $\text{Pb5}\text{-O31}^b = 3,157(4)$ Å. O polímero de coordenação **2** cresce na direção [0 1 0] (ao longo do eixo cristalográfico *b*), como mostra a projeção da estrutura completa, com as fenilas em cores mais claras, na Figura 3.8.

Ao átomo de chumbo Pb5 há uma molécula de água coordenada, cuja distância de ligação $\text{Pb5}\text{-O4}^b$ é de 2,762(5) Å, valor próximo aos observados na literatura para ligações $\text{Pb}\text{-O}_{(\text{H}_2\text{O})}$: 2,26(2)–2,715(15) Å;⁶ 2,720(5) e 2,893(6) Å;⁷ 2,463(6) Å;²⁶ 2,685(18) Å;²⁹ 2,599(8) e 2,742(7) Å.³⁰ A distância observada para este composto está entre as mais alongadas, provavelmente devido à ligação de hidrogênio que os átomos de hidrogênio H4A e H4B realizam com os átomos de oxigênio O71 e O81 (coordenados ao átomo de chumbo Pb4) de dois ligantes difenilfosfinatos. As distâncias das ligações de hidrogênio estão listadas na Tabela 3.5, e a representação destas ligações pode ser melhor visualizada na projeção em destaque na Figura 3.9.

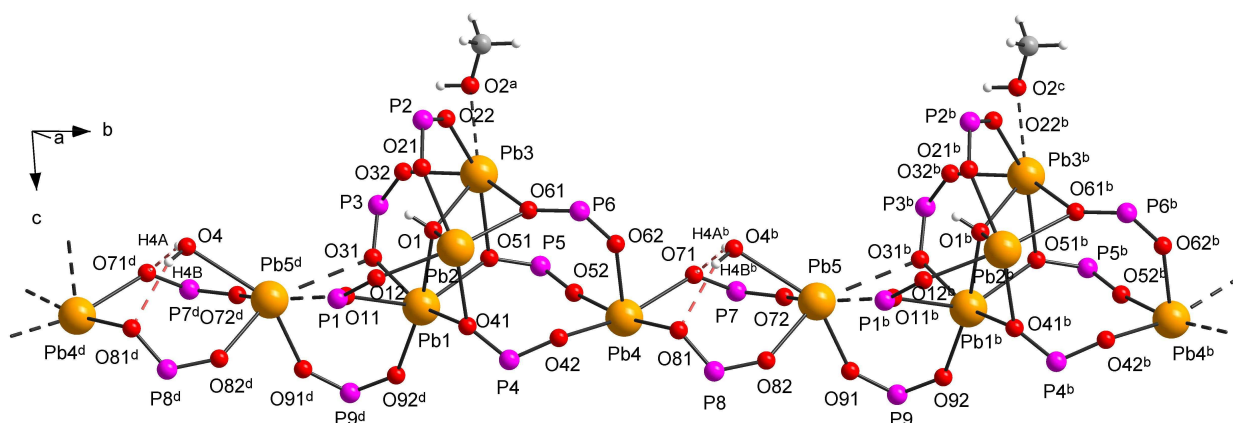


Figura 3.7. Representação do polímero de coordenação **2** com omissão das fenilas e da molécula de água solvato. Operadores de simetria: ^a $x, y, -1+z$, ^b $x, 1+y, z$, ^c $x, 1+y, -1+z$, ^d $x, -1+y, z$.

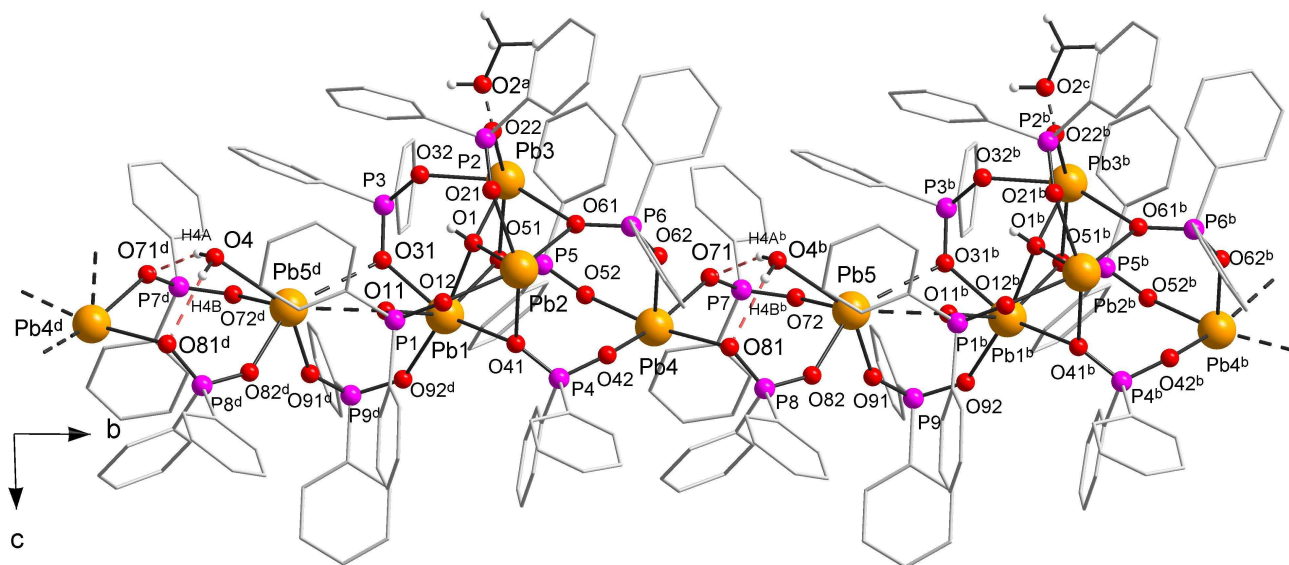


Figura 3.8. Representação no plano bc para o polímero de coordenação $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH$, **2**. Operadores de simetria: $^a x, y, -1+z$, $^b x, 1+y, z$, $^c x, 1+y, -1+z$, $^d x, -1+y, z$.

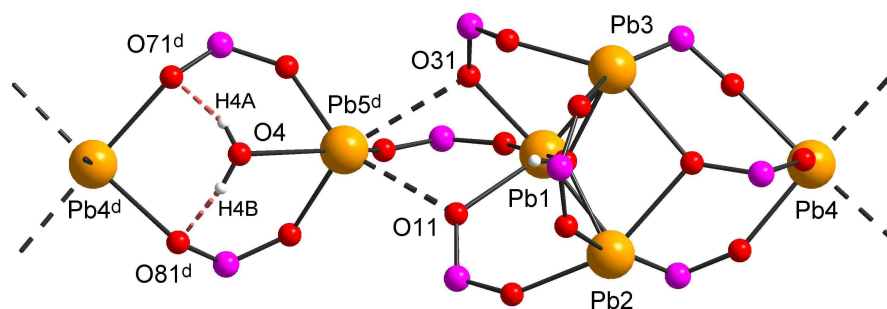


Figura 3.9. Representação das ligações de hidrogênio intramoleculares no composto **2** em linhas pontilhadas vermelhas, e das interações Pb–O em linhas pontilhadas pretas. Operador de simetria: $^d x, -1+y, z$.

Tabela 3.5. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) das ligações de hidrogênio do composto **2**.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(DHA)$
O3–H3A...O3 ^e	0,84	2,07	2,75(2)	138,3
O4–H4A...O71 ^d	0,839(10)	2,04(3)	2,825(6)	155(6)
O4–H4B...O81 ^d	0,839(10)	2,10(5)	2,807(6)	142(6)

Simetria: $^d x, -1+y, z$, $^e 2-x, 1-y, 1-z$.

No composto **2** são observados dois tipos de geometria. Os átomos de chumbo Pb2, Pb3 e Pb4 possuem geometria quadrática piramidal, e os átomos Pb1 e Pb5 apresentam geometria octaédrica distorcida. Nos poliedros de coordenação dos átomos Pb2 e Pb3 (da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$), a posição apical da pirâmide é ocupada pelo átomo de oxigênio O1 (proveniente da coordenação de hidroxos) e a base é formada por quatro oxigênios provenientes de quatro ligantes difenilfosfinatos, com valor do parâmetro $\tau = 0,06$ para Pb2 e 0,20 para Pb3. O poliedro de coordenação de Pb4 é constituído por cinco átomos de oxigênio de cinco diferentes ligantes difenilfosfinatos, e o valor do parâmetro τ é de 0,13. O átomo Pb1, localizado em um ambiente octaédrico levemente distorcido, é formado por seis átomos de oxigênio, dentre eles um dos átomos vem do ligante hidroxos, o qual ocupa uma das posições axiais, estando a outra posição ocupada pelo átomo O92^d do ligante difenilfosfinato em ponte $\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2$, e as posições equatoriais correspondem aos átomos de oxigênio de quatro difenilfosfinatos. O ângulo O1–Pb1–O92^d igual a 170,45(15)° comprova uma pequena distorção na geometria. O átomo Pb5, tetracoordenado, com mais duas interações Pb–O de dois ligantes difenilfosfinatos da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$, possui geometria octaédrica altamente distorcida, pois principalmente o ângulo O91–Pb5–O4^b = 147,32(15)°, entre as posições axiais (oxigênio O91 de um ligante difenilfosfinato e oxigênio O4 de uma molécula de água coordenada), encontra-se distante do ângulo ideal de 180°. Os poliedros de coordenação dos átomos Pb1, Pb2, Pb3 e Pb5^d possuem arestas em comum, como mostra a Figura 3.10. Na Figura 3.11 estão ilustrados, individualmente, os poliedros de coordenação dos átomos de chumbo cristalograficamente independentes, do composto **2**.

O átomo Pb3, se for considerada a interação Pb3–O2 de uma molécula de metanol, cuja distância Pb3–O2 é 2,840(10) Å, possui geometria octaédrica hemidirecionada, no entanto ela existe em 62% da composição cristalina do composto. As posições axiais são ocupadas pelos átomos de oxigênio O1, do ligante hidroxos, e O2^a, da molécula de metanol. A representação poliédrica da geometria é mostrada na Figura 3.12.

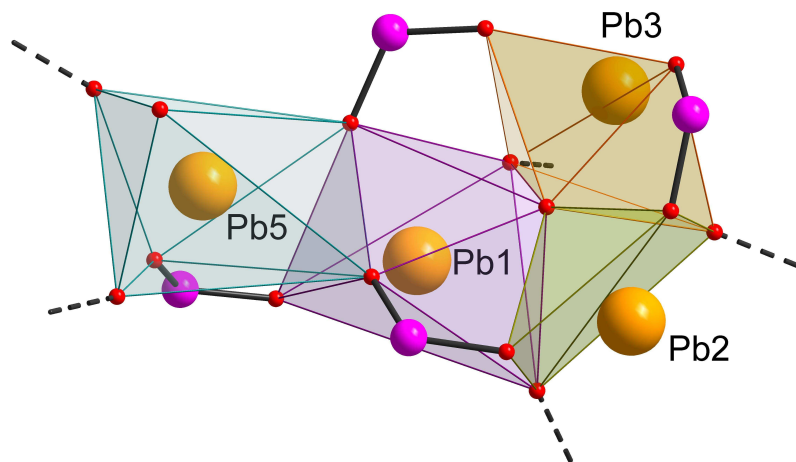
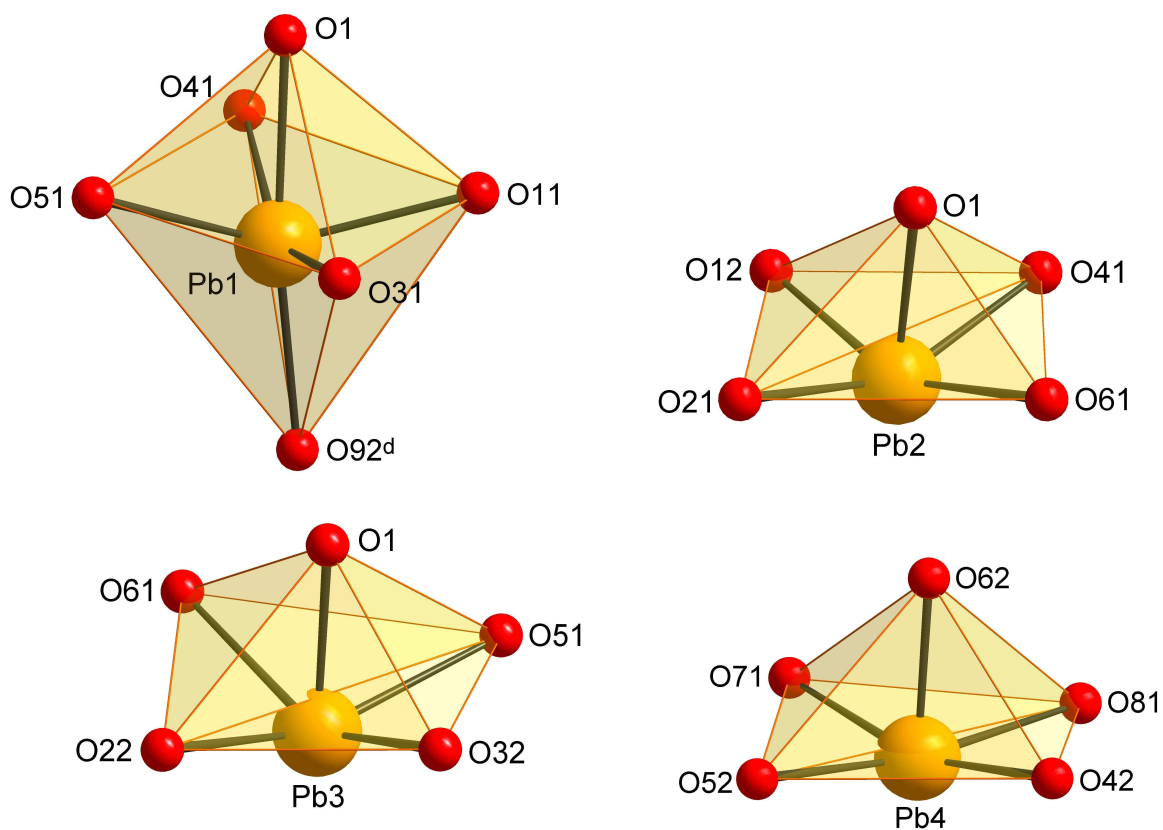


Figura 3.10. Representação dos poliedros de coordenação que compartilham arestas, no composto 2.



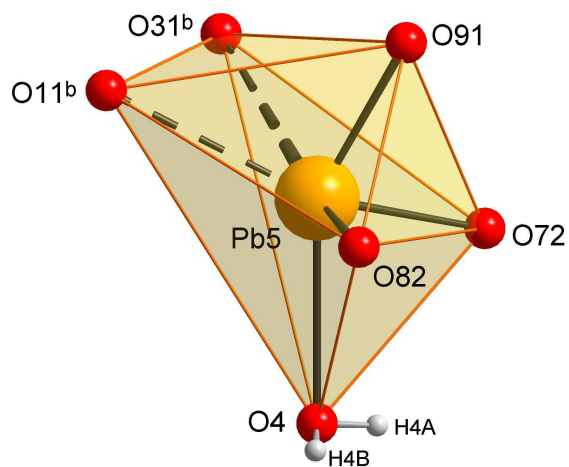


Figura 3.11. Representação da geometria de coordenação para os átomos de chumbo do composto **2**. Operadores de simetria: ^b $x, 1+y, z$, ^d $x, -1+y, z$.

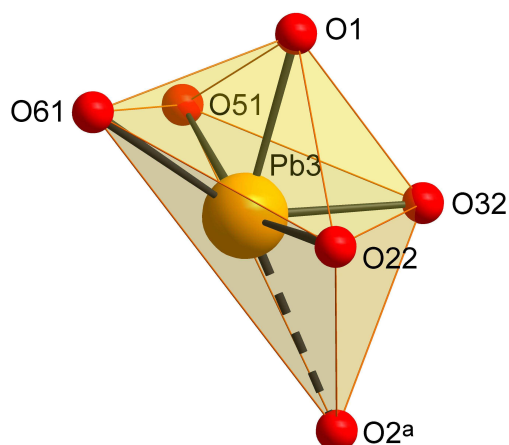


Figura 3.12. Representação da geometria octaédrica hemidirecionada para o átomo de chumbo Pb3. Operador de simetria: ^a $x, y, -1+z$.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio ligados aos átomos de chumbo é útil na avaliação da posição do íon metálico em relação a esse plano. Todos os átomos de Pb com geometria quadrática piramidal encontram-se deslocados do plano médio calculado para os átomos de oxigênio componentes da base da pirâmide: o átomo Pb2 encontra-se afastado do plano médio calculado a uma distância de 0,551(2) Å, em direção contrária ao átomo O1; o átomo Pb3 encontra-se afastado com a distância de 0,616(2) Å, em direção oposta à O1; e o átomo Pb4, por 0,261(2) Å,

em direção oposta à O62. A Tabela 3.6 apresenta a distância entre os átomos de Pb e o plano médio e a distância para cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio calculado (PM). Os planos A, B e C correspondem aos planos formados pelos átomos da base da pirâmide para a geometria de coordenação dos átomos Pb2, Pb3 e Pb4, respectivamente.

É possível avaliar a distorção do plano equatorial formado por átomos de oxigênio provenientes de difenilfosfinatos para a geometria de coordenação octaédrica dos átomos Pb1 e Pb5. O átomo Pb1 encontra-se a uma distância de 0,662(2) Å, afastado do plano médio, na direção contrária ao átomo O1. Pb5 encontra-se afastado à distância de 0,327(2) Å em relação ao plano médio calculado, na direção oposta à O91. Os valores das distâncias dos átomos em relação ao plano médio estão apresentados na Tabela 3.6. Os planos D e E são os planos formados pelos átomos nas posições equatoriais para a geometria de coordenação dos átomos de chumbo Pb1 e Pb5, respectivamente, e a Figura 3.13 ilustra esse deslocamento dos átomos.

Tabela 3.6. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto 2.

Plano A		Plano B		Plano C	
Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM
*O12	0,047(2)	*O22	0,133(2) [±]	*O42	0,080(2)
*O21	0,042(2) [±]	*O32	0,136(2)	*O52	0,078(2) [±]
*O41	0,043(2) [±]	*O51	0,118(2) [±]	*O71	0,079(2)
*O61	0,038(2)	*O61	0,115(2)	*O81	0,081(2) [±]
Pb2	0,551(2) [±]	Pb3	0,616(2) [±]	Pb4	0,261(2) [±]
Plano D		Plano E			
*O11	0,108(2)	*O11 ^b	0,126(2) [±]		
*O31	0,118(2) [±]	*O31 ^b	0,131(2)		
*O41	0,079(2) [±]	*O72	0,157(2) [±]		
*O51	0,090(2)	*O82	0,153(2)		
Pb1	0,662(2) [±]	Pb5	0,327(2) [±]		

* átomos que definem o respectivo plano para cada átomo de chumbo; [±] indica um afastamento do plano médio na direção oposta ao átomo de referência localizado no ápice do poliedro de coordenação; os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo de referência localizado no ápice do poliedro de coordenação. Operador de simetria: ^b x, 1+y, z.

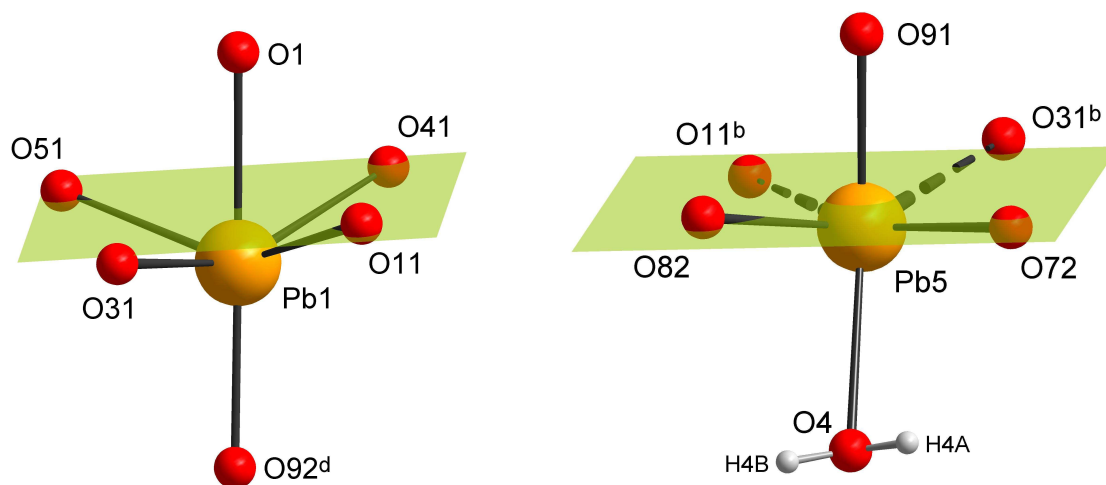


Figura 3.13. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio, representado em verde, para Pb1 e Pb5. Operadores de simetria: ^b $x, 1+y, z$; ^d $x, -1+y, z$.

O composto **2** possui ligantes difenilfosfinatos atuando como pontes μ_2 - e μ_3 - O_2PPh_2 , e hidróxido atuando como ponte μ_3 -OH, em sua estrutura, além de uma molécula de água. A distância Pb–O_{hidróxido} varia de 2,291(4) a 2,547(4) Å, e esta variação é maior em relação ao composto **1**. Os comprimentos de ligação Pb–O_{fosfinato} estão entre 2,266(4) e 2,722(4) Å, sendo que a média corresponde a 2,461(4) Å e está próxima à média observada no composto **1**. A distância Pb5–O4^b, de 2,762(5) Å, é a maior distância em relação à todas as ligações Pb–O existentes no composto **2** e corresponde à coordenação da molécula de água. Para as ligações Pb–O_{fosfinato} envolvendo os átomos de chumbo Pb1, Pb2, Pb3 e Pb4, em relação aos quatro átomos que formam o plano, duas ligações são mais curtas e duas são mais longas, estando as mais curtas em posição *cis*, por exemplo. No caso destas ligações envolver os átomos Pb1, Pb2 e Pb3, da unidade $\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}$, as mais longas são as ligações com os átomos de oxigênio O41, O51 e O61, onde cada um se coordena a dois íons metálicos (são provenientes dos três ligantes difenilfosfinatos que fazem ponte do tipo μ_3 - O_2PPh_2). Pb4, que se coordena ao átomo O62 de um ligante difenilfosfinato na posição apical, a distância de ligação é a menor, pois é oposta ao par isolado de elétrons,² assim como para o átomo Pb4 do composto **1**. E, em relação ao átomo de

chumbo Pb5, as três ligações Pb–O com átomos de oxigênio de ligantes difenilfosfinatos são relativamente curtas, levando em consideração as duas interações que são observadas com dois oxigênios de difenilfosfinatos e a ligação com a molécula de água, que são longas. Pode-se avaliar esse efeito considerando a influência do par isolado de elétrons. A Tabela 3.7 lista os comprimentos de ligação Pb–O.

As distâncias P–O dos ligantes difenilfosfinatos, no composto **2**, em alguns deles são equivalentes, e em outros verifica-se que há diferenças significativas. Os comprimentos de ligação P–O dos ligantes difenilfosfinatos que contém os átomos de fósforo P6, P7 e P8 são equivalentes, dentro do erro experimental: P6–O61 = 1,510(4) e 1,508(4) Å; P7–O71 = 1,508(4) e P7–O72 = 1,507(4) Å; P8–O81 = 1,505(4) e P8–O82 = 1,503(4) Å, indicando deslocalização da carga negativa. Para os ânions difenilfosfinatos com o átomo de fósforo P2, P3, P4, P5 e P9, a diferença no comprimento de ligação indica localização da carga negativa em uma das ligações fósforo–oxigênio que envolvem esses átomos de fósforo. A média do comprimento da ligação P=O é de 1,499(5) e da ligação P–O é de 1,516(4) Å para os fosfinatos com os fósforos P2, P4, P5 e P9. E para o ligante fosfinato com fósforo P3, a ligação P=O é de 1,514(4) Å e a ligação P–O é de 1,522(5) Å, valores maiores do que os anteriores, fato que pode estar associado à interação que o átomo de oxigênio O31 realiza com Pb5, forçando o alongamento das distâncias de ligação P=O e P–O. No caso do fosfinato P1, a variação é ainda maior (1,505(4) e 1,528(4) Å), podendo estar associada à interação mais forte do oxigênio O11 com Pb5 (distância da interação Pb–O é menor). Estas variações podem estar associadas também aos fatores estéricos, influenciados pelas fenilas ligadas aos átomos de fósforo, e ao empacotamento dos cristais. A Tabela 3.8 apresenta as ligações fósforo–oxigênio dos ligantes difenilfosfinatos que formam o composto **2**.

Tabela 3.7. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto **2**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Pb1...Pb2	4,0047(3)		
Pb1...Pb3	4,0016(3)		
Pb2...Pb3	3,9586(3)		
Pb1–O1	2,547(4)	O1–Pb1–O11	74,52(13)
Pb1–O11	2,451(4)	O1–Pb1–O31	86,01(13)
Pb1–O31	2,386(4)	O1–Pb1–O41	68,67(12)
Pb1–O41	2,722(4)	O1–Pb1–O51	73,09(12)
Pb1–O51	2,573(4)	O1–Pb1–O92 ^d	170,45(15)
Pb1–O92 ^d	2,477(5)	O11–Pb1–O31	76,30(14)
		O11–Pb1–O41	89,05(13)
		O11–Pb1–O51	141,62(14)
		O11–Pb1–O92 ^d	98,50(17)
		O31–Pb1–O41	153,50(13)
		O31–Pb1–O51	81,42(14)
		O31–Pb1–O92 ^d	86,00(16)
		O41–Pb1–O51	97,81(14)
		O41–Pb1–O92 ^d	118,36(15)
		O51–Pb1–O92 ^d	110,79(17)
Pb2–O1	2,291(4)	O1–Pb2–O12	82,69(14)
Pb2–O12	2,351(4)	O1–Pb2–O21	80,37(14)
Pb2–O21	2,430(4)	O1–Pb2–O41	76,78(14)
Pb2–O41	2,494(4)	O1–Pb2–O61	69,52(12)
Pb2–O61	2,630(4)	O12–Pb2–O21	87,80(18)
		O12–Pb2–O41	80,61(17)
		O12–Pb2–O61	152,08(14)
		O21–Pb2–O41	155,47(15)
		O21–Pb2–O61	90,14(14)
		O41–Pb2–O61	90,16(14)
Pb3–O1	2,324(4)	O1–Pb3–O22	83,36(14)
Pb3–O22	2,383(4)	O1–Pb3–O32	76,21(14)
Pb3–O32	2,352(4)	O1–Pb3–O51	74,55(13)
Pb3–O51	2,687(4)	O1–Pb3–O61	69,13(12)
Pb3–O61	2,625(4)	O22–Pb3–O32	86,64(15)
		O22–Pb3–O51	157,51(13)
		O22–Pb3–O61	86,26(13)
		O32–Pb3–O51	84,06(14)
		O32–Pb3–O61	145,19(13)
		O51–Pb3–O61	89,77(13)
Pb4–O42	2,412(4)	O42–Pb4–O52	95,99(17)
Pb4–O52	2,400(4)	O42–Pb4–O62	82,50(15)
Pb4–O62	2,266(4)	O42–Pb4–O71	163,43(14)
Pb4–O71	2,543(4)	O42–Pb4–O81	85,70(15)
Pb4–O81	2,536(4)	O52–Pb4–O62	90,12(14)

Continuação da Tabela 3.7.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
		O52–Pb4–O71	87,67(15)
		O52–Pb4–O81	171,06(14)
		O62–Pb4–O71	81,34(13)
		O62–Pb4–O81	81,38(13)
		O71–Pb4–O81	88,30(13)
Pb5–O72	2,322(4)	O72–Pb5–O82	100,38(15)
Pb5–O82	2,347(4)	O72–Pb5–O91	81,41(16)
Pb5–O91	2,306(4)	O82–Pb5–O91	79,21(16)
Pb5–O4 ^b	2,762(5)	O4–Pb5–O72	79,25(14)
Pb5--O11 ^b	2,924(4)	O4 ^b –Pb5–O82	78,68(14)
Pb5--O31 ^b	3,157(4)	O4 ^b –Pb5–O91	147,32(15)
		O4 ^b –Pb5–O11	117,26(13)
		O4 ^b –Pb5--O31	126,38(12)
		O72–Pb5--O11 ^b	155,95(14)
		O82–Pb5--O11 ^b	100,06(14)
		O91–Pb5--O11 ^b	90,12(14)
		O72–Pb5--O31 ^b	97,65(14)
		O82–Pb5--O31 ^b	151,65(13)
		O91–Pb5--O31 ^b	82,11(14)

Operador de simetria: ^b x, 1+y, z, ^d x, -1+y, z.

Tabela 3.8. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto **2**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,528(4)	O11–P1–O12	117,5(2)
P1–O12	1,505(4)		
P2–O21	1,499(5)	O21–P2–O22	117,5(2)
P2–O22	1,517(4)		
P3–O31	1,514(4)	O31–P3–O32	116,9(2)
P3–O32	1,522(5)		
P4–O41	1,514(5)	O41–P4–O42	116,4(3)
P4–O42	1,500(5)		
P5–O51	1,519(4)	O51–P5–O52	116,4(3)
P5–O52	1,498(4)		
P6–O61	1,510(4)	O61–P6–O62	118,6(2)
P6–O62	1,508(4)		
P7–O71	1,508(4)	O71–P7–O72	117,5(2)
P7–O72	1,507(4)		
P8–O81	1,505(4)	O81–P8–O82	117,5(2)
P8–O82	1,503(4)		
P9–O91	1,513(5)	O91–P9–O92	118,6(3)
P9–O92	1,501(5)		

3.2.1.3 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu_3-O_2PPh_2)_3\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}]\cdot 2CH_3CH_2OH\cdot 2CH_3OH$, **4**

O composto $[\{bis-\mu_3-(hidroxo-1:2:3k^3O;4:5:6k^3O)\}-\{hexa-\mu-(difenilfosfinato-1kO:2kO';1kO:3kO';2kO:3kO';4kO:5kO';4kO:6kO';5kO:6kO')\}-\{hexa-\mu_3-(difenilfosfinato-1:2k^2O:7kO';2:3k^2O:7kO';1:3k^2O:7kO';4:5k^2O:7kO';4:6k^2O:7kO';5:6k^2O:7kO')\}]heptachumbo(II)$] solvato etanol metanol,^{*3} de fórmula expandida $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu_3-O_2PPh_2)_3\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}]\cdot 2CH_3CH_2OH\cdot 2CH_3OH$, **4**, é composto de doze ligantes difenilfosfinatos, dois ligantes hidroxos e sete átomos de chumbo(II) em sua estrutura básica. A unidade assimétrica compreende meia fórmula mínima, como é discutido no capítulo 4. Neste composto, duas unidades $\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}$ são conectadas a um átomo de chumbo através de ligações $\mu_3-O_2PPh_2$, conforme Figura 3.14.

O composto **4** possui quatro moléculas de solvente, duas moléculas de etanol e duas moléculas de metanol. O átomo de oxigênio O41 de um ligante difenilfosfinato da unidade $\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}$ realiza ligação de hidrogênio com uma molécula de etanol solvato, e a distância H3...O41 é de 1,94 Å. Esta molécula de etanol também faz ligação de hidrogênio com uma molécula de metanol, como mostrado na Figura 3.15. A Tabela 3.9 lista os valores destas distâncias.

^{*2} Entende-se, para fins de nomenclatura, os átomos 4, 5 e 6 como os três átomos de chumbo gerados pela unidade assimétrica, através do centro de simetria localizado no átomo Pb4. Devido à complexidade da estrutura, é permitida a numeração dos íons metálicos, conforme recomendações da IUPAC (Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005).

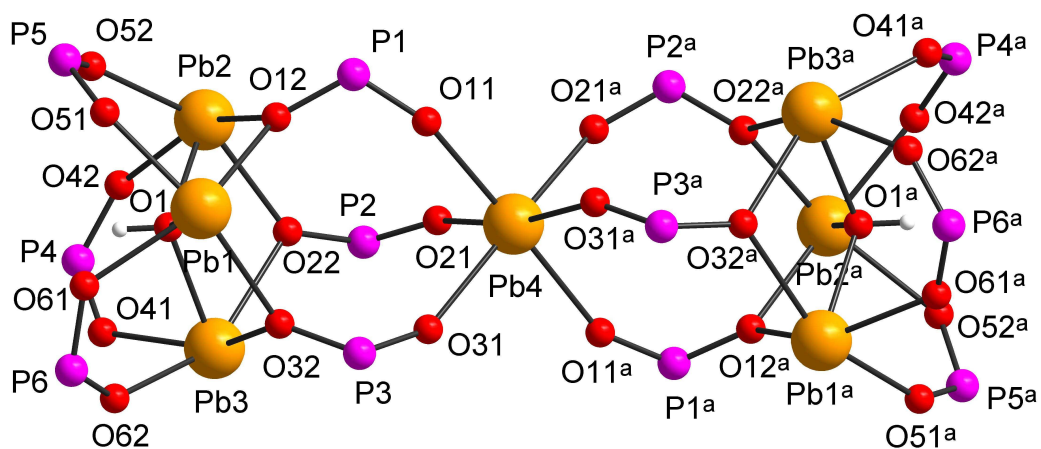


Figura 3.14. Representação do composto **4** com omissão das fenilas e moléculas de solvente. Operador de simetria: $^a 2-x, y, \frac{1}{2}-z$.

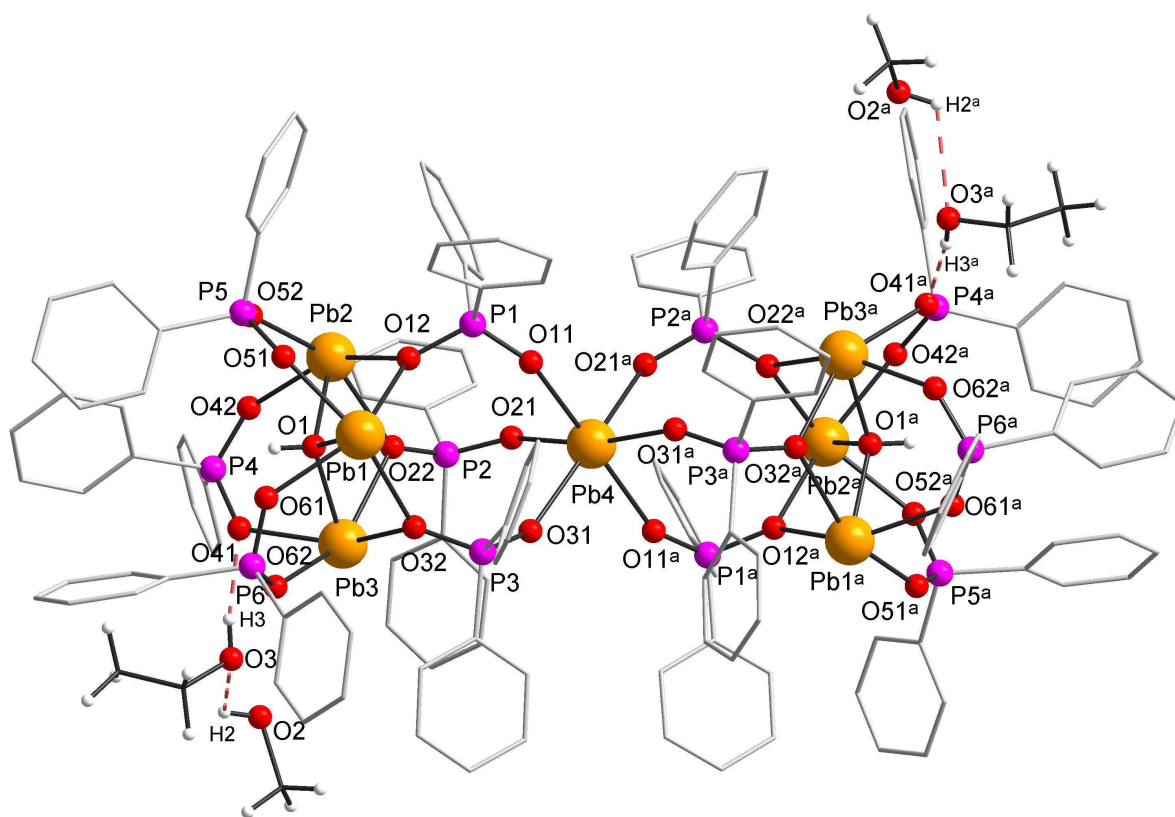


Figura 3.15. Representação das ligações de hidrogênio do composto $\{[\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3](\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{[\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3]\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4**. Operador de simetria: $^a 2-x, y, \frac{1}{2}-z$.

Tabela 3.9. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto **4**.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O2–H2...O3	0,84	2,44	2,867(16)	112,7
O3–H3...O41	0,84	1,94	2,772(11)	170,3

A geometria de coordenação dos átomos de chumbo Pb1, Pb2 e Pb3 é quadrática piramidal ($\tau = 0,22$ para Pb1 e 0,01 para Pb2 e Pb3), e a geometria do átomo de chumbo Pb4 é octaédrica. Para os átomos com geometria quadrática piramidal, a base quadrada é formada por átomos de oxigênio, provenientes de quatro ligantes difenilfosfinatos, e, a posição apical da pirâmide é ocupada pelo oxigênio proveniente do ligante hidroxilo (O1). A geometria é hemidirecional, pois, na posição oposta ao átomo localizado no ápice, está o par isolado de elétrons do cátion divalente de chumbo, favorecendo essa geometria. Os poliedros dos átomos Pb1, Pb2 e Pb3 têm arestas em comum, assim como no composto **1**. Para o átomo de chumbo Pb4, a geometria octaédrica pode ser avaliada como holodirecional, pois os ângulos não apresentam grandes variações e, portanto, o efeito do par isolado de elétrons não está influenciando de forma significativa na geometria, quando considerados os átomos O11 e O11^a nas posições axiais, e os átomos O21, O21^a, O31 e O31^a nas equatoriais. Todas as posições do octaedro são ocupadas por átomos de oxigênio de ligantes difenilfosfinatos. O ângulo O11–Pb4–O11^a é de 174,8(3)°, e os ângulos O11–Pb4–O_{equatorial} estão entre 85,2(2) e 94,0(2)°. A Figura 3.16 ilustra as geometrias de coordenação dos átomos de chumbo.

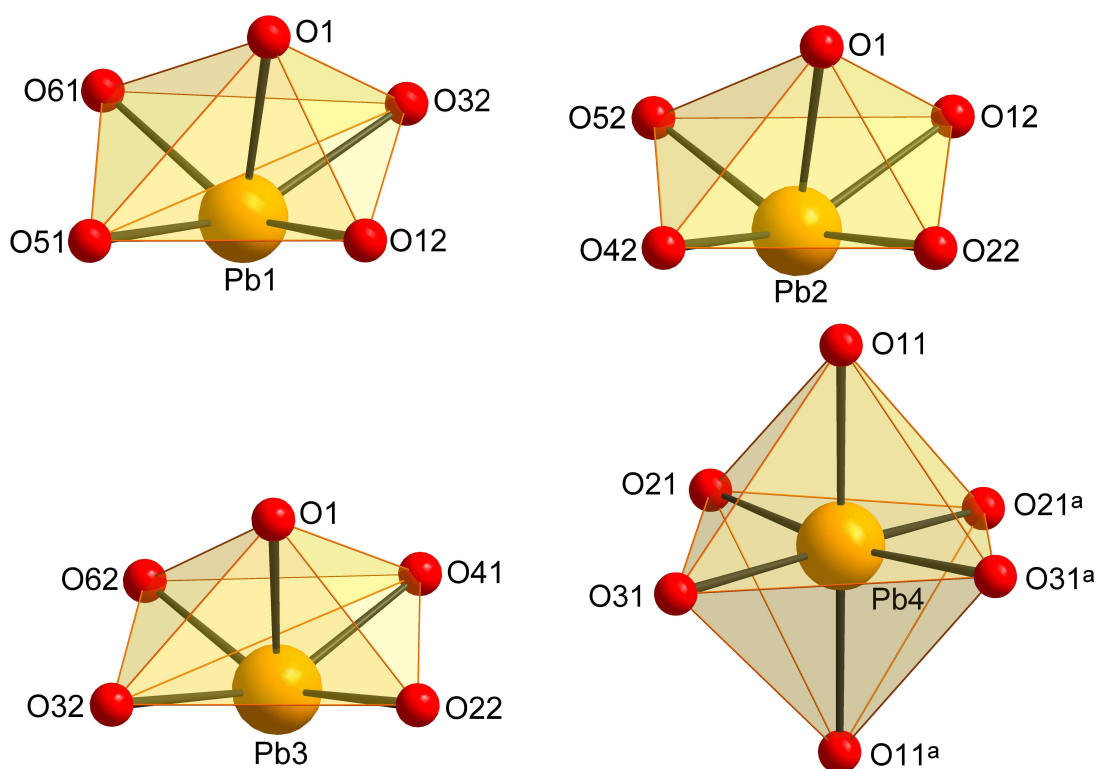


Figura 3.16. Representação da geometria de coordenação dos átomos de chumbo(II) da unidade assimétrica do composto **4**. Operador de simetria: $^a 2-x, y, \frac{1}{2}-z$.

A análise do plano formado pelos quatro átomos de oxigênio ligados aos átomos de chumbo comprova uma maior ou menor distorção da geometria quadrática piramidal. Todos os átomos de Pb com geometria quadrática piramidal encontram-se significativamente deslocados do plano médio calculado para os átomos de oxigênio componentes da base: o átomo Pb1 encontra-se afastado do plano médio calculado a uma distância de 0,662(3) Å, em direção contrária ao átomo O1; o átomo Pb2 encontra-se afastado com a distância de 0,634(3) Å, em direção oposta à O1; e o átomo Pb3, por 0,598(3) Å, também em direção oposta à O1. A Tabela 3.10 apresenta a distância entre os átomos de chumbo e o plano médio e a distância para cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio calculado (PM). Os átomos que compõem o plano B (para o átomo Pb2) possuem um afastamento muito pequeno em relação ao plano médio. Os planos A, B e C correspondem aos planos formados pelos átomos que compõem a base da pirâmide para a geometria de coordenação dos átomos Pb1, Pb2 e Pb3,

respectivamente. O átomo Pb4, que possui geometria octaédrica, está localizado exatamente no plano médio (devido a este estar localizado sob um centro de simetria), e os valores dos afastamentos dos átomos de oxigênio equatoriais que formam o plano D estão listados na Tabela 3.10. A Figura 3.17 exemplifica o deslocamento dos átomos em relação ao plano médio para Pb1 e Pb4.

Tabela 3.10. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto **4**.

Plano A		Plano B		Plano C	
Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM
*O12	0,121(3)	*O12	0,003(3)	*O22	0,025(3)
*O32	0,111(3) [±]	*O22	0,003(3) [±]	*O32	0,029(3) [±]
*O51	0,144(4) [±]	*O42	0,003(3)	*O41	0,028(3) [±]
*O61	0,133(3)	*O52	0,003(3) [±]	*O62	0,032(3)
Pb1	0,662(3) [±]	Pb2	0,634(3) [±]	Pb3	0,598(3) [±]
Plano D					
*O21	0,118(5) [±]	*O31	0,100(4)	Pb4	0,000
*O21 ^a	0,118(5)	*O31 ^a	0,100(4) [±]		

* átomos que definem o respectivo plano para cada átomo de chumbo; [±] indica um afastamento do plano médio na direção oposta a um átomo de referência localizado no ápice do poliedro de coordenação; os demais valores indicam um deslocamento direcionado a um átomo de referência localizado no ápice do poliedro de coordenação. Operador de simetria: ^a 2-x, y, 1/2 -z.

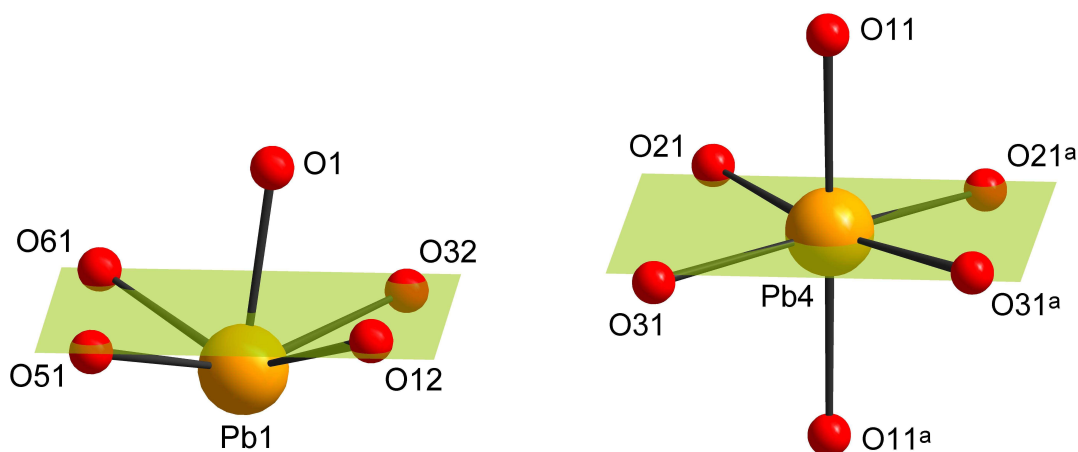


Figura 3.17. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio, representado em verde. Operador de simetria: ^a 2-x, y, 1/2 -z.

O composto **4** possui os mesmos ligantes que foram identificados para os compostos **1** e **2**. O ligante hidroxido, presente na unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$, coordena-se aos átomos de chumbo com distâncias iguais, dentro do erro experimental, e estão entre 2,361(6) e 2,363(6) Å. Os comprimentos de ligação Pb–O_{fosfinato} estão entre 2,331(6) e 2,609(6) Å (média = 2,462(6) Å, praticamente igual à média no composto **2**). As ligações Pb–O_{fosfinato} dos quatro átomos que formam o plano, envolvendo os átomos de chumbo da unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$, possuem variação: duas das ligações são mais curtas e as outras duas são mais longas. Para Pb1 e Pb2, as duas ligações Pb–O_{fosfinato} mais longas são aquelas com os átomos de oxigênio O12, O22 e O32 que se coordenam, cada um, a dois centros metálicos (de fosfinatos $\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2$), e estão em posição *cis*. Em Pb3, as ligações mais longas estão em posição *trans*, sendo uma delas com oxigênio de um ligante difenilfosfinato $\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2$, e isto pode estar associado com a ligação de hidrogênio que o átomo de oxigênio O41 faz com a molécula de etanol, levando ao alongamento da ligação Pb3–O41. As ligações Pb4–O_{fosfinato} mais longas envolvem os átomos O11 e O21, que são iguais dentro do erro experimental. A Tabela 3.11 lista os comprimentos de ligação Pb–O presentes no composto **4**.

Os comprimentos de ligação P–O dos ligantes difenilfosfinatos possuem diferenças significativas entre as duas ligações com os átomos de oxigênio. Nas ligações P–O que contêm os átomos de fósforo P1, P2 e P3 verifica-se que a distância da ligação simples P–O está na média de 1,484(7) Å, e ligação dupla P=O está na média de 1,527(7) Å. Nesses três fosfinatos, a ligação simples é aquela em que o átomo de oxigênio se coordena a dois íons metálicos. As ligações P–O dos fosfinatos que contêm os átomos de fósforo P4 e P5 também são diferentes, porém em menor grau do que os anteriores, com distâncias P4–O41 = 1,525(7) e P4–O42 = 1,507(7) Å, P5–O51 = 1,499(6) e P5–O52 = 1,518(6) Å. Para o ânion fosfinato com o átomo P6, as distâncias são equivalentes. A Tabela 3.12 lista os comprimentos e ângulos de ligação fósforo–oxigênio, observados para o composto **4**.

Tabela 3.11. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto **4**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pb1...Pb2	3,9286(5)		
Pb1...Pb3	3,9080(5)		
Pb2...Pb3	3,9539(5)		
Pb1–O1	2,361(6)	O1–Pb1–O12	70,03(19)
Pb1–O12	2,473(6)	O1–Pb1–O32	69,88(19)
Pb1–O32	2,583(6)	O1–Pb1–O51	85,1(2)
Pb1–O51	2,331(6)	O1–Pb1–O61	73,7(2)
Pb1–O61	2,396(6)	O12–Pb1–O32	89,7(2)
		O12–Pb1–O51	85,0(2)
		O12–Pb1–O61	141,2(2)
		O32–Pb1–O51	154,7(2)
		O32–Pb1–O61	90,5(2)
		O51–Pb1–O61	78,5(2)
Pb2–O1	2,361(6)	O1–Pb2–O12	69,04(19)
Pb2–O12	2,530(6)	O1–Pb2–O22	71,20(19)
Pb2–O22	2,450(6)	O1–Pb2–O42	80,5(2)
Pb2–O42	2,374(6)	O1–Pb2–O52	79,23(19)
Pb2–O52	2,439(6)	O12–Pb2–O22	86,2(2)
		O12–Pb2–O42	149,4(2)
		O12–Pb2–O52	88,0(2)
		O22–Pb2–O42	81,0(2)
		O22–Pb2–O52	150,0(2)
		O42–Pb2–O52	89,3(2)
Pb3–O1	2,363(6)	O1–Pb3–O22	68,39(19)
Pb3–O22	2,609(6)	O1–Pb3–O32	72,8(2)
Pb3–O32	2,418(6)	O1–Pb3–O41	81,7(2)
Pb3–O41	2,475(7)	O1–Pb3–O62	82,6(2)
Pb3–O62	2,389(6)	O22–Pb3–O32	90,9(2)
		O22–Pb3–O41	91,3(2)
		O22–Pb3–O62	150,9(2)
		O32–Pb3–O41	151,6(2)
		O32–Pb3–O62	82,7(2)
		O41–Pb3–O62	81,8(2)
Pb4–O11	2,495(6)	O11–Pb4–O21	90,0(2)
Pb4–O21	2,490(7)	O11–Pb4–O31	91,4(2)
Pb4–O31	2,477(7)	O21–Pb4–O31	90,5(2)
		O11–Pb4–O21 ^a	94,0(2)
		O11–Pb4–O31 ^a	85,2(2)
		O21–Pb4–O31 ^a	169,4(2)
		O11–Pb4–O11 ^a	174,8(3)
		O21–Pb4–O21 ^a	80,4(3)
		O31–Pb4–O31 ^a	98,9(3)

Operador de simetria: ^a 2-x, y, ½ -z.

Tabela 3.12. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto **4**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,490(6)	O11–P1–O12	117,9(4)
P1–O12	1,526(7)		
P2–O21	1,476(7)	O21–P2–O22	118,3(4)
P2–O22	1,523(7)		
P3–O31	1,486(7)	O31–P3–O32	116,6(4)
P3–O32	1,533(7)		
P4–O41	1,525(7)	O41–P4–O42	117,1(4)
P4–O42	1,507(7)		
P5–O51	1,499(6)	O51–P5–O52	116,4(3)
P5–O52	1,518(6)		
P6–O61	1,514(6)	O61–P6–O62	116,4(4)
P6–O62	1,516(7)		

3.2.1.4 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**

A fórmula mínima do composto *catena*-poli[$\{\text{bis-}\mu\text{-(difenilfosfinato-}\kappa\text{O:O')chumbo(II)}\}\text{-}\mu\text{-(trans-1,2-bis(4-piridil)etileno-}\kappa\text{N:N')}\text{-}\{\text{bis-}\mu\text{-(difenilfosfinato-}\kappa\text{O:O')chumbo(II)}\}$], $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**, é formada por duas unidades compostas pelo átomo de chumbo(II) e dois ligantes difenilfosfinatos que estão interligadas pelo ligante bpe. O polímero de coordenação **5** estende-se na direção cristalográfica [100] (ao longo do eixo cristalográfico *a*), como pode ser observado na Figura 3.18. Trata-se de um bi-polímero unidimensional, que também pode ser descrito como polímero em forma de “trilho de trem”, como mostrado na Figura 3.19.

As cadeias poliméricas de difenilfosfinatos de chumbo(II) são formadas pela coordenação dos ligantes difenilfosfinatos a partir dos seus átomos de oxigênio, e funcionam como pontes duplas entre dois átomos de chumbo(II), formando anéis de 8 membros, com uma distância Pb1...Pb1^a de 5,8185(3) Å. O ligante bpe coordena-se aos centros metálicos de chumbo(II) de cadeias poliméricas distintas através de seus átomos de nitrogênio, formando anéis de 30 membros envolvendo o ligante bpe entre

as cadeias de $[\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$, e a distância $\text{Pb1}\dots\text{Pb1}^c$ é de 14,0711(4) Å. A Figura 3.20 mostra a projeção no plano bc , enfatizando a conexão do ligante bpe entre as duas cadeias de difenilfosfinatos.

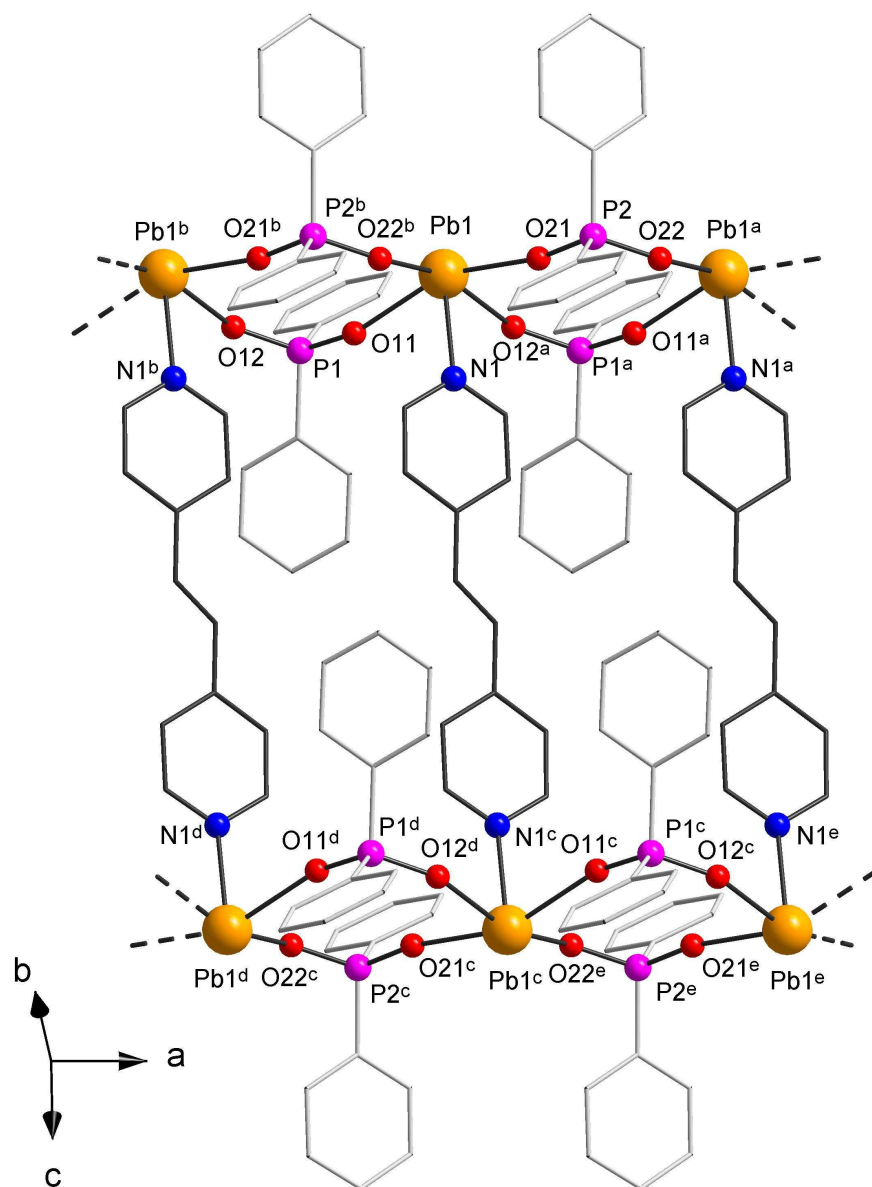


Figura 3.18. Estrutura polimérica do composto de coordenação $[\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}]_n$, **5**. Operadores de simetria: ^a $1+x, y, z$, ^b $-1+x, y, z$, ^c $1-x, -y, 1-z$, ^d $-x, -y, 1-z$, ^e $2-x, -y, 1-z$.

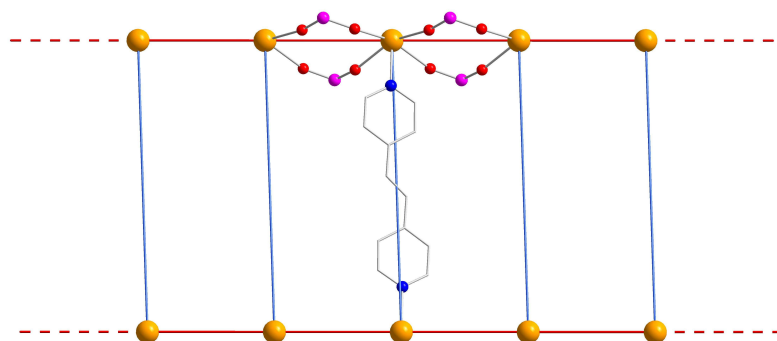


Figura 3.19. Representação do polímero **5** como “estrada de trem”, unindo os átomos de chumbo com linhas azuis (bpe) e vermelhas (fosfinatos).

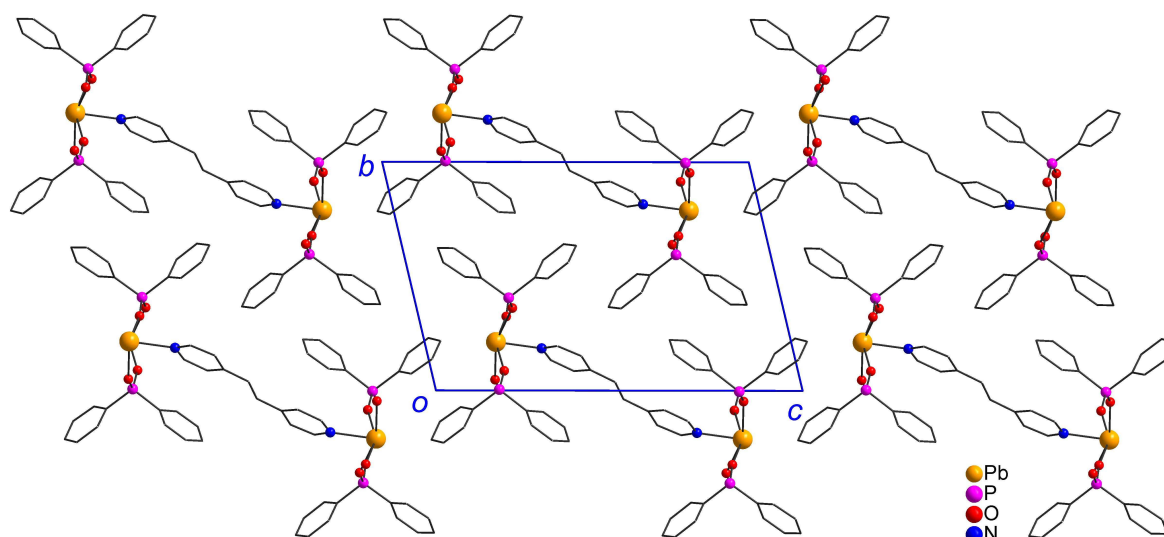


Figura 3.20. Representação do composto **5** no plano cristalográfico *bc*.

A geometria de coordenação do átomo Pb1 no composto **5** é quadrática piramidal, sendo o valor de $\tau = 0,07$. Com número de coordenação cinco, a esfera de coordenação é composta de quatro átomos de oxigênio (O11, O12^a, O21 e O22^a) provenientes de quatro ligantes difenilfosfinatos e um átomo de nitrogênio (N1) do ligante bpe, conforme ilustrado na Figura 3.21. Analisando-se os ângulos de ligação dos átomos que compõem a base: O11–Pb1–O21 = 156,02(8)° e O12^a–Pb1–O22^b =

160,06(7)°, e os ângulos N1–Pb1–O11 = 77,83(8)° e N1–Pb1–O21 = 78,22(9)°, a geometria é levemente distorcida.

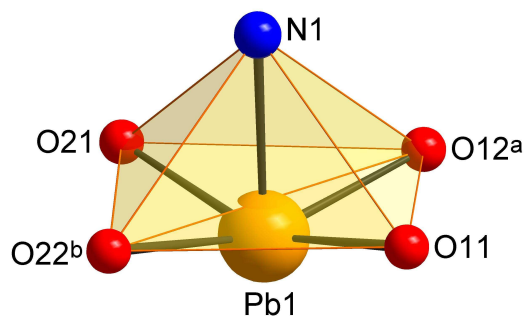


Figura 3.21. Representação da geometria de coordenação do centro metálico de chumbo(II). Operadores de simetria: ^a 1+x, y, z, ^b -1+x, y, z.

A geometria do átomo de chumbo do composto **5** pode ser avaliada a partir do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio. O átomo Pb1 está localizado a 0,4637(12) Å do plano médio (calculado a partir dos átomos O11, O12^a, O21 e O22^b), considerando-se o lado oposto à N1. O plano formado pelos quatro átomos de oxigênio da base da pirâmide está levemente distorcido, estando dois dos átomos de oxigênio deslocados na direção de N1, e outros dois átomos deslocados na direção oposta a N1 em relação ao plano médio calculado. A Tabela 3.13 apresenta a distância entre os átomos de Pb e o plano médio e a distância de cada átomo de oxigênio e o respectivo plano médio calculado (PM). A Figura 3.22 ilustra o deslocamento dos átomos em relação ao plano médio calculado.

Tabela 3.13. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto **5**.

Plano	
Átomo X	Dist. X–PM
*O11	0,0382(12)
*O21	0,0381(12)
*O12 ^a	0,0377(12) [±]
*O22 ^b	0,0386(12) [±]
Pb1	0,4637(12) [±]

* átomos que definem o plano para o átomo de chumbo; [±] indica um afastamento do plano médio na direção oposta ao átomo localizado no ápice da pirâmide; os outros valores indicam um deslocamento direcionado ao átomo localizado no ápice da pirâmide. Operadores de simetria: ^a 1+x, y, z; ^b -1+x, y, z.

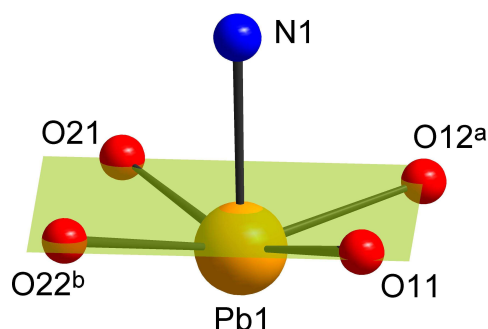


Figura 3.22. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio calculado, representado na cor verde. Operadores de simetria: ^a 1+x, y, z; ^b -1+x, y, z.

O composto **5** possui a coordenação de ligantes difenilfosfinatos e moléculas de bpe em sua estrutura. O comprimento da ligação Pb–N é igual a 2,449(3) Å, um pouco mais longa do que a ligação Pb–N no composto com piridina (2,394(5) Å), e mais curta do que no composto com a coordenação da 4,4'-bipy (2,477(2) Å).¹² Na literatura existem vários compostos de Pb com bpe, e as distâncias Pb–N_{bpe} variam bastante, por exemplo: 2,458(6) e 2,648(7) Å;³¹ 2,580(3) e 2,702(4) Å;³² 2,513(6) Å, sendo que comprimentos de ligação mais curtos indicam que o par isolado do Pb(II) é ativo.³³ As distâncias Pb–O variam de 2,412(2) Å a 2,492(2) Å (a média é igual a 2,438(2) Å),

sendo que as distâncias mais longas (Pb1–O12^a e Pb1–O22^a) estão em posição *trans* uma em relação à outra.

Os comprimentos de ligação P–O evidenciam que a carga negativa está mais localizada em uma das ligações para o ligante fosfinato com o átomo de fósforo P2, com comprimento de 1,508(2) Å para ligação simples e 1,488(2) Å para ligação dupla. Os comprimentos de ligação do ligante fosfinato P1 são praticamente equivalentes (1,497(2) e 1,506(2) Å), indicando uma deslocalização de carga entre as duas ligações P–O. A Tabela 3.14 lista os comprimentos e ângulos de ligação chumbo–ligante, e a Tabela 3.15 agrupa as ligações P–O do composto **5**.

Tabela 3.14. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação metal–ligante para o composto **5**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Pb1–N1	2,449(3)	N1–Pb1–O11	77,83(8)
Pb1–O11	2,420(2)	N1–Pb1–O12 ^a	82,26(8)
Pb1–O12 ^a	2,492(2)	N1–Pb1–O21	78,22(9)
Pb1–O21	2,412(2)	N1–Pb1–O22 ^a	77,80(9)
Pb1–O22 ^a	2,426(2)	O11–Pb1–O12 ^a	87,49(8)
		O11–Pb1–O21	156,02(8)
		O11–Pb1–O22 ^a	88,08(8)
		O12 ^a –Pb1–O21	88,21(8)
		O12 ^a –Pb1–O22 ^a	160,06(7)
		O21–Pb1–O22 ^a	87,98(8)

Operador de simetria: ^a 1+x, y, z.

Tabela 3.15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto **5**.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
P1–O11	1,497(2)	O11–P1–O12	118,28(14)
P1–O12	1,506(2)		
P2–O21	1,488(2)	O21–P2–O22	117,58(15)
P2–O22	1,508(2)		

3.2.2. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos de chumbo(II)

Os ligantes difenilfosfinatos apresentam diferentes modos de coordenação nos compostos de chumbo(II) que tiveram sua estrutura cristalina determinada por difração de raios-X em monocristal. A possibilidade de modos de ligação dos grupos fosfinatos em geral foi relatada, e é em parte determinada pelo número de coordenação e geometria dos centros metálicos.³⁴ A Figura 3.23 resume os modos de coordenação que os ligantes difenilfosfinatos adotam nos compostos $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, **2**, $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4** e $[\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}]_n$, **5**. O intervalo das distâncias Pb–O e P–O para cada tipo de modo de coordenação está descrito em cada caso, na figura, considerando-se os quatro compostos. De maneira geral, pode-se dizer que os comprimentos de ligação Pb–O são maiores nos casos onde um dos átomos de oxigênio do ligante se coordena a dois átomos de Pb, e os maiores comprimentos de ligação P–O também são observados com os oxigênios que se ligam a dois centros metálicos, caracterizando a tendência de ligação simples P–O.

Nos compostos **1**, **2**, **4** e **5** os átomos de chumbo que possuem geometria quadrática piramidal enquadram-se em geometria hemidirecionada uma vez que existe espaço vazio na esfera de coordenação. Os átomos Pb1, Pb3 e Pb5 no composto **2** possuem geometria octaédrica hemidirecionada pois há distorção do octaedro em função da influência do par isolado de elétrons. O átomo Pb4 no composto **4** possui geometria octaédrica holodirecionada.

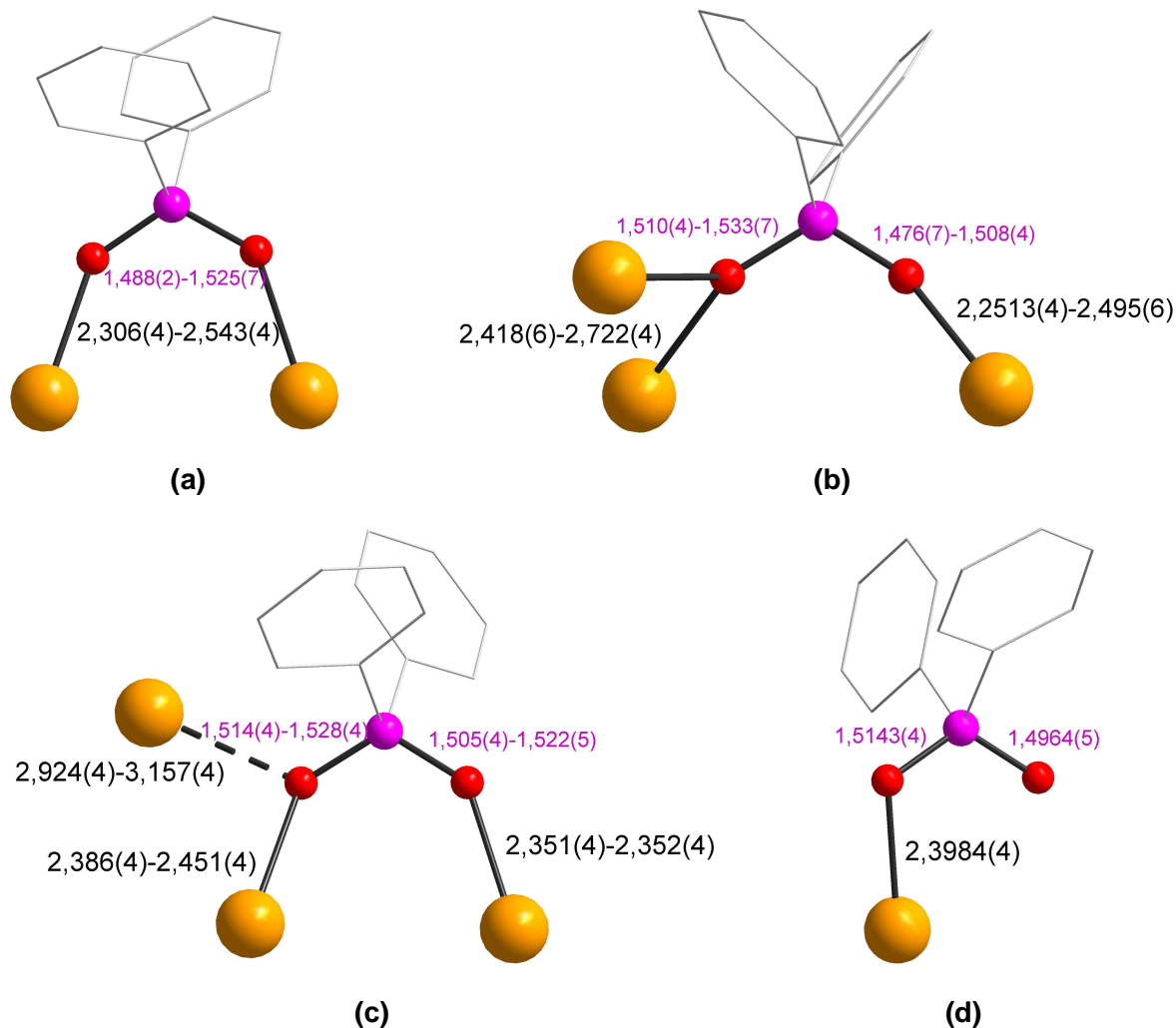


Figura 3.23. Representação geral dos modos de coordenação dos ânions difenilfosfinatos nos compostos de chumbo(II): **(a)** em ponte entre dois átomos de chumbo(II); **(b)** em ponte entre três átomos de chumbo(II), **(c)** em ponte entre dois átomos de chumbo(II) e interação com um terceiro átomo de chumbo(II), e **(d)** terminal. O intervalo das distâncias Pb–O estão em preto, e P–O, em rosa. Cores dos átomos: laranja – chumbo, vermelho – oxigênio, rosa – fósforo.

Na unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$, presente nos compostos **1**, **2** e **4**, as distâncias Pb...Pb são menores do que a soma dos raios de van der Waals de dois átomos de chumbo ($2,36 + 2,36 = 4,72 \text{ \AA}$). Assim, pode-se dizer que há interação do tipo forças de van der Waals entre os átomos de chumbo desta unidade. A Figura 3.24 mostra a unidade $\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}$ com os valores das distâncias Pb...Pb para

cada composto. No composto **2**, polimérico, observa-se que a distância Pb1...Pb5^d também é menor do que a soma dos raios de van der Waals, havendo uma fraca interação entre estes átomos, e as distâncias Pb...Pb do átomo de chumbo Pb1 com os outros dois átomos de chumbo da unidade são um pouco maiores, em relação aos compostos **1** e **4** que são moleculares.

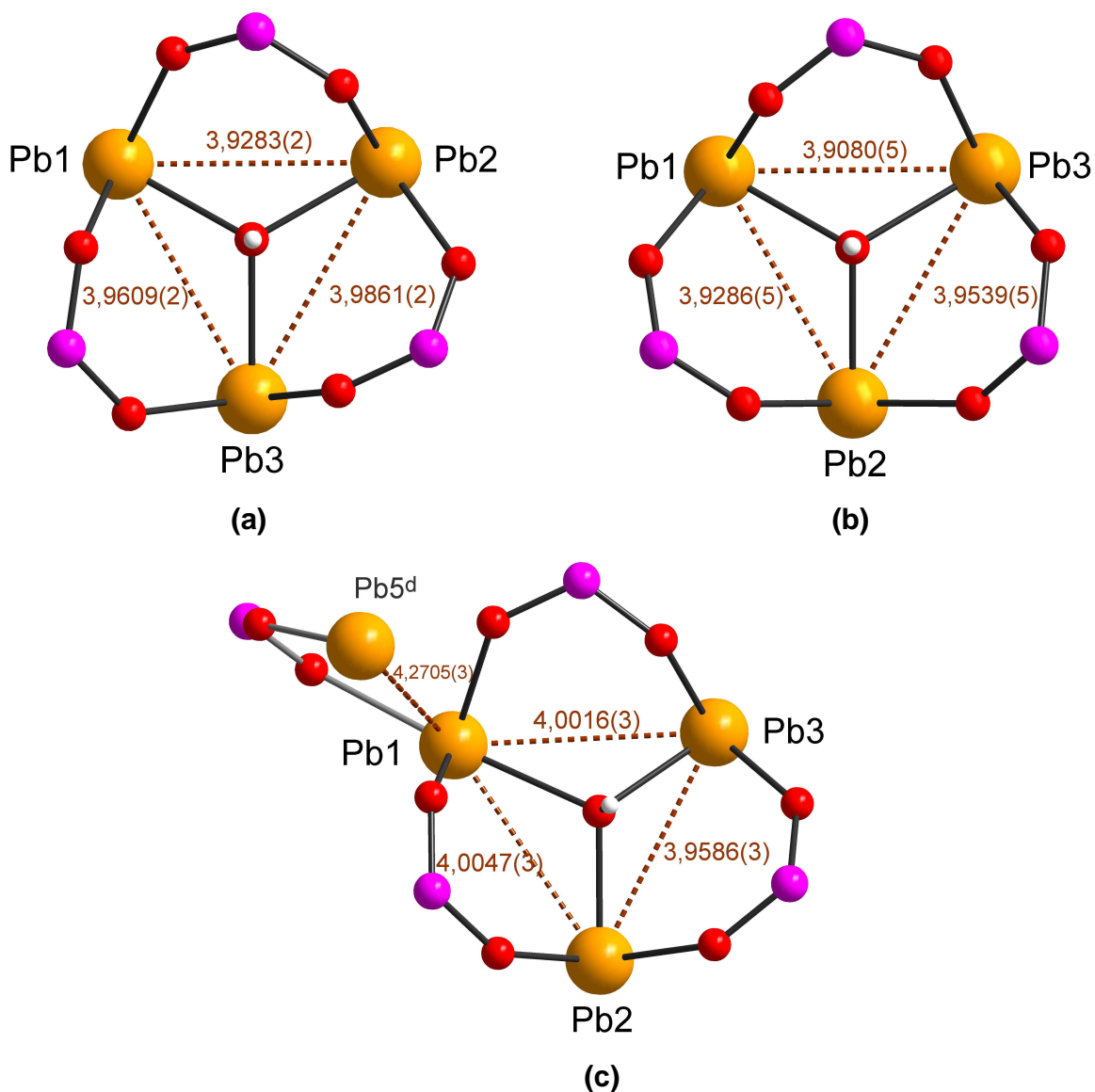


Figura 3.24. Representação da unidade $\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}$ e distâncias Pb...Pb nos compostos (a): **1**, (b): **4** e (c): **2**.

Nos compostos polinucleares de chumbo(II) os comprimentos de ligação Pb–O têm variações. Os comprimentos de ligação Pb–O_{hidroxo} apresentam maior variação no composto **2**, uma vez que dois dos fosfinatos da unidade de três átomos de chumbo interagem com um átomo de chumbo vizinho, provocando o encurtamento de uma das ligações e o alongamento significativo de outra. A menor variação de comprimentos de ligação Pb–O_{fosfinato} é observada no composto **5**, no qual os ligantes difenilfosfinatos coordenam-se somente em modo de ponte μ_2 . A Tabela 3.16 resume os intervalos dos comprimentos das ligações com o metal nos compostos **1**, **2**, **4** e **5**.

Tabela 3.16. Intervalo dos comprimentos de ligação metal–ligante (em Å) nos compostos de chumbo(II).

Composto/ Ligação	1	2	4	5
Pb–O _{água}	–	2,762(5)	–	–
Pb–O _{hidroxo}	2,328(2) – 2,428(2)	2,291(4) – 2,547(4)	2,361(6) – 2,363(6)	–
Pb–O _{fosfinato}	2,2513(2) – 2,7120(4)	2,266(4) – 2,722(4)	2,331(6) – 2,609(6)	2,412(2) – 2,492(2)
Pb–N	–	–	–	2,449(2)

O empacotamento dos compostos polinucleares está mostrado nas Figuras 3.25 e 3.26. O número de fórmulas elementares é igual a 4 para os compostos **1** e **4**, e 2 para o composto **2**. O empacotamento das fenilas rodeia a parte inorgânica de cada entidade molecular.

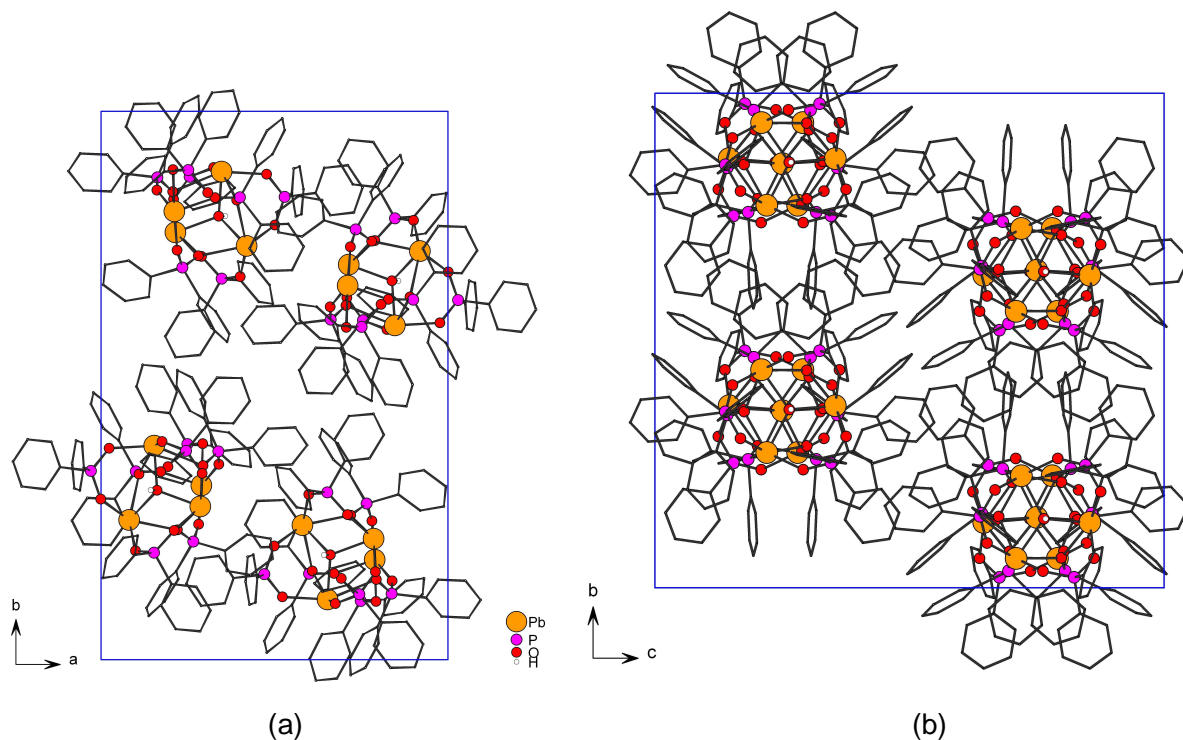


Figura 3.25. Projeção do empacotamento dos compostos moleculares na célula unitária (a): **1** e (b): **4**. As moléculas de solvente foram omitidas.

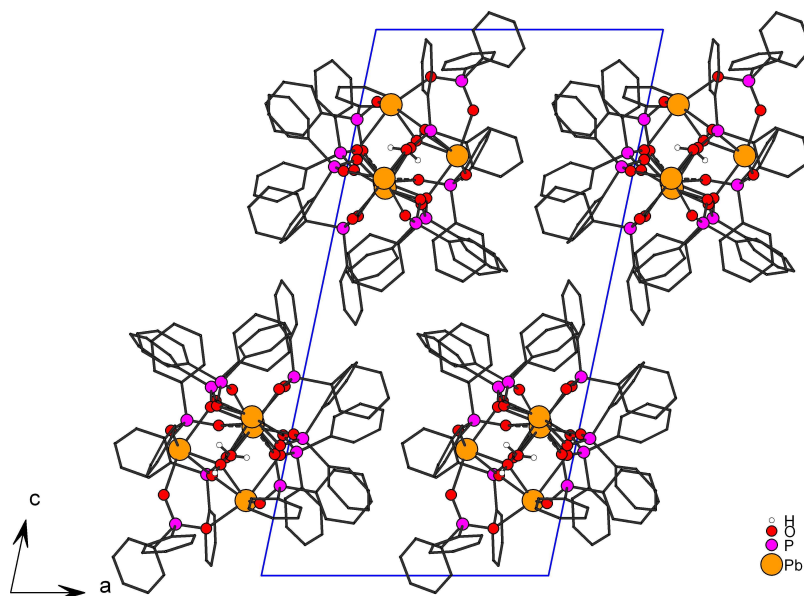


Figura 3.26. Projeção do empacotamento das cadeias poliméricas do composto **2**, na direção do eixo cristalográfico *b*. Moléculas de solvente estão omitidas.

O composto **2** pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$, e os elementos de simetria observados na cela unitária são os centros de inversão (representados graficamente com o símbolo \circ) localizados nos vértices, nos centros das arestas e no centro da cela, conforme Figura 3.27. Tomando como exemplo o átomo Pb1, na figura, o qual, através do centro de inversão no centro da cela, gera o átomo Pb1^C da cadeia polimérica projetada em cores mais claras (operação de inversão: $1-x, 1-y, 1-z$). Da mesma forma, o átomo Pb4, pela operação de inversão, gera o átomo Pb4^C, e assim por diante (Pb5 gera Pb5^C). Como o crescimento do polímero ocorre na direção do eixo b , então o átomo Pb1, por exemplo, gera o átomo Pb1^A por um deslocamento (ou translação) por uma unidade do eixo b (operação: $x, 1+y, z$).

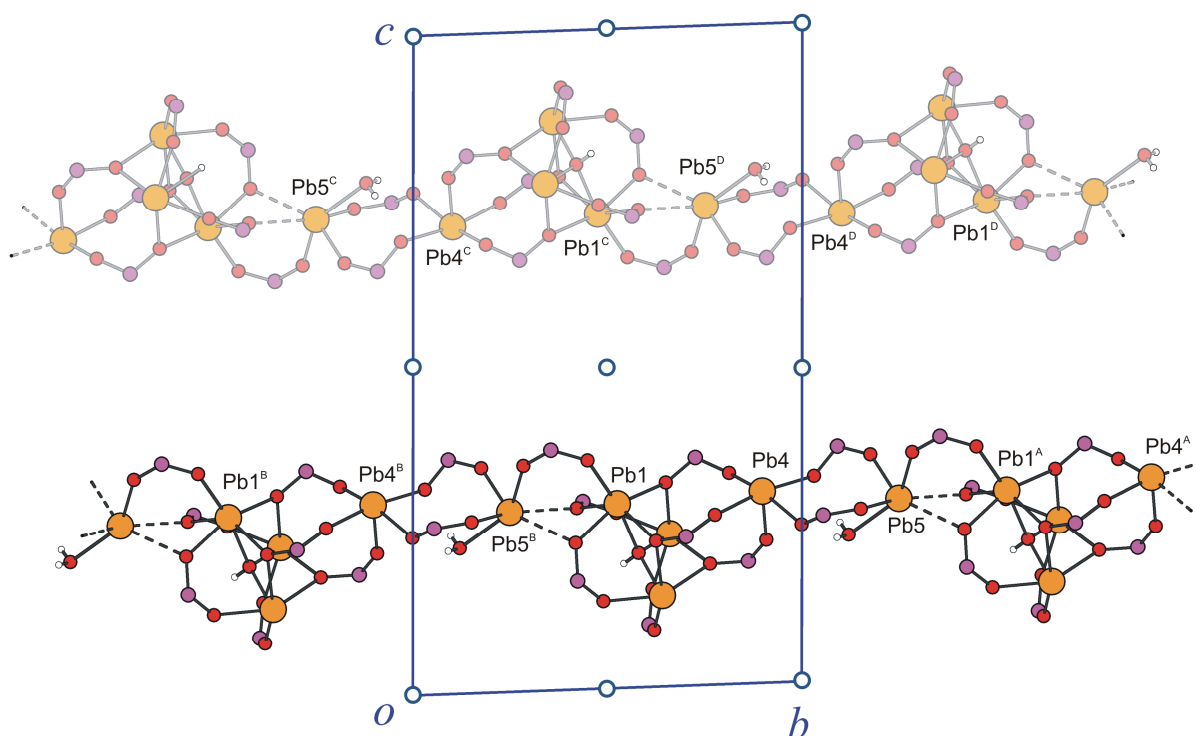


Figura 3.27. Projeção da cela unitária do composto **2** mostrando os elementos de simetria pertinentes ao grupo espacial $P\bar{1}$. Simetrias: ^A $x, 1+y, z$, ^B $x, -1+y, z$, ^C $1-x, 1-y, 1-z$, ^D $1-x, 2-y, 1-z$.

O empacotamento do composto **5** foi mostrado na Figura 3.20. O composto também pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$, e os elementos de simetria da cela do mesmo

encontram-se na Figura 3.28. Pb1 gera Pb1^A pela translação em uma unidade na direção do eixo *a*. Por exemplo, o átomo de chumbo Pb1 gera, pelo centro de inversão no centro da célula (exatamente na metade da molécula de bpe), o átomo Pb1^C, e, pelo centro de inversão na aresta, o átomo Pb1^E.

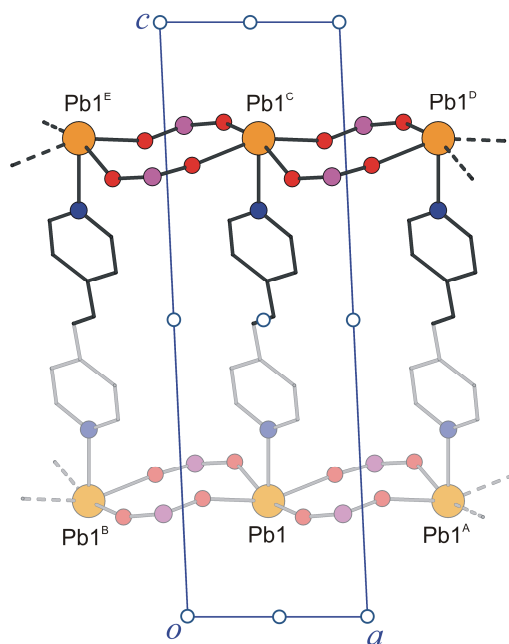


Figura 3.28. Projeção da célula unitária do composto **5** mostrando os elementos de simetria pertinentes ao grupo espacial *P1*. Simetrias: ^A 1+x, y, z, ^B -1+x, y, z, ^C 1-x, -y, 1-z, ^D 2-x, -y, 1-z, ^E -x, -y, 1-z.

3.2.3. Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 1 a 5

Os compostos de chumbo(II) sintetizados apresentam as características fundamentais da coordenação dos ligantes fosfinatos e bpe aos centros metálicos. Foram observadas variações somente quanto à definição e formato de algumas bandas. Os principais números de onda das vibrações dos compostos de chumbo(II) $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, **2**, $[\text{Pb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **3**, $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4**, e $[\{\text{Pb}(\mu\text{-$

$\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\{\mu\text{-bpe}\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}_n\}$, **5**, estão organizados na Tabela 3.17, e os espectros de infravermelho estão dispostos no Anexo A deste trabalho.

Tabela 3.17. Principais números de onda (em cm^{-1}) das vibrações dos compostos de chumbo(II) **1** a **5**.

Vibração/Composto	1	2	3	4	5
$\nu_{\text{as}} \text{O-P-O}$	1186,4	-	-	1157,3	-
$\nu_{\text{as}} \text{O-P-O}$	1148,4	1147,9	1149,4	1148,4	1142,9
$\nu_{\text{s}} \text{O-P-O}$	1126,7	1127,0	1126,2	1126,6	1127,3
$\delta_{\text{as}} \text{O-P-O}$	560,1	560,2	557,2	560,1	558,8
$\delta_{\text{s}} \text{O-P-O}$	535,7	536,1	539,2	535,4	536,1
$\nu \text{C-H}$	3052,9	3052,5	3052,9	3052,2	3046,1
$\nu \text{C-C}$	1436,9	1436,8	1436,6	1436,8	1436,8
$\delta_{\text{ip}} \text{C-N}_{(\text{piridil})}$	-	-	-	-	1607,5
$\delta_{\text{oop}} \text{C-C}$	-	-	-	-	826,7

ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{s} = deformação simétrica; δ_{as} = deformação assimétrica; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{oop} = deformação fora do plano.

Como pode ser observado na Tabela 3.17, os números de onda dos estiramentos e das deformações dos fosfinatos presentes nos compostos **1** a **5** são muito similares. Para o composto polinuclear **1**, os estiramentos O-P-O definem-se bem em três números de onda, o que pode ser explicado devido aos três tipos de ligantes difenilfosfinatos presentes no composto (em ponte $\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2$, $\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2$, e terminal O_2PPh_2). Nos espectros dos compostos **1** e **3** observou-se também uma fraca banda em 3520 cm^{-1} , atribuída ao grupo $\mu_3\text{-OH}$, que nos compostos **2** e **4** não está bem definida em função do “ruído” (espectro rotacional da água). Na literatura, um exemplo de composto de chumbo com ligante OH apresenta banda de estiramento O-H em 3550 cm^{-1} ,²⁹ confirmando esta atribuição.

A coordenação da molécula de bpe no composto **5** é confirmada no espectro de absorção no infravermelho principalmente pelas bandas em $1607,5 \text{ cm}^{-1}$ e $826,7 \text{ cm}^{-1}$. Esses números de onda são atribuídos às deformações C-N e C-C dos anéis da molécula de bpe.³⁵

3.2.4. Discussão dos difratogramas de raios-X em pó

A técnica de difração de raios-X em amostras na forma de pó é muito útil na comprovação de compostos novos, bem como da pureza dos compostos, uma vez que é possível fazer um comparativo do difratograma obtido experimentalmente com o difratograma simulado por programas (como PLATON), a partir dos dados (reflexões h,k,l) coletados pelo difratômetro de raios-X em monocristal para solução da estrutura cristalina dos compostos. Para este trabalho, essa técnica serve como uma ferramenta útil no comparativo dos difratogramas experimentais e simulados para os compostos **1**, **2**, **4** e **5**, e evidências da obtenção do composto **3**, do qual não foi possível determinar a estrutura cristalina por difração de raios-X em monocristal. A análise de raios-X em pó não foi possível para o composto **4**, pois o mesmo foi obtido em mistura com o composto **5**.

Para o composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, o resultado esperado foi muito bom, uma vez que os difratogramas simulado e experimental apresentam o mesmo padrão de difração, conforme Figura 3.29, e para o composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, **2**, também há grande similaridade entre os difratogramas simulado e experimental, mostrados na Figura 3.30. Cabe salientar que a intensidade dos picos varia conforme a orientação dos pequenos cristais durante o preparo da amostra, levando às diferenças de intensidade observadas nos difratogramas experimentais em relação aos difratogramas simulados. A indexação de alguns picos (sobretudo os de maior intensidade) foi realizada usando o programa PLATON e Diamond 3, e os dados são apresentados nas Tabelas 3.18 e 3.19 para os compostos **1** e **2**, respectivamente, onde também é feita a relação das distâncias d_{hkl} e das intensidades I_{hkl} obtidas nos difratogramas simulado e experimental. Para o cálculo da d_{hkl} , a partir do valor de 2θ de cada pico selecionado no difratograma experimental, utilizou-se a Equação de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$, onde $n = 1$ e $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

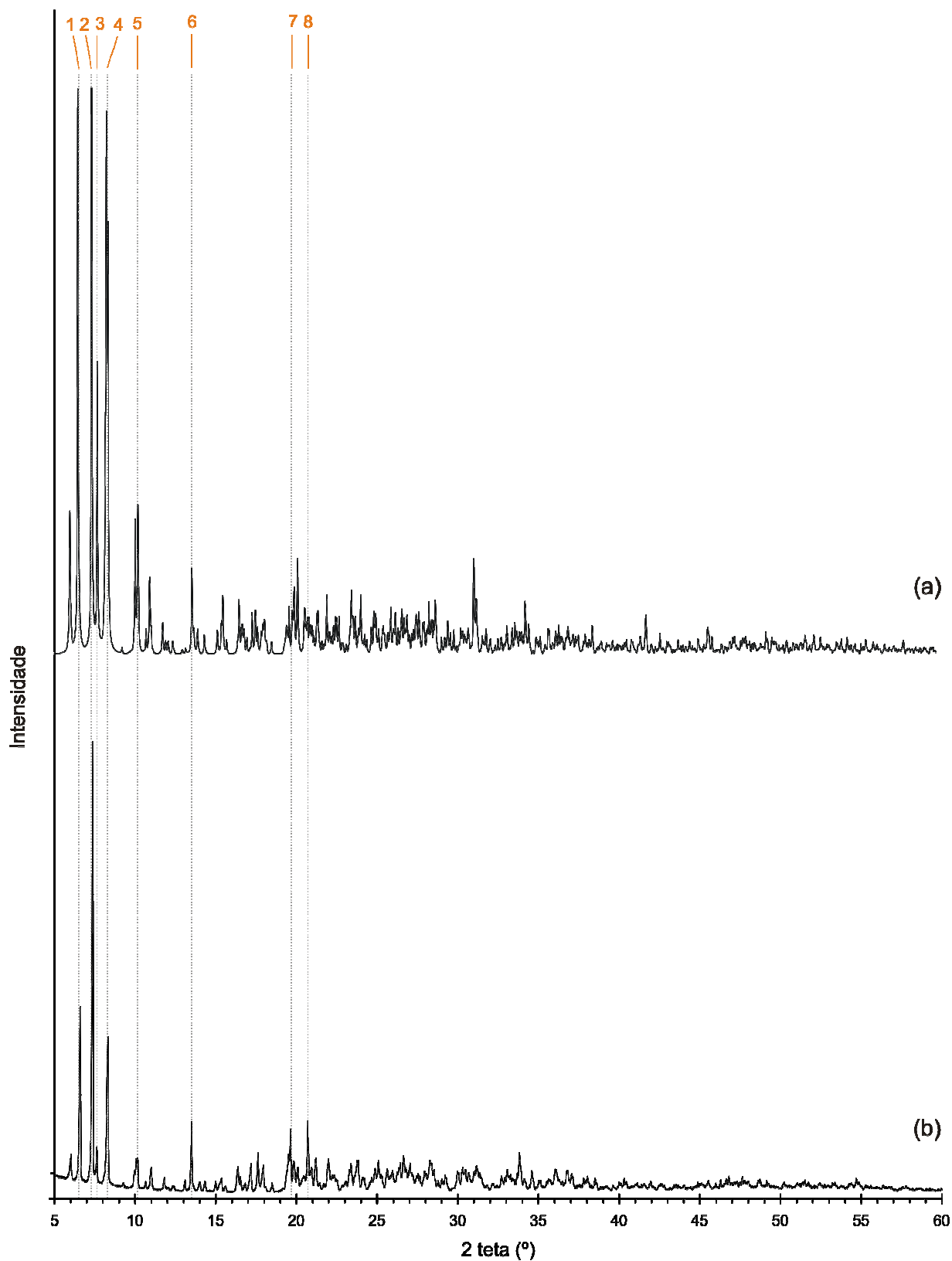


Figura 3.29. Difratogramas de raios-X em pó para o composto 1: (a) simulado; (b) experimental.

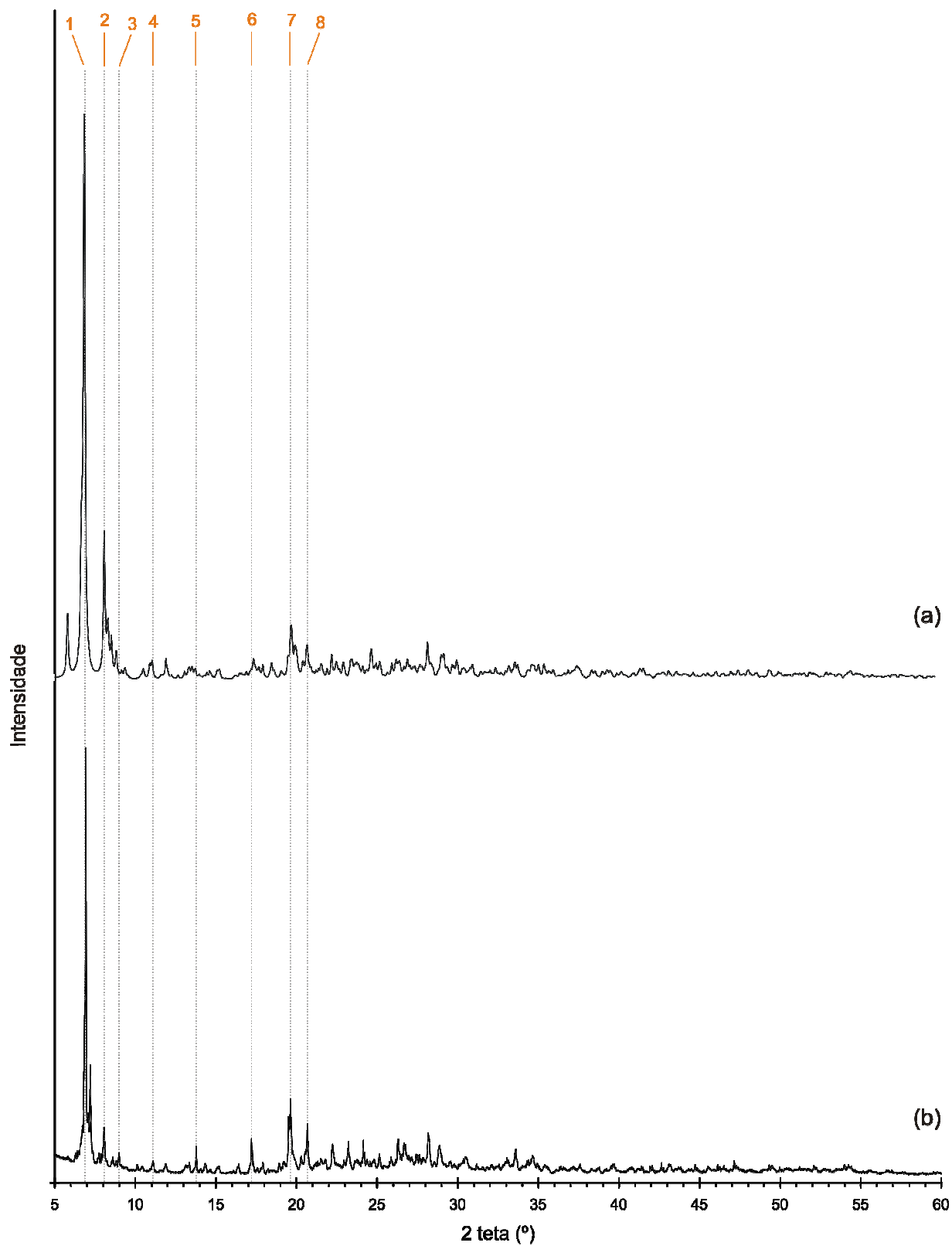


Figura 3.30. Difratomogramas de raios-X em pó para o composto 2: (a) simulado; (b) experimental.

Tabela 3.18. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), relacionando as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) do difratograma simulado e experimental para o composto **1**.

Pico	hkl	d_{calc}	d_{exp}	I_{calc}	I_{exp}
1	0 2 0	13,73	13,38	100,00	41,92
2	1 1 1	12,12	11,99	52,16	100,00
3	1 0 1	11,57	11,58	47,74	11,37
4	1 2 0	10,79	10,65	40,34	35,37
5	2 0 0	8,72	8,72	24,26	8,85
6	2 1 2	6,56	6,56	7,03	16,84
7	2 1 3	4,51	4,52	0,11	15,28
8	3 2 3	4,28	4,29	2,63	17,01

Tabela 3.19. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), relacionando as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) do difratograma simulado e experimental para o composto **2**.

Pico	hkl	d_{calc}	d_{exp}	I_{calc}	I_{exp}
1	0 0 2	12,91	12,74	100,00	100,00
2	1 0 1	10,93	10,97	43,94	12,64
3	0 1 2	10,03	9,84	8,16	6,88
4	1 0 3	8,01	7,97	5,13	5,05
5	0 0 4	6,45	6,43	1,93	8,37
6	0 0 5	5,16	5,15	1,79	10,19
7	1 0 5	4,51	4,52	7,96	19,15
8	2 3 0	4,30	4,30	3,79	13,58

O composto $[Pb_4(\mu_3-OH)_4(\mu-O_2PPH_2)_4] \cdot 2CH_3OH$, **3**, na forma de pó branco altamente insolúvel, foi submetido à difração de raios-X em pó, sendo que a síntese do mesmo sob condições solvotermiais, conforme Esquema 3.2 apresentado no item 3.2, rendeu cristais muito pequenos que não foram aptos à difração de raios-X em

monocristal. A análise do padrão de difração evidencia ser um composto com alta simetria devido à presença de poucos picos, como mostra o difratograma da Figura 3.31, sendo o valor da contagem expresso em unidade arbitrária.

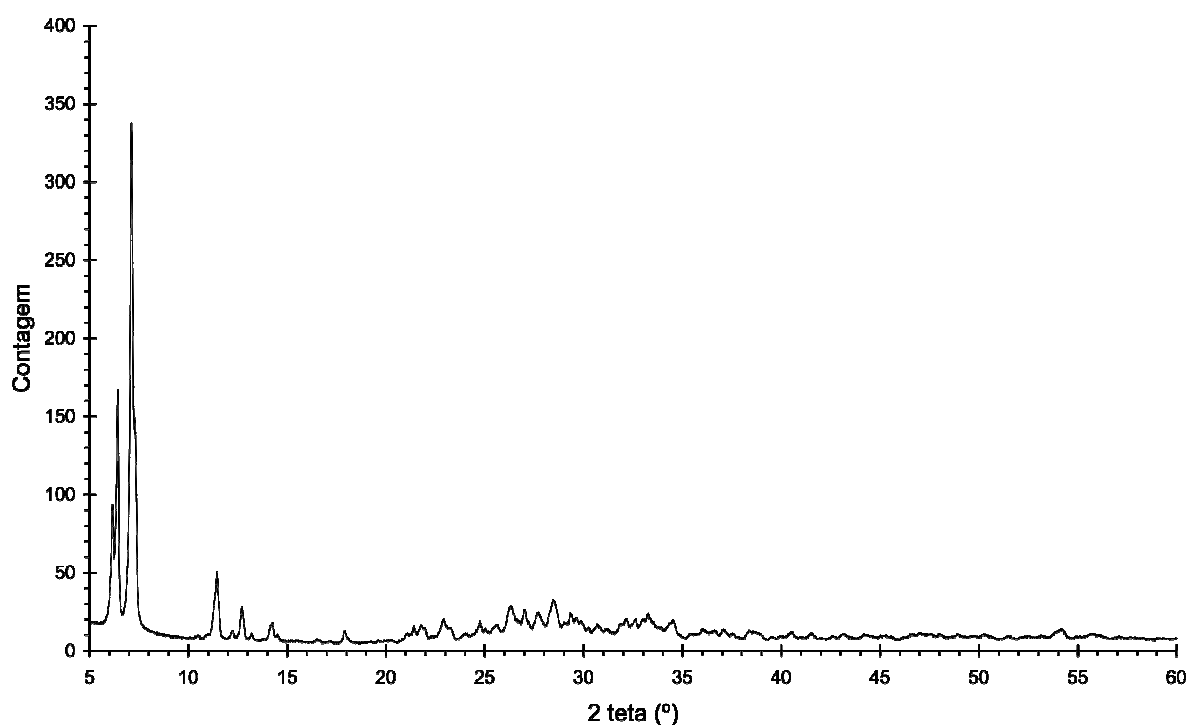


Figura 3.31. Difratograma de raios-X em pó experimental para o composto **3**.

O composto $[\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}]_n$, **5**, obtido somente na forma de cristais, foi submetido à difração de raios-X em pó utilizando-se os cristais macerados. A análise dos difratogramas simulado e experimental mostra um padrão de difração equivalente, comprovando a pureza da amostra, conforme os difratogramas da Figura 3.32. Os cristais formaram-se na solução da reação usando o acetato metálico, o ácido difenilfosfínico e bpe. A Tabela 3.20 mostra a indexação dos picos e relaciona as distâncias d_{hkl} . No difratograma experimental do composto **5** não são observados picos relacionados ao composto $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4**, cujo difratograma simulado é mostrado na Figura 3.33. Alguns picos também foram indexados no difratograma do composto **4**, conforme Tabela 3.21.

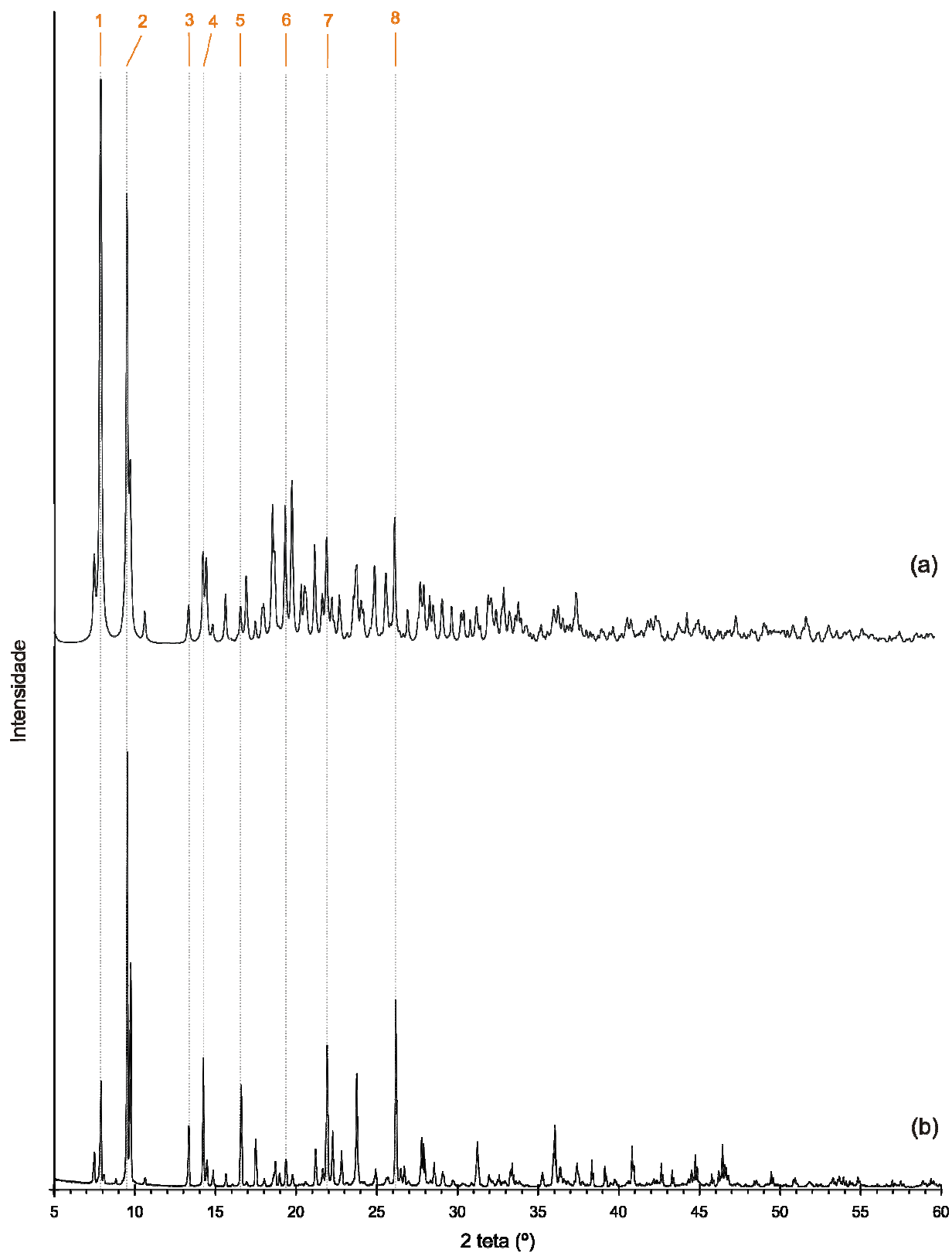


Figura 3.32. Difratogramas de raios-X em pó para o composto 5: (a) simulado; (b) experimental.

Tabela 3.20. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), relacionando as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) do difratograma simulado e experimental para o composto **5**.

Pico	hkl	d_{calc}	d_{exp}	I_{calc}	I_{exp}
1	0 1 1	11,43	11,19	100,00	24,82
2	0 0 2	9,43	9,26	70,19	100,00
3	0 1 2	6,71	6,63	6,14	14,52
4	0 0 3	6,28	6,22	13,60	30,07
5	1 1 1	5,28	5,34	10,70	23,89
6	1 2 0	4,62	4,58	19,84	6,97
7	0 1 4	4,08	4,05	9,10	32,91
8	1 3 3	3,42	3,40	14,08	43,24

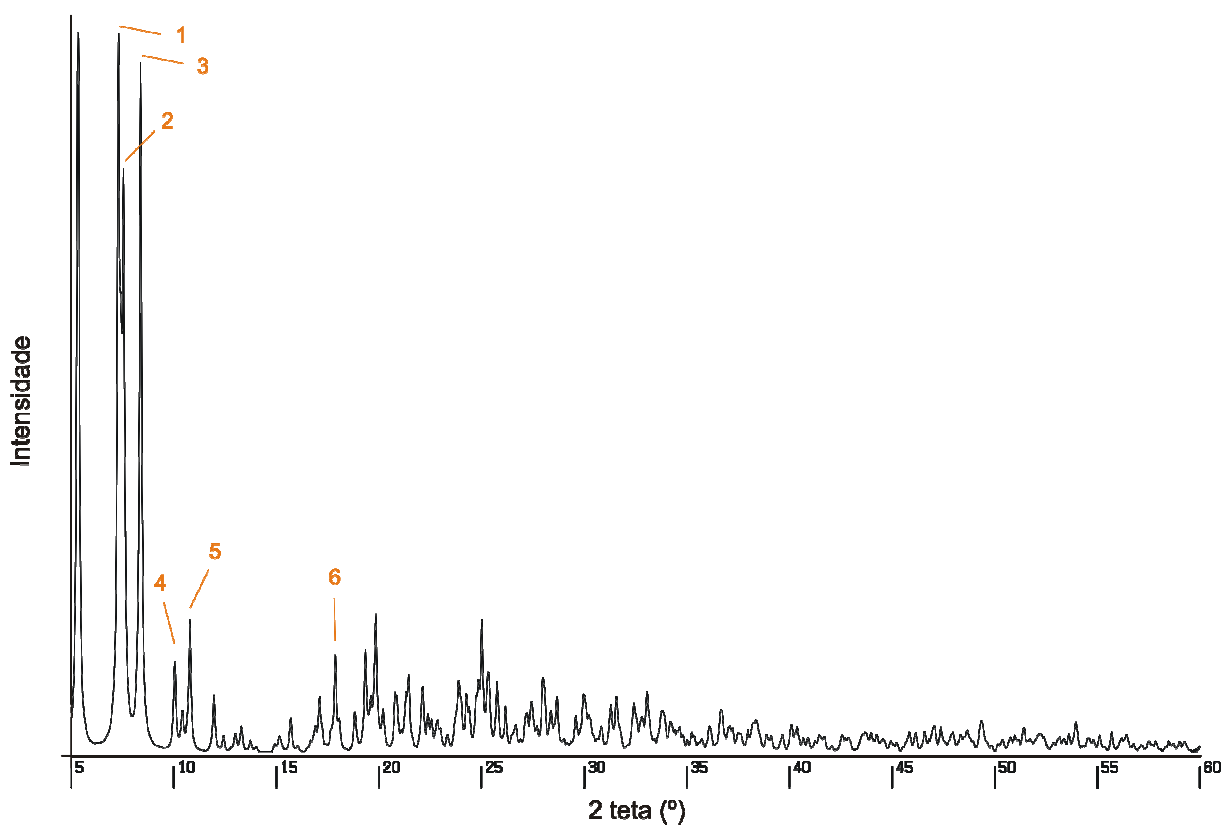


Figura 3.33. Difratograma de raios-X em pó simulado para o composto **4**.

Tabela 3.21. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), com as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) para o composto **4**.

Pico	<i>hkl</i>	d_{calc}	I_{calc}
1	0 0 2	12,12	100,00
2	2 0 0	11,72	36,72
3	0 2 1	10,56	53,04
4	2 2 1	8,82	6,93
5	3 1 1	8,21	5,51
6	5 1 1	4,97	4,24

3.2.5. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos **1**, **2**, **3** e **5**

A análise termogravimétrica (ATG, ou TGA no inglês), além de fornecer dados sobre a composição e decomposição dos compostos, dá informações importantes sobre a estabilidade térmica dos mesmos, uma vez que a estabilidade é um fator determinante nas possíveis aplicações. Os compostos polinucleares **1** e **2** tiveram um tipo de decomposição semelhante.

O composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$, **1**, revelou a presença de solventes, conforme termograma na Figura 3.34. Na primeira perda de massa ocorre a saída de 1,25 moléculas de metanol e 0,5 molécula de água, conforme fórmula do composto, com 2,05%, de acordo com o teórico de 2,00%. A segunda perda de massa de 0,77% refere-se à saída do grupo hidroxilo, cujo valor teórico é 0,70%. A terceira perda de massa está de acordo com a liberação da molécula de metanol que possui uma forte interação com um dos átomos de chumbo da estrutura, e corresponde a 1,31%. A quarta e maior perda de massa do composto, que totaliza 45,46% pode ser atribuída à saída de óxido de trifenilfosfina, trifenilfosfina e fenilas, conforme Esquema 3.6. O valor teórico é igual a 49,19%. O resíduo de 46,81% confere com a formação de hipofosfato de chumbo. Bandas características de fosfato foram identificadas no espectro de infravermelho realizado com o resíduo do tratamento térmico, conforme espectro disposto no Anexo B.³⁶

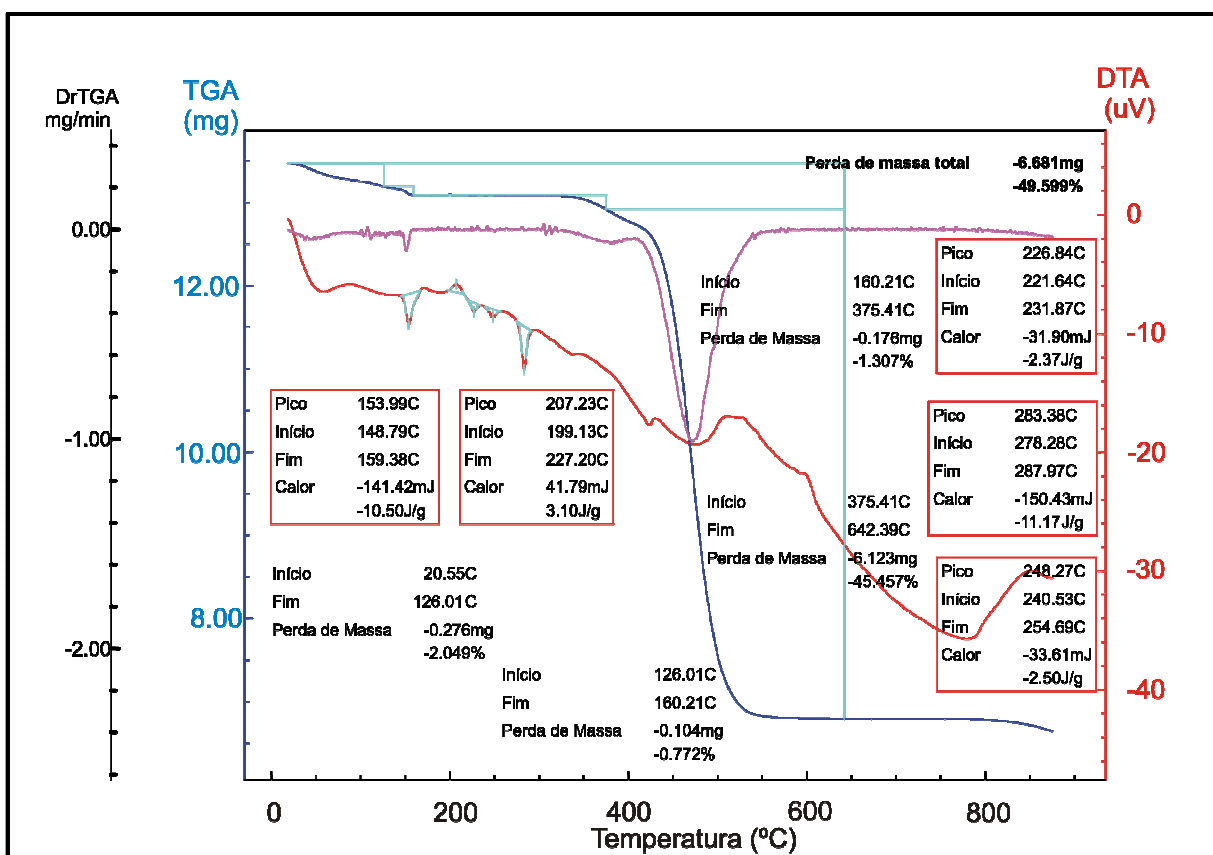
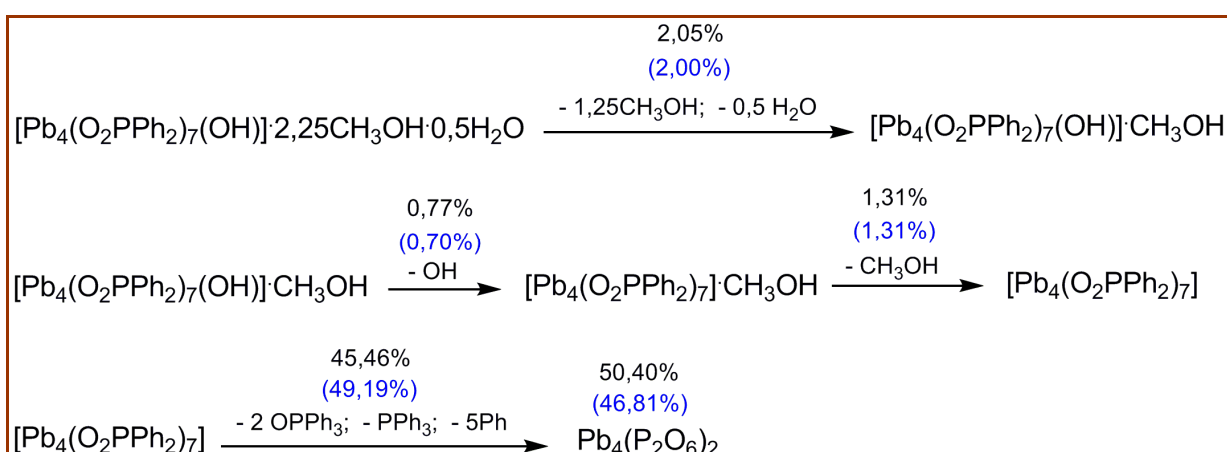


Figura 3.34. Termograma de decomposição para o composto 1.



Esquema 3.6. Proposta do processo de decomposição térmica para o composto 1. Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.

O composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**, apresentou resultados com menor precisão em relação ao composto **1**, o que pode estar vinculado à possibilidade das moléculas de solvente saírem muito facilmente (isso vinha sendo observado no processo de montagem de um monocristal, onde os cristais em pouco tempo ficavam esbranquiçados). Como mostra o termograma da Figura 3.35, as duas primeiras perdas de massa somam 0,96% e podem representar a saída do ligante hidroxó e de moléculas solvato que ainda estavam presentes. A terceira perda de massa de 0,59% corresponde à liberação da molécula de água coordenada a um dos átomos de chumbo do composto e que também realiza ligações de hidrogênio intramoleculares. A perda de massa no estágio subsequente pode ser atribuída à saída de moléculas de óxido de trifenilfosfina, trifenilfosfina e fenilas, com 46,20%, sendo que o valor teórico fica em 51,22%. Como resíduo, que também foi analisado por infravermelho, tem-se hipofosfato de chumbo(II), que representa 47,04%, em relação a 52,24% observado. O Esquema 3.7 mostra a proposta do processo de decomposição do composto **2**.

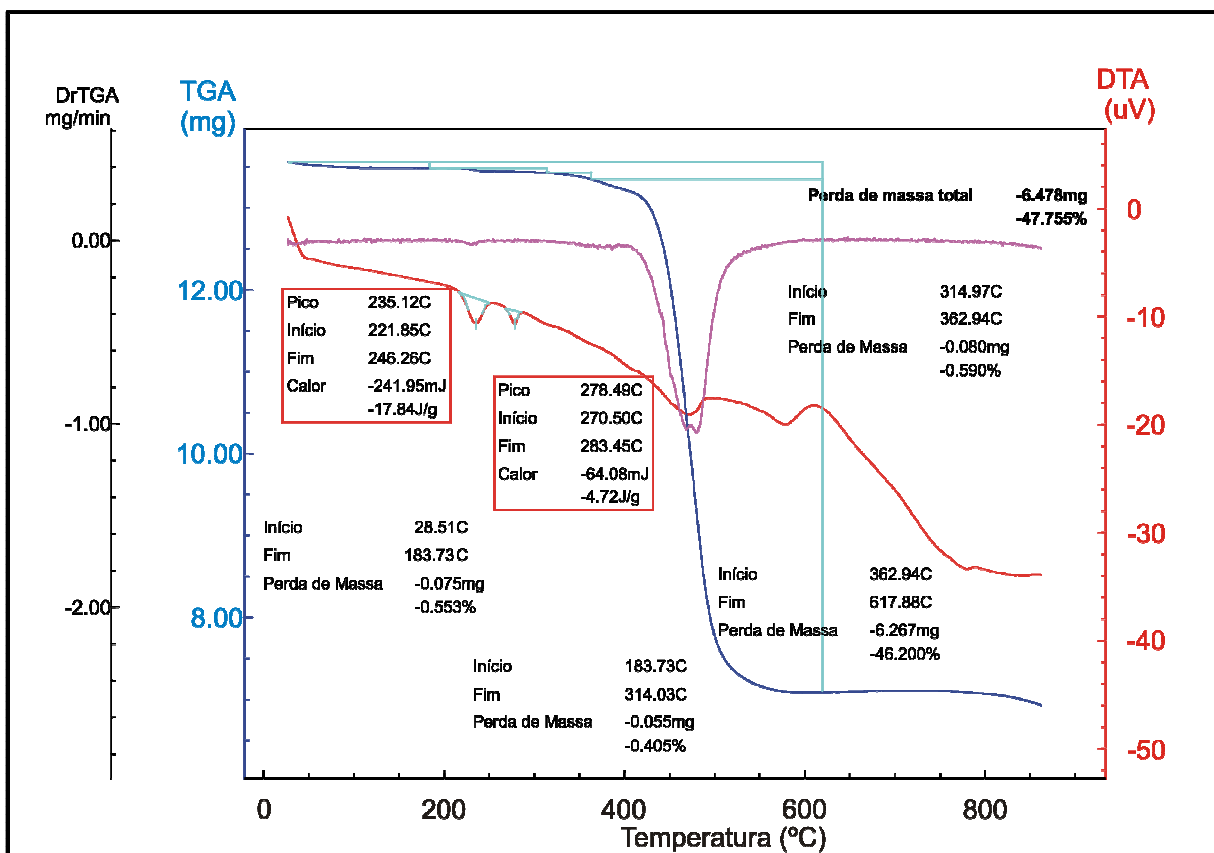
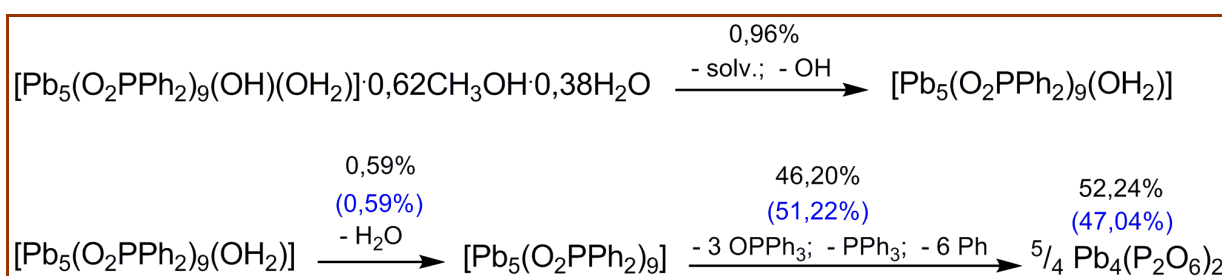


Figura 3.35. Termograma de decomposição para o composto 2.



Esquema 3.7. Proposta do processo de decomposição térmica para o composto 2. Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.

Pela análise térmica do composto $[\text{Pb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **3**, observa-se que a perda de massa total é menor em relação aos compostos 1 e 2. Isto sugere um número menor de ligantes fosfinatos em relação à átomos de chumbo. Conforme a fórmula sugerida para o composto **3**, a primeira perda de massa de 3,91%

confere com 2 moléculas de solvato metanol sendo liberadas (teórico: 3,50%). A perda de massa posterior pode ser atribuída a liberação de toda a parte orgânica representada pelas fenilas, com 30,31% em massa (teórico: 33,68%). Para o resíduo, a possibilidade de formação de fosfito de chumbo é alimentada pela diferença no perfil das bandas do resíduo na análise infravermelha, conforme espectro disposto no Anexo B. O termograma está na Figura 3.36, sendo que o Esquema 3.8 resume a decomposição para o composto 3.

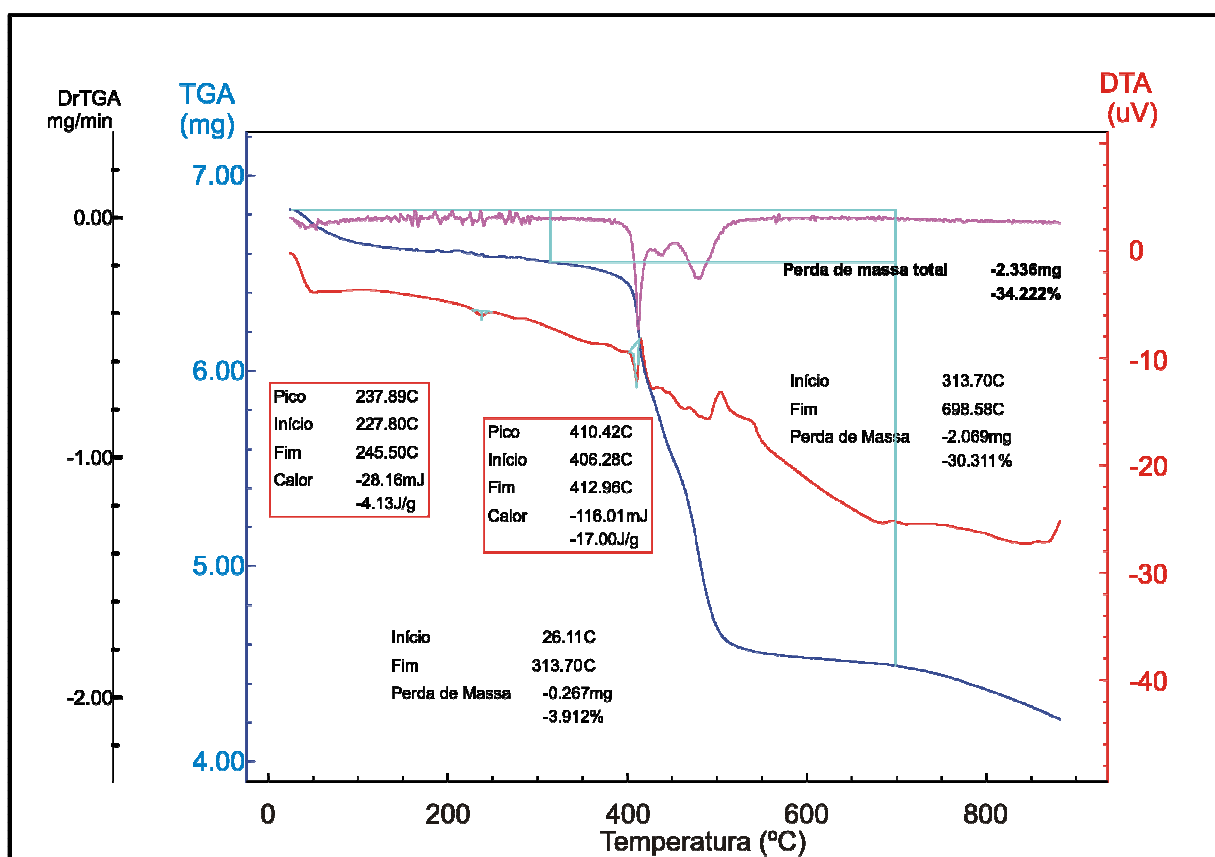
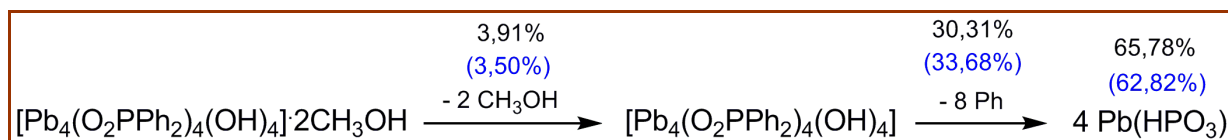


Figura 3.36. Termograma de decomposição para o composto 3.



Esquema 3.8. Proposta do processo de decomposição térmica para o composto 3. Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.

A análise termogravimétrica do composto $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**, mostrou duas quedas: a primeira de 12,44% corresponde à saída das moléculas de bpe, sendo que o valor calculado é de 12,43%. A saída de bpe foi comprovada em análise termogravimétrica com aquecimento até 250°C, e o resíduo foi usado para análise de infravermelho, onde foi claramente observado que as bandas referentes à coordenação de bpe não apareceram mais (as bandas em 1607,5 e 826,7 cm^{-1} , fáceis de ser identificadas no composto original, além de outras), e as bandas de fenila e fosfinatos continuam (ver espectro Anexo B). A segunda perda de massa de 45,32% pode ser atribuída à saída de moléculas de óxido de trifenilfosfina e fenilas, totalizando 48,48%. O resíduo de 42,24% é próximo do valor calculado para hipofosfato de chumbo, 39,09%. O termograma está apresentado na Figura 3.37, e o processo de decomposição, no Esquema 3.9.

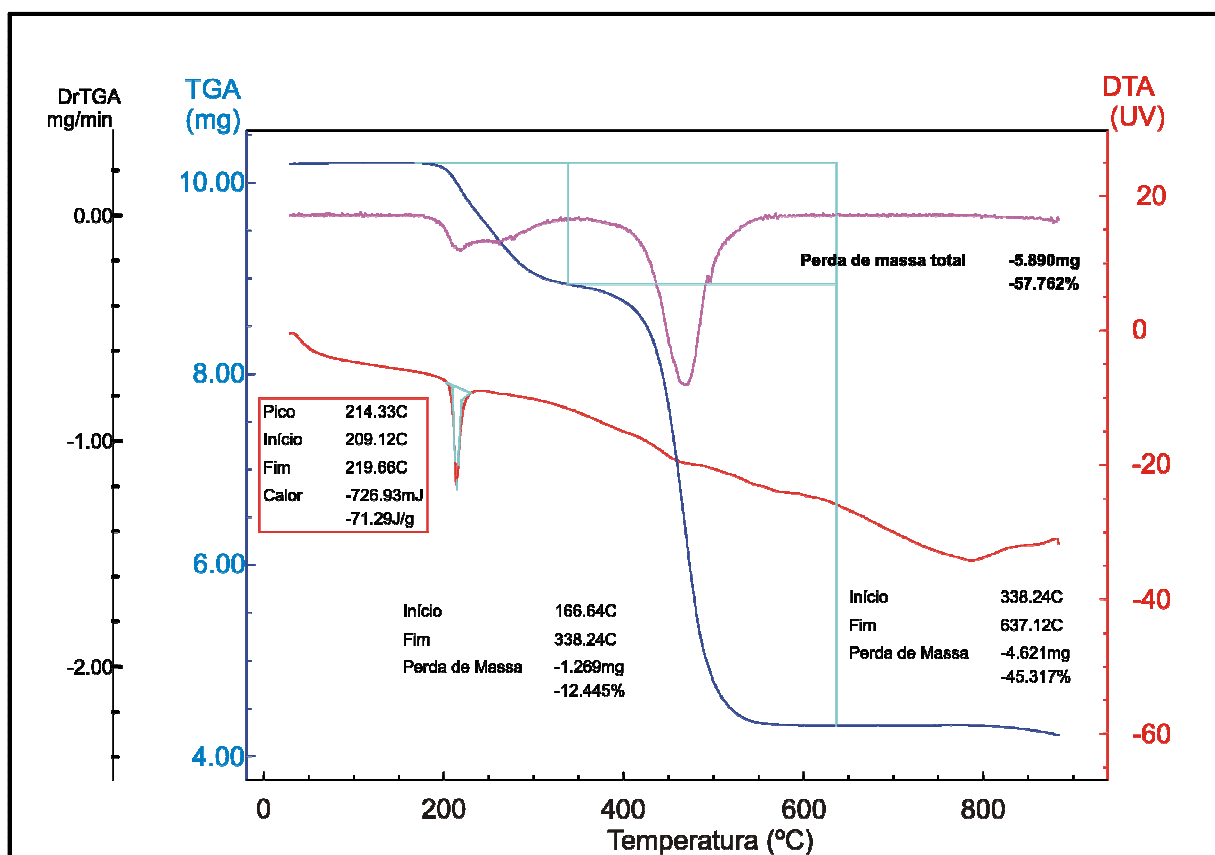
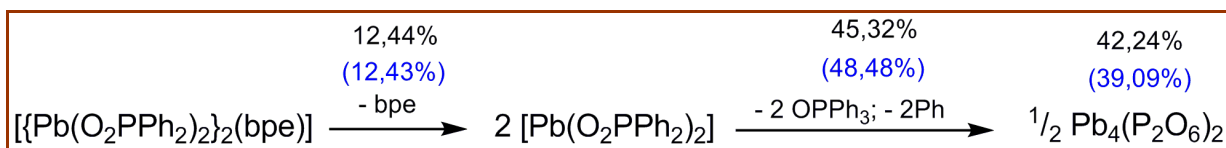


Figura 3.37. Termograma de decomposição para o composto 5.



Esquema 3.9. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **5**. Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.

3.3. Fosfinatos de mercúrio(I) e mercúrio(II)

3.3.1. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos de mercúrio(I) e mercúrio(II)

3.3.1.1 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Hg_2(O_2PPh_2)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)_2]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7**

A fórmula mínima do composto *catena*-poli[[bis(difenilfosfinato- κ O)dimercúrio(I)]-bis- μ -(difenilfosfinato- κ O:O')-bis- μ -(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno- κ N:N)] solvato dimetil-sulfóxido e água, $[\{Hg_2(O_2PPh_2)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)_2]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7**, é formada por quatro ligantes difenilfosfinatos, dois ligantes bpe e pelos quatro átomos de mercúrio(I) (dois íons Hg_2^{2+}), e quatro moléculas de solvente (três moléculas de água e uma molécula de dimetilsulfóxido).

O polímero de coordenação **7** expande-se através dos ligantes bpe. O anel de 10 membros, formado pelos átomos de mercúrio e pelos dois ligantes difenilfosfinatos em ponte, repete-se pela coordenação de quatro átomos de nitrogênio de ligantes bpe, um em cada átomo de mercúrio(I). A distância entre os átomos $Hg_2 \cdots Hg_1^d$ é igual a 13,9970(5) Å, coordenados através da molécula de bpe. Ao anel de 10 membros coordenam-se também dois ligantes difenilfosfinatos terminais. Assim como no composto de chumbo **5** com bpe, há formação de anéis de 30 membros, como pode ser visualizado na Figura 3.38. O polímero cresce na direção [1 1 0].

Todas as moléculas de solvente desta estrutura realizam ligações de hidrogênio. O átomo de oxigênio livre O11 dos fosfinatos terminais realiza ligação de hidrogênio com uma molécula de água solvato O1W. A distância da ligação de hidrogênio O11...H1WA é de 2,20(16) Å, e a orientação desta molécula de água faz com que ela realize ligação de hidrogênio também com a molécula de dimetilsulfóxido, sendo a ligação O1S...H1WB igual a 1,38(13) Å. As ligações de hidrogênio estão representadas em linhas pontilhadas vermelhas na Figura 3.39. As distâncias destas ligações encontram-se listadas na Tabela 3.22.

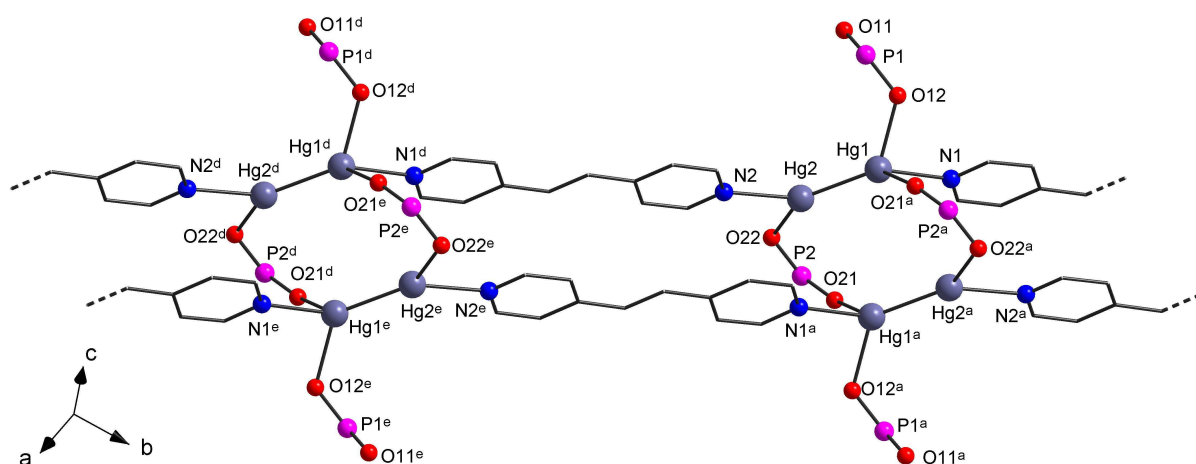


Figura 3.38. Representação do polímero de coordenação **7** com omissão das fenilas e moléculas de solvente. Operadores de simetria: ^a 2-x, 2-y, 1-z; ^d 1+x, -1+y, z; ^e 3-x, 1-y, 1-z.

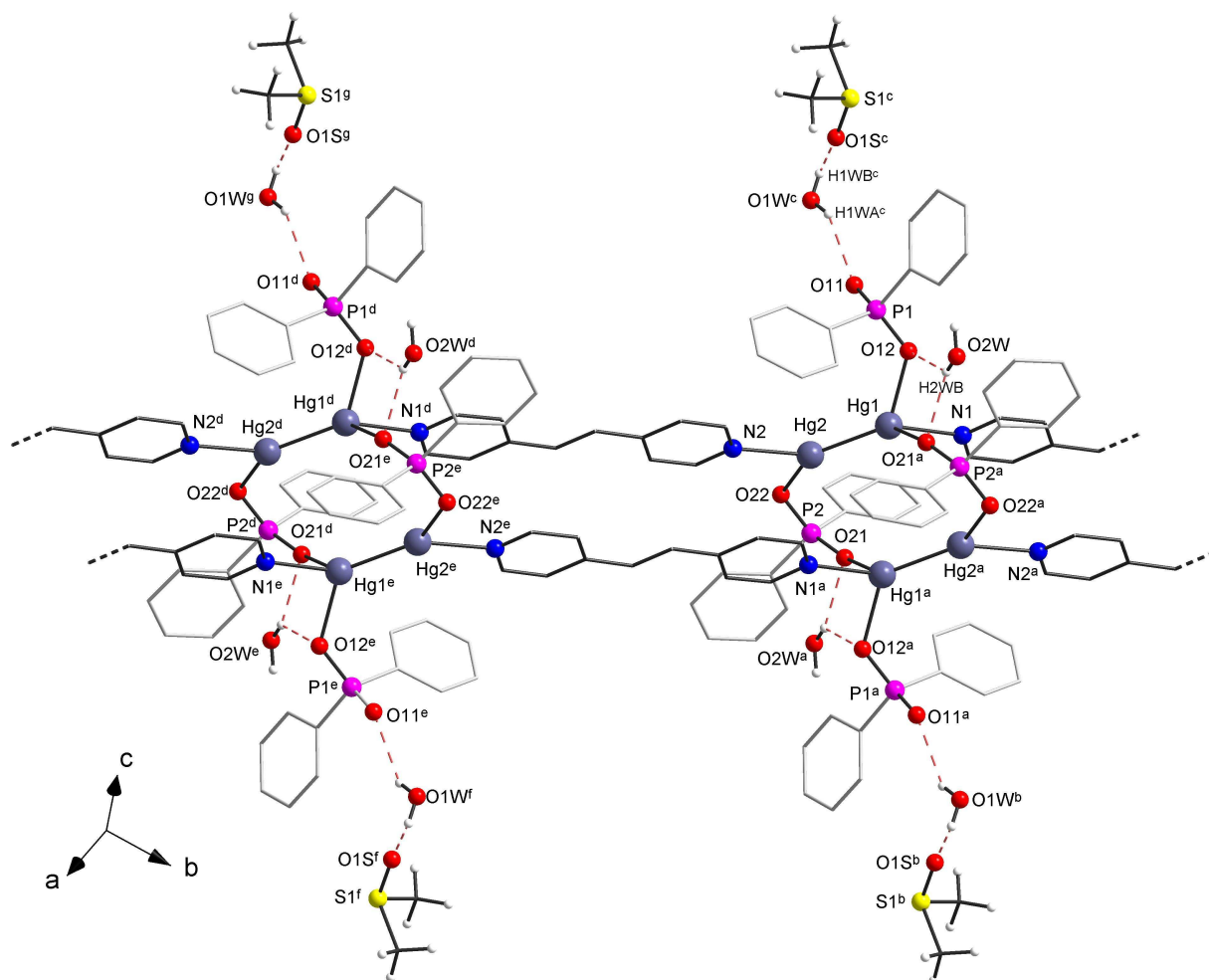


Figura 3.39. Estrutura polimérica do composto de coordenação $[\{(\text{Hg}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2))_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})_2]_n(\text{CH}_3)_2\text{SO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **7**. Os átomos hidrogenóides das fenilas e do bpe foram omitidos para fins de clareza. Operadores de simetria: ^a 2-x, 2-y, 1-z; ^b 1+x, 1+y, z; ^c 1-x, 1-y, 1-z; ^d 1+x, -1+y, z; ^e 3-x, 1-y, 1-z; ^f 2+x, y, z; ^g 2-x, -y, 1-z.

Tabela 3.22. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto **7**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O1W-H1WA...O11 ^c	0,8400(10)	2,20(16)	2,726(13)	121(15)
O1W-H1WB...O1S	0,8400(12)	1,38(13)	2,01(2)	128(16)
O2W-H2WB...O21 ^a	0,847(10)	2,15(7)	2,842(10)	139(9)
O2W-H2WB...O12	0,847(10)	2,31(8)	2,958(9)	134(9)

Simetria: ^a 2-x, 2-y, 1-z; ^c 1-x, 1-y, 1-z.

A geometria dos átomos metálicos que compõem o composto de Hg_2^{2+} é diferente para cada um. O átomo nomeado como Hg1 possui geometria tetraédrica, com os átomos de oxigênio O12 e O21^a e o átomo de nitrogênio N1 compondo a base do tetraedro; no ápice encontra-se o átomo Hg2. O átomo Hg2 possui geometria trigonal planar, com os vértices ocupados pelos átomos N2, O22 e Hg1. A representação das geometrias está mostrada na Figura 3.40. A Tabela 3.23 lista os comprimentos e ângulos de ligação observados no polímero **7**.

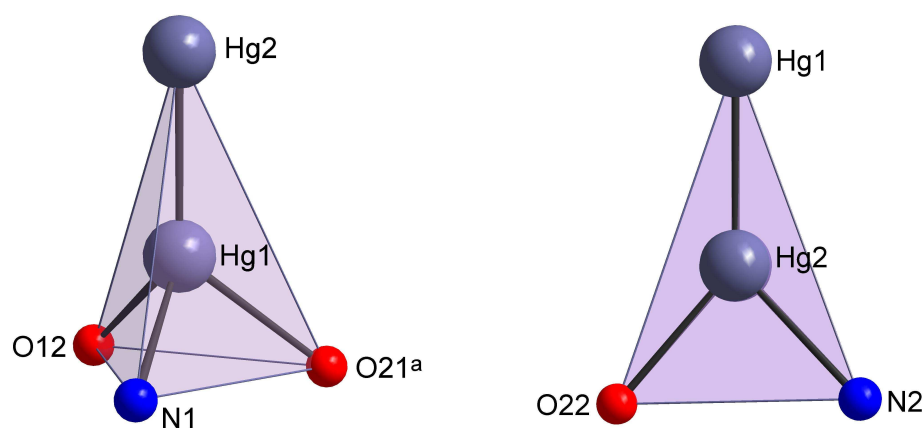


Figura 3.40. Representação da geometria dos átomos de mercúrio(I) presentes no composto **7**.

No composto **7** existem dois tipos de átomos que se coordenam aos átomos de mercúrio(I): nitrogênio e oxigênio. Os comprimentos de ligação Hg–N são iguais para os dois átomos de nitrogênio da unidade assimétrica, e correspondem a 2,323(4) Å. Raros exemplos de compostos de Hg com bpe foram encontrados, sendo a distância Hg–N_{bpe} de 2,349(3) Å,³⁷ 2,165(4) Å.³⁸ Os comprimentos de ligação Hg–O estão entre 2,265(4) e 2,342(4) Å, e a média corresponde a 2,294(4) Å. O comprimento da ligação Hg–Hg no íon Hg_2^{2+} é igual a 2,5337(3) Å, valor próximo em complexos da literatura com ligantes multidentados pirazolil-piridina, cujas distâncias são: 2,5237(6), 2,5227(7) e 2,518(2) Å;³⁹ 2,5489(2) e 2,5130(5) Å em complexos com fenantrolina.⁴⁰

Os comprimentos das ligações P–O indicam localização da carga negativa, pois para cada fosinato, uma ligação é mais longa e a outra é mais curta. Os comprimentos

observados são: 1,491(4) e 1,518(4) Å para ligação envolvendo o átomo de fósforo P1; 1,505(4) e 1,521(4) Å para ligação envolvendo o átomo P2. A ligação mais curta caracteriza uma ligação dupla P=O, e mais longa, uma ligação simples P–O. A Tabela 3.23 lista os principais comprimentos de ligação metal–ligante, e, a Tabela 3.24 compreende os comprimentos das ligações P–O.

Tabela 3.23. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação metal–ligante para o composto **7**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Hg1–N1	2,323(4)	N1–Hg1–O12	89,51(15)
Hg1–O12	2,276(4)	N1–Hg1–O21 ^a	85,16(15)
Hg1–O21 ^a	2,342(4)	N1–Hg1–Hg2	128,86(12)
Hg1–Hg2	2,5337(3)	O12–Hg1–Hg2	127,56(10)
		O21 ^a –Hg1–Hg2	128,34(12)
		O12–Hg1–O21 ^a	82,09(17)
Hg2–N2	2,322(4)	N2–Hg2–O22	85,08(15)
Hg2–O22	2,265(4)	N2–Hg2–Hg1	136,19(12)
Hg2–Hg1	2,5337(3)	O22–Hg2–Hg	138,61(9)

Operador de simetria: ^a 2-x, 2-y, 1-z.

Tabela 3.24. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto **7**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,491(4)	O11–P1–O12	118,6(2)
P1–O12	1,518(4)		
P2–O21	1,505(4)	O21–P1–O22	117,6(2)
P2–O22	1,521(4)		

3.3.1.2 Discussão da estrutura cristalina do composto $[\{Hg(O_2PPh_2)\}(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}]_n \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O$, **9**

A fórmula mínima do polímero de coordenação *catena*-poli[{(difenilfosfinato-κO)mercúrio(II)}-bis-μ-(difenilfosfinato-κO:O')-{bis[μ-(difenilfosfinato-κO:O')dimercúrio(II)]

- μ -(4,4'-bipiridina)}-bis- μ -(difenilfosfinato- κ O:O')}{(difenilfosfinato- κ O)mercúrio(II)}- μ -(4,4'-bipiridina- κ N:N')}] solvato metanol e água, $[\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}]_n \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9**, é formada por oito ligantes difenilfosfinatos, três moléculas de bipiridina e quatro íons metálicos de mercúrio(II). Há ainda duas moléculas de metanol e três moléculas de água solvato.

O polímero de coordenação **9** expande-se através dos ligantes 4,4'-bipiridina, formando uma rede bidimensional, unindo unidades de $[\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_4\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)\}_2]$ no plano cristalográfico *ac*, como mostrado na Figura 3.41. O crescimento do polímero está mais claramente representado na Figura 3.42. Os ligantes bipiridina coordenam-se de forma diferenciada aos átomos Hg1 e Hg2, sendo que em Hg1, dois ligantes bipiridina coordenam-se de forma *trans*, e em Hg2, um ligante se coordena de forma transversal, gerando uma topologia do tipo $4^2.8^2$, de acordo com a simbologia de Schläfli,⁴¹ mostrada na Figura 3.43. Os ângulos observados entre os centros metálicos Hg1–Hg2–Hg2^h e Hg2–Hg1–Hg1^d são iguais a 112,851(5)° e 97,392(5)°, respectivamente.

Na estrutura cristalina observa-se a coordenação na forma quelato e em ponte de dois ligantes difenilfosfinatos, ambos com o átomo de fósforo P1, sendo um deles gerado por simetria. O átomo O11 está ligado a dois centros metálicos (Hg1 e Hg2), levando à formação de um anel de seis membros entre os átomos Hg1 e Hg2, e um pequeno ângulo de quelação envolvendo os átomos de oxigênio O11 e O12 com o átomo de mercúrio Hg2 (O11–Hg2–O12 = 59,42(13) Å). A distância entre os átomos Hg1...Hg2 é igual a 4,4071(4) Å, distância menor quando comparada com a distância Hg1...Hg1^a, igual a 5,8750(5) Å, pois entre os átomos de mercúrio Hg1 são observados dois ligantes difenilfosfinatos, em ponte, de forma não quelante. Ver Figura 3.41.

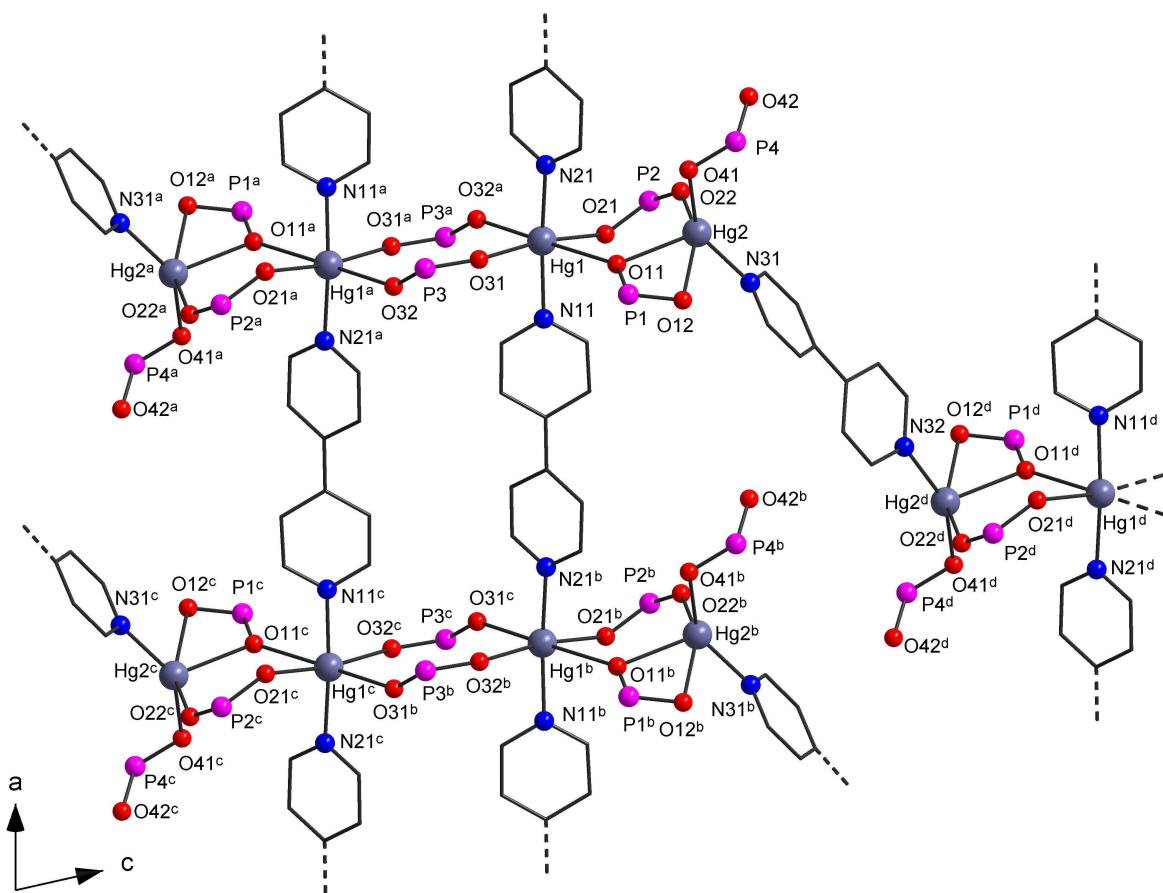


Figura 3.41. Representação do composto **9** com omissão das fenilas dos ligantes fosfinatos e das moléculas solvato. Operadores de simetria: ^a 1-x, -y, -z; ^b -1+x, y, z; ^c -x, -y, -z; ^d -x, -y, 1-z.

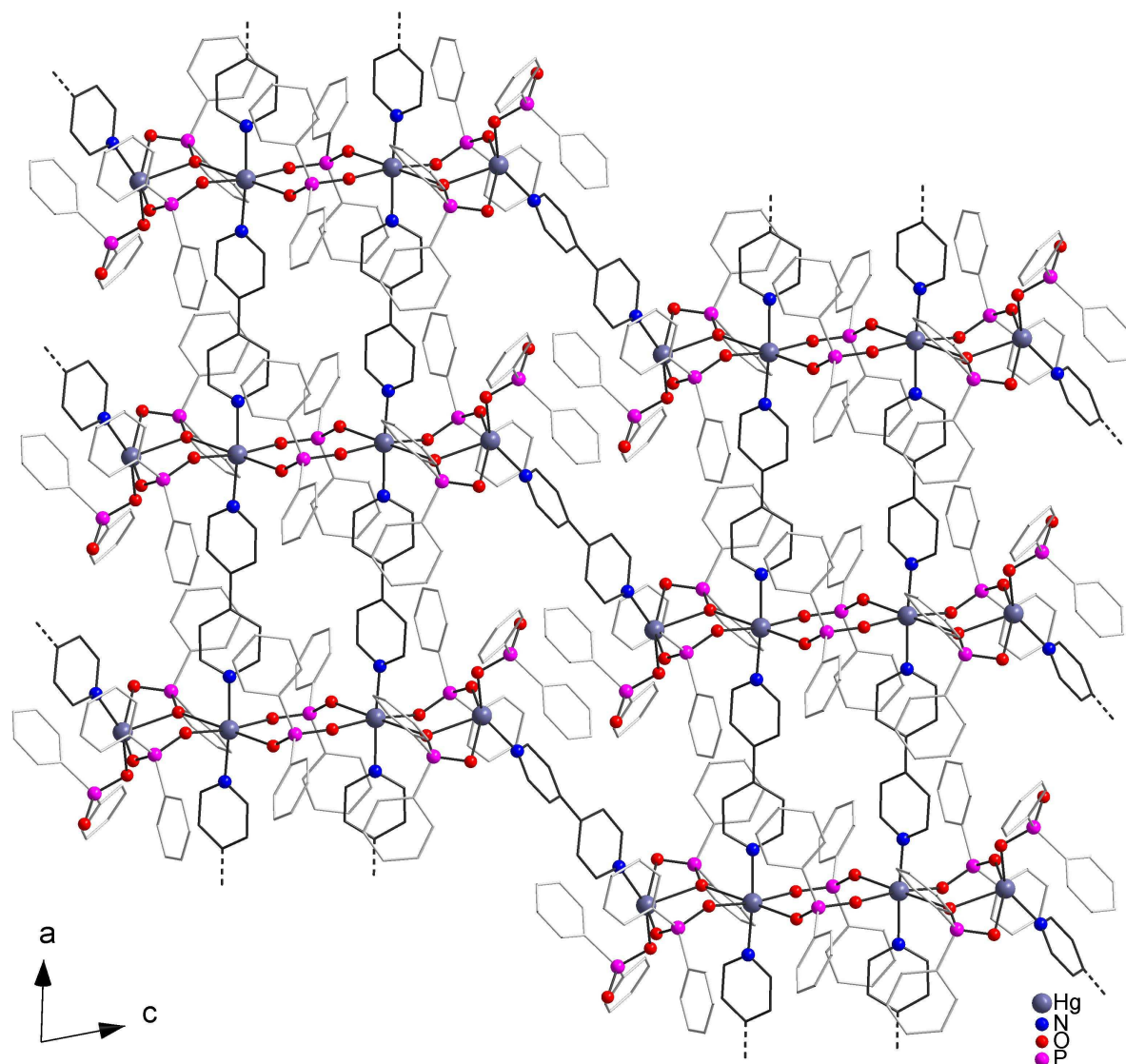


Figura 3.42. Representação da rede cristalina do composto **9**. As fenilas estão mostradas na cor cinza claro. As moléculas de solvente e os átomos de hidrogênio foram omitidos para fins de clareza do composto polimérico bidimensional.

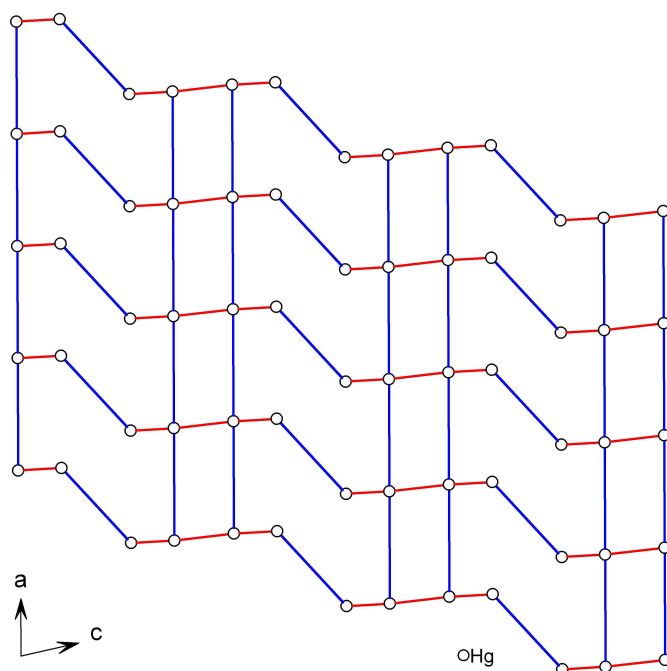


Figura 3.43. Representação da rede com topologia $4^2.8^2$ para o composto **9**. Cada círculo da rede corresponde a um íon metálico Hg^{2+} , as linhas em azul correspondem à conexão dos íons metálicos via os ligantes bipy e as linhas em vermelho, pelos ligantes fosfinatos.

As moléculas de solvato presentes na estrutura cristalina realizam ligação de hidrogênio com os átomos de oxigênio dos ligantes fosfinatos do composto **9**. A molécula de água O4W realiza ligação de hidrogênio com o átomo O42 do fosfinato terminal coordenado ao átomo de mercúrio Hg2, sendo a distância O42...H4WA de 2,433(5) Å. A molécula de metanol realiza ligação de hidrogênio com o átomo de oxigênio O12 do fosfinato quelante, e a distância O12...H2 é igual a 1,853(4) Å. A Figura 3.44 mostra as ligações de hidrogênio em linhas pontilhadas vermelhas, sendo que as distâncias de todas as ligações de hidrogênio presentes neste composto estão listadas na Tabela 3.25.

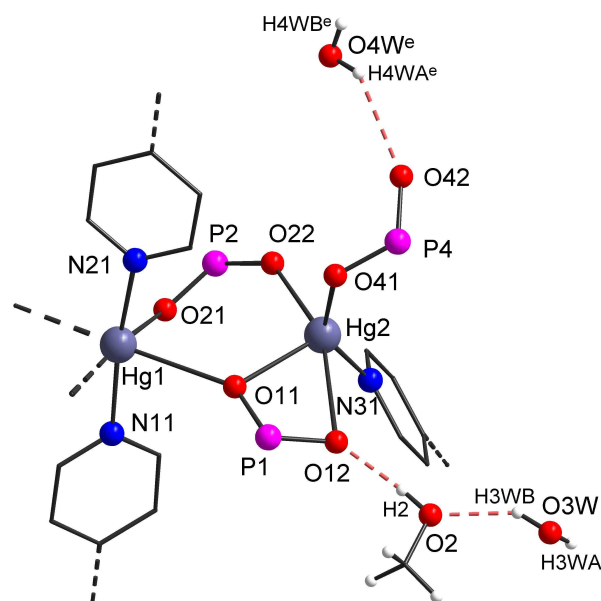


Figura 3.44. Representação de parte da estrutura do composto **9** mostrando as ligações de hidrogênio com as moléculas solvato. Operador de simetria: ^e $x, -1+y, z$.

Tabela 3.25. Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações de hidrogênio do composto **9**.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O2–H2...O12	0,84	1,85	2,689(8)	173,8
O3W–H3WB...O2	0,845(17)	1,91(12)	2,668(15)	148(22)
O3W–H3WA...O2 ^f	0,846(17)	2,00(6)	2,829(16)	167(23)
O3W–H3WA...O3W ^f	0,846(17)	2,50(17)	2,92(3)	112(14)
O4W–H4WA...O42 ^e	0,90	2,43	3,02(3)	123,0

Simetria: ^e $x, -1+y, z$; ^f $-x, 1-y, 1-z$.

Os átomos de mercúrio(II) possuem geometria octaédrica e bipirâmide trigonal. A geometria de coordenação para o átomo Hg1 é octaédrica, com as posições axiais ocupadas pelos átomos de oxigênio O11 e O32^a, e as equatoriais pelos átomos de oxigênio O21 e O31 dos ligantes difenilfosfinatos e os dois átomos de nitrogênio N11 e N21. As posições axiais foram definidas com base no ângulo de ligação O11–Hg1–O32^a = 178,52(12)°, mais próximo a 180°. O átomo Hg2 adota geometria bipirâmide

trigonal, pois o valor do parâmetro τ é igual a 0,655. As posições axiais são ocupadas pelos átomos O12 e O22, e as outras posições são ocupadas pelos átomos O11, O41 e N31. Os poliedros de coordenação possuem um vértice em comum. Levando-se em consideração a molécula de bipy desordenada coordenada ao átomo Hg2, quando N32 está coordenado, o valor de τ é igual a 0,801, mais próximo ao valor ideal para esta geometria. Cada átomo de nitrogênio N31 e N32 está ligado em metade da composição cristalina do composto. A Figura 3.45 ilustra as geometrias de coordenação para os átomos de mercúrio(II).

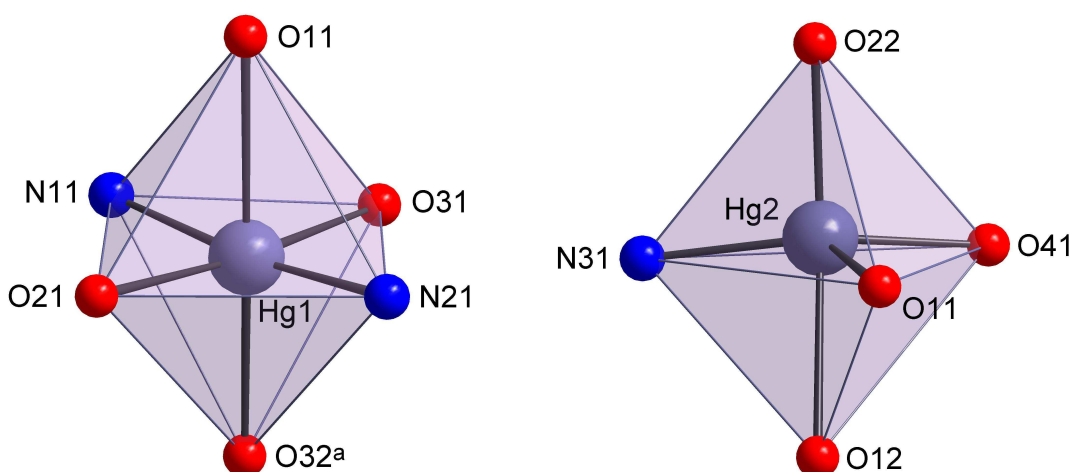


Figura 3.45. Representação da geometria de coordenação dos átomos de mercúrio(II) presentes no composto **9**.

A análise da distorção da geometria octaédrica em relação à geometria ideal é auxiliada pela análise do plano equatorial formado pelos quatro átomos de oxigênio em relação a Hg1. Este se encontra levemente deslocado do plano médio a uma distância de 0,085(2) Å em direção ao átomo de oxigênio O32^a. No caso do átomo Hg2, quando considerado o átomo N31 ou N32 como participante do plano trigonal, o átomo metálico está deslocado do plano médio calculado a uma distância média de 0,254(3) Å, na direção do átomo de oxigênio O22. A Tabela 3.26 apresenta a distância entre os átomos de Hg e o plano médio e a distância para cada átomo de oxigênio e nitrogênio com o respectivo plano médio calculado (PM). O plano A corresponde ao plano formado

pelos átomos que ocupam as posições equatoriais do octaedro de coordenação do átomo Hg1, e os planos B e C correspondem aos planos formados pelos átomos da base trigonal para a geometria de coordenação do átomo Hg2. A Figura 3.46 mostra o deslocamento dos átomos em relação ao plano médio calculado.

Tabela 3.26. Distâncias calculadas átomos X–plano médio (Å) para o composto **9**.

Plano A		Plano B		Plano C	
Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM	Átomo X	Dist. X–PM
*N11	0,055(2)	*N31	0,000	*N32	0,000
*N21	0,048(2)	*O11	0,000	*O11	0,000
*O21	0,052(2) \pm	*O61	0,000	*O61	0,000
*O31	0,052(2) \pm	-	-	-	-
Hg1	0,085(2) \pm	Hg2	0,253(3)	Hg2	0,256(3)

* átomos que definem o respectivo plano para a geometria de cada átomo de mercúrio; \pm indica um afastamento do plano médio na direção oposta a um átomo localizado na posição axial do poliedro de coordenação; os outros valores indicam um deslocamento direcionado a um átomo localizado na posição axial do poliedro de coordenação.

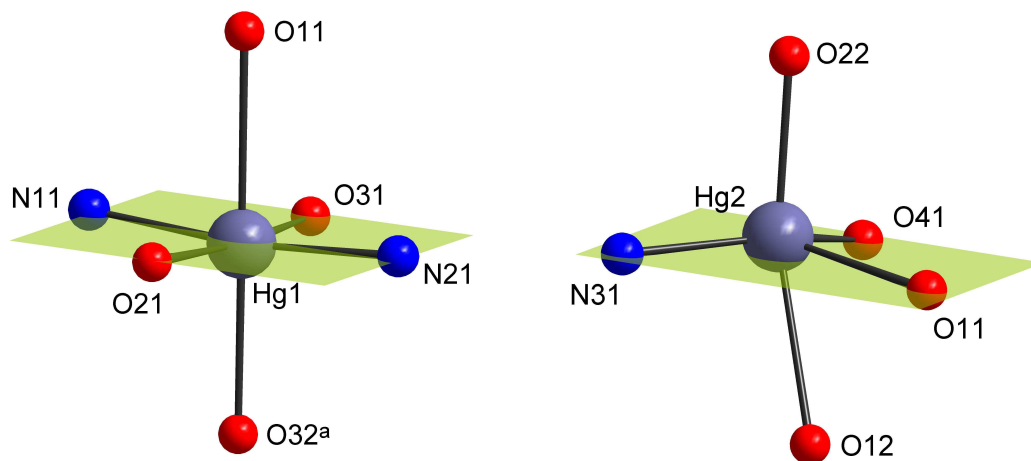


Figura 3.46. Projeção do deslocamento dos átomos em relação ao plano médio calculado, representado na cor verde.

Os átomos de mercúrio Hg1 e Hg2 possuem ligação com átomos de nitrogênio e oxigênio. Os comprimentos de ligação Hg–N variam de 2,150(4) a 2,159(4) Å, e são iguais dentro do erro experimental. Os comprimentos de ligação Hg–O variam entre 2,138(4)–2,754(4) Å, e a média corresponde a 2,451(4) Å. Observa-se um comprimento maior (superior a 2,7 Å) nas ligações Hg1–O11 e Hg2–O12 devido à formação de quelato e ponte pelo ligante difenilfosfinato via os átomos de oxigênio O11 e O12. A média para as ligações Hg–O é próxima à média encontrada para o composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\text{py})_2]_n$ que é de 2,485(3) Å, e maior do que a média no composto $[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$ (2,198(3) Å) devido à este não possuir moléculas de piridina que doam densidade eletrônica e enfraquecem as ligações Hg–O.¹² Os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **9** estão apresentados na Tabela 3.27.

O composto **9** apresenta quatro ligantes difenilfosfinatos independentes. Os comprimentos de ligação P–O são equivalentes para os ligantes fosfinatos que envolvem os átomos de fósforo P2 e P3, e a média é de 1,503(4) Å, indicando uma deslocalização da carga negativa entre as duas ligações P–O. Esses ligantes realizam ponte entre dois átomos de mercúrio do composto. Para os fosfinatos com os átomos de fósforo P1 e P4, a diferença no comprimento das ligações P–O é bem evidente, e para ambos, a média do comprimento da ligação simples P–O é de 1,533(4) Å, e da ligação dupla P=O é de 1,500(4) Å, dentro do erro experimental. No ligante com P1, a ligação simples envolve o átomo O11, que se coordena a dois átomos de mercúrio(II), e no ligante com P4, a ligação simples envolve o átomo O41, uma vez que o átomo O42 não está coordenado. A Tabela 3.28 lista os comprimentos das ligações P–O no composto **9**.

Tabela 3.27. Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação para o composto **9**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
Hg1–N11	2,150(4)	N11–Hg1–N21	172,54(17)
Hg1–N21	2,159(4)	N11–Hg1–O11	83,16(16)
Hg1–O11	2,754(4)	N11–Hg1–O21	85,53(16)
Hg1–O21	2,424(4)	N11–Hg1–O31	87,06(15)
Hg1–O31	2,461(4)	N11–Hg1–O32 ^a	97,14(15)
Hg1–O32 ^a	2,459(4)	N21–Hg1–O11	89,64(16)
		N21–Hg1–O21	95,94(16)
		N21–Hg1–O31	91,28(15)
		N21–Hg1–O32 ^a	90,13(15)
		O11–Hg1–O21	86,77(13)
		O11–Hg1–O31	91,27(12)
		O11–Hg1–O32	178,52(12)
		O21–Hg1–O31	172,50(14)
		O21–Hg1–O32 ^a	91,80(16)
		O31–Hg1–O32 ^a	90,21(13)
Hg2–N31	2,153(5)	N31–Hg2–O11	117,3(2)
Hg2–O11	2,378(4)	N31–Hg2–O12	87,10(19)
Hg2–O12	2,705(4)	N31–Hg2–O22	96,0(2)
Hg2–O22	2,292(4)	N31–Hg2–O41	143,6(2)
Hg2–O41	2,138(4)	O11–Hg2–O12	59,42(13)
		O11–Hg2–O22	99,16(16)
		O11–Hg2–O41	94,53(14)
		O12–Hg2–O22	156,58(13)
		O12–Hg2–O41	95,34(15)
		O22–Hg2–O41	95,75(17)

Operadores de simetria: ^a 1-x, -y, -z.**Tabela 3.28.** Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação fósforo–oxigênio para o composto **9**.

Comprimento (Å)		Ângulo (°)	
P1–O11	1,532(4)	O11–P1–O12	113,3(2)
P1–O12	1,504(4)		
P2–O21	1,500(4)	O21–P2–O22	118,5(3)
P2–O22	1,507(5)		
P3–O31	1,505(4)	O31–P3–O32	118,6(2)
P3–O32	1,502(4)		
P4–O41	1,534(4)	O41–P6–O42	117,9(3)
P4–O42	1,495(5)		

3.3.2. Aspectos gerais das estruturas cristalinas dos compostos de mercúrio(I) e mercúrio(II)

Nos compostos de mercúrio(I) e (II), os ligantes difenilfosfinatos apresentam diferentes modos de coordenação, como mostra a Figura 3.47. A coordenação do ligante na forma quelato e ponte foi observada somente no composto $[\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}]_n \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9**, e os modos de coordenação em ponte e terminal foram observadas em ambos os compostos. Para relembrar, o composto $\text{Hg}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bpe})_2]_n \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **7**, é o composto de mercúrio(I). É na forma de ponte e quelato que se observa a maior variação dos comprimentos de ligação Hg–O.

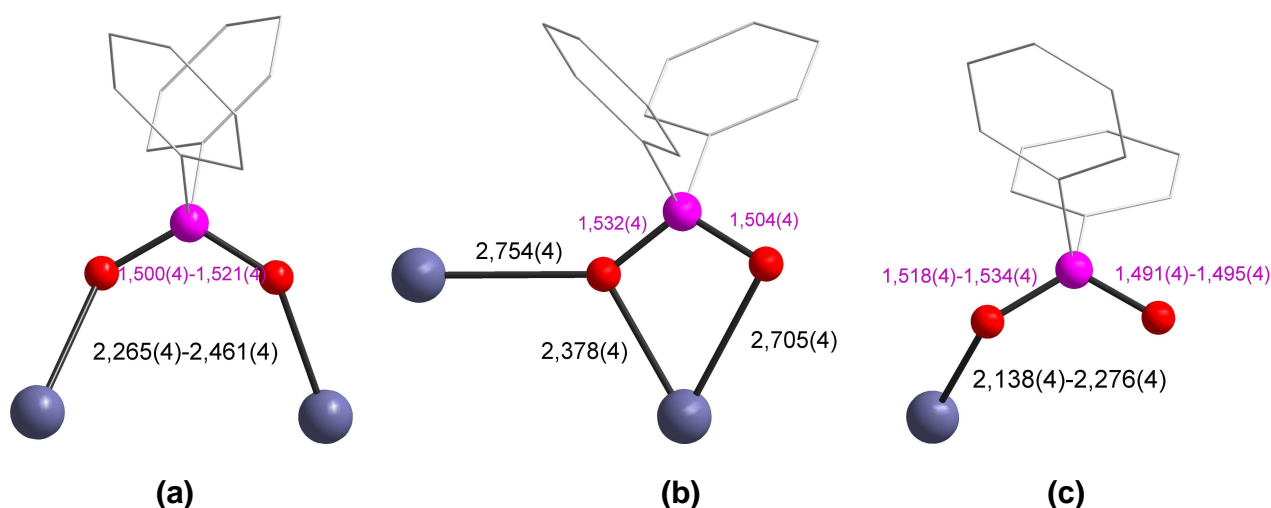


Figura 3.47. Representação geral dos modos de coordenação dos ânions difenilfosfinatos nos compostos de mercúrio(I) e (II): **(a)** em ponte entre dois átomos de mercúrio(I) ou (II); **(b)** em ponte e quelato entre dois átomos de mercúrio(II), e **(c)** terminal. O intervalo das distâncias Hg–O estão em preto, e P–O, em rosa. Cores dos átomos: cinza-azulado – mercúrio, vermelho – oxigênio, rosa – fósforo.

Tanto o composto **7** como o composto **9** possuem dois átomos de mercúrio(I) ou mercúrio(II) na unidade assimétrica e, em cada caso, cada átomo tem um tipo de geometria diferente. Polímeros de coordenação de mercúrio(II) com mais de um centro de mercúrio com diferentes números de coordenação são reportados na literatura, e envolvem estruturas poliméricas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.⁴²

No composto **7** há formação de anéis de 10 membros contendo dois íons mercuriosos. A distância Hg...Hg no anel é menor do que a soma dos raios de van der Waals de dois átomos de mercúrio ($2,17 + 2,17 = 4,34 \text{ \AA}$), o que mostra a presença de interação. A Figura 3.48 ilustra as distâncias das interações entre os átomos de mercúrio no anel. No entanto, a distância Hg2...Hg2^a é de $5,2085(3) \text{ \AA}$, sendo maior do que a soma dos raios de van der Waals, não existindo interação entre estes átomos.

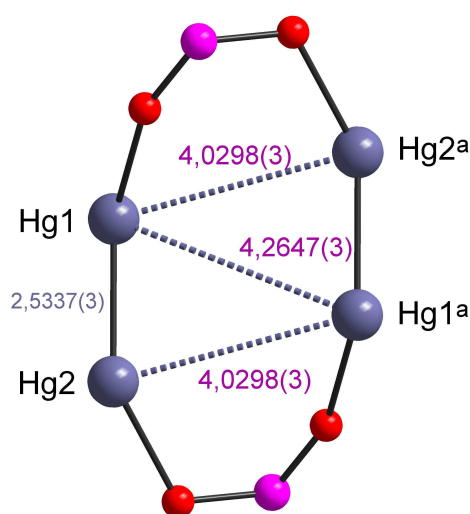


Figura 3.48. Representação das distâncias das interações de van der Waals entre os átomos de mercúrio no anel do composto **7**.

A Tabela 3.29 compreende o intervalo do comprimento das ligações com o metal e relação aos dois tipos de ligantes. A maior variação nos comprimentos de ligação Hg–O_{fosfinato} é observada no composto **9**, onde há o modo de coordenação quelato e ponte de um dos ligantes.

Tabela 3.29. Intervalo dos comprimentos de ligação metal–ligante (em Å) nos compostos de mercúrio(I) – **7** e mercúrio(II) – **9**.

Composto/ Ligação	7	9
Hg–O _{fosfinato}	2,265(4) – 2,342(4)	2,138(4) – 2,754(4)
Hg–N	2,322(4) – 2,323(4)	2,150(4) – 2,159(4)

O empacotamento dos compostos **7** e **9** é mostrado nas Figuras 3.49 e 3.50. É interessante observar o empacotamento das 3 cadeias poliméricas do composto **7** nesta direção de projeção, onde os anéis ficam lado a lado e as fenilas se dispõem para fora. No composto **9** é interessante observar que a distribuição dos átomos metálicos é irregular, caracterizando a formação de uma rede não plana.

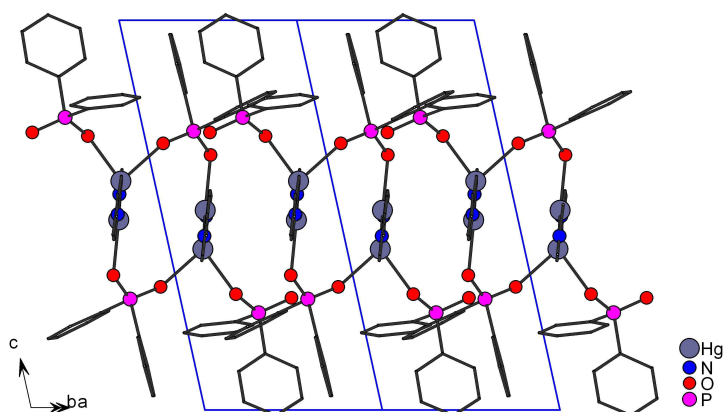


Figura 3.49. Projeção do empacotamento das cadeias poliméricas do composto **7**.

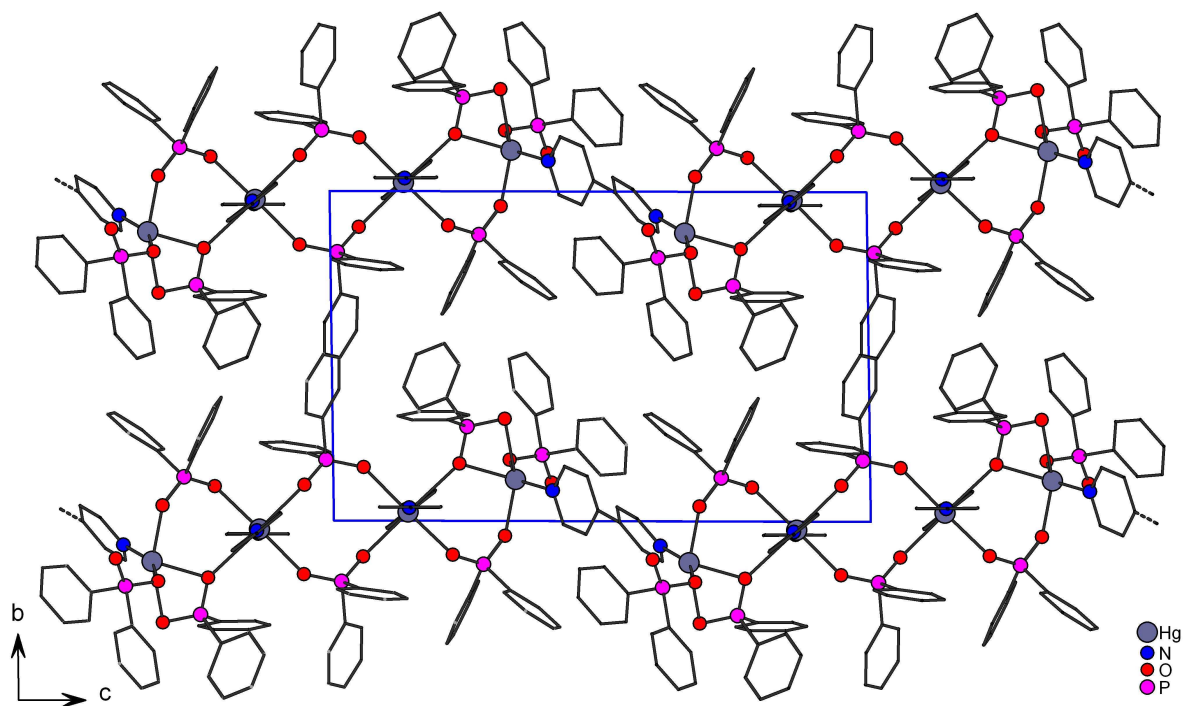


Figura 3.50. Projeção do empacotamento das redes poliméricas do composto **9**.

Na cela unitária do composto **7**, mostrada na Figura 3.51, pode-se observar que há um centro de inversão exatamente no meio do anel de 10 membros formado por pelos quatro átomos de mercúrio e seis átomos de dois ligantes difenilfosfinatos em ponte. Também há centros de inversão nos vértices e centro da cela. O átomo Hg1, através do centro de inversão no meio do anel, dá origem ao átomo Hg1^B, e Hg2 dá origem à Hg2^B. O átomo Hg1 gera o átomo Hg1^A através do deslocamento de uma unidade na direção de crescimento do polímero: [1 1 0], tendo, portanto, a simetria 1+x, -1+y, z, e da mesma forma Hg2 gera Hg2^A.

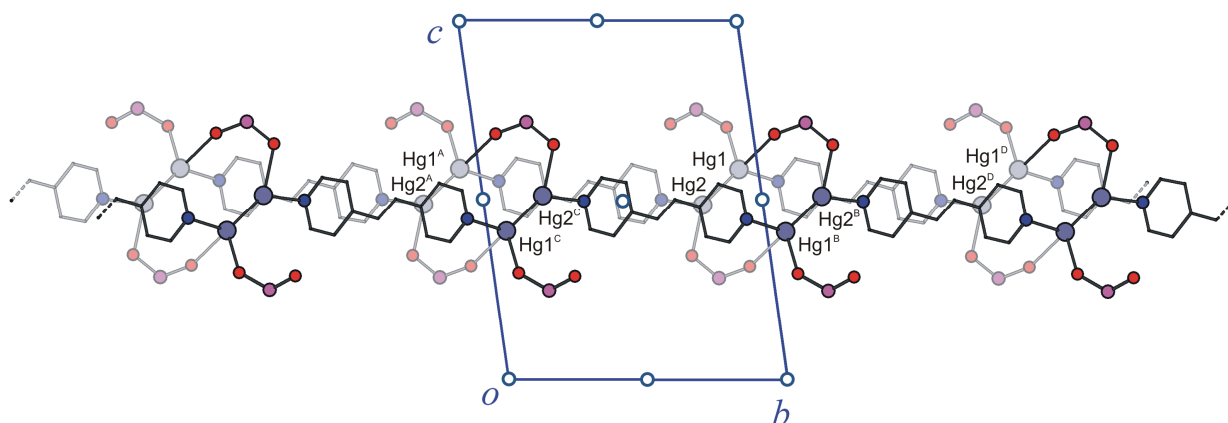


Figura 3.51. Projeção da cela unitária do composto **7** com os elementos de simetria para o grupo espacial $P\bar{1}$. Simetrias: ^A 1+x, -1+y, z, ^B 2-x, 2-y, 1-z, ^C 3-x, 1-y, 1-z, ^D -1+x, 1+y, z.

O composto **9** é bidimensional, e a projeção da cela está mostrada na Figura 3.52. Nos centros das arestas, observa-se um centro de inversão no meio do anel de 8 membros formado pelos dois ligantes difenilfosfinatos em ponte entre os átomos Hg1 e Hg2, e exatamente na metade da molécula de 4,4'-bipy coordenada de forma transversal, ligando átomos de Hg2. Os demais centros de inversão estão nos vértices e no centro da cela unitária. Hg1 gera Hg1^D através do centro de inversão localizado no centro de aresta, Hg1^C através do centro de inversão no centro da face projetada, e Hg1^E através do centro de inversão no vértice. Pelo deslocamento de uma unidade do eixo c, Hg1 gera Hg1^A (simetria: x, y, 1+z), e pelo deslocamento de uma unidade do eixo a, Hg1 gera Hg1^B (simetria: 1+x, y, z). A Figura 3.53 ilustra a distância entre as redes poliméricas do composto **9**.

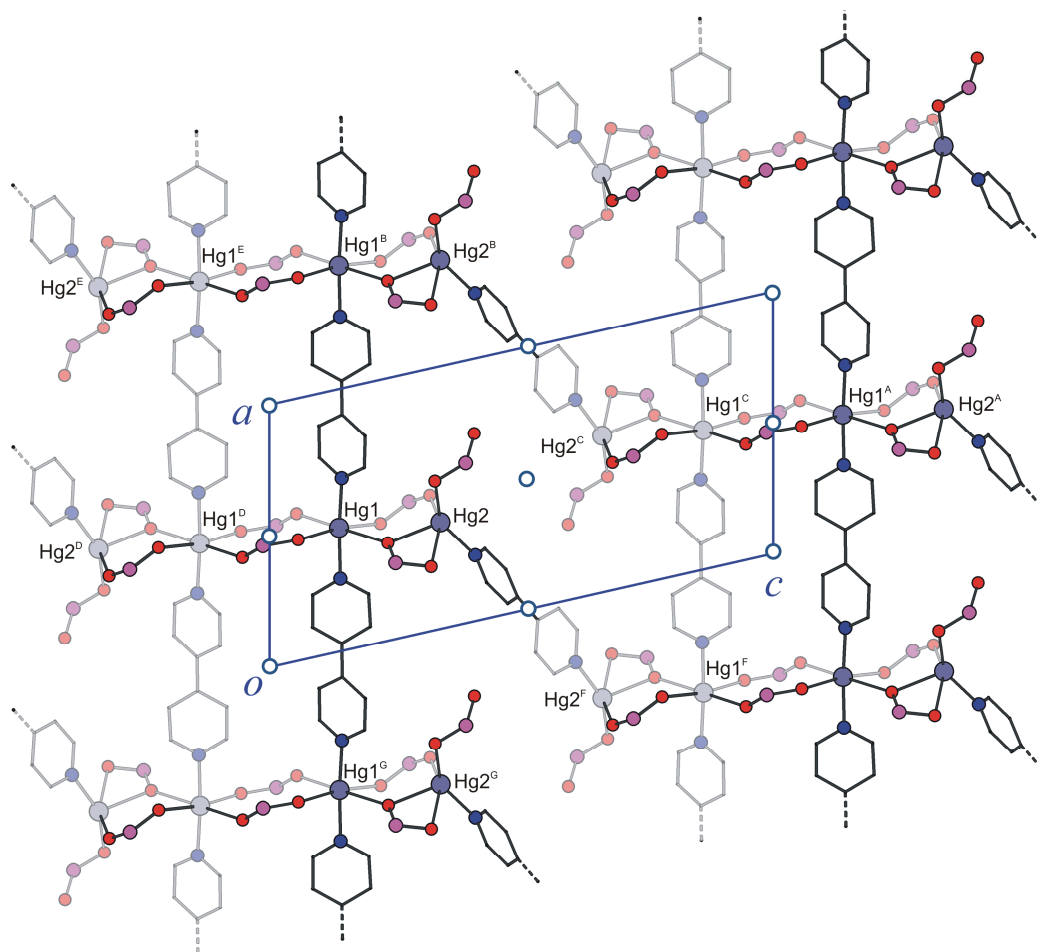


Figura 3.52. Projeção da célula unitária do composto **9**, incluindo os elementos de simetria (grupo espacial $P1$). Simetrias: ^A $x, y, 1+z$, ^B $1+x, y, z$, ^C $1-x, -y, 1-z$, ^D $1-x, -y, -z$, ^E $2-x, -y, -z$, ^F $-x, -y, 1-z$, ^G $-1+x, y, z$.

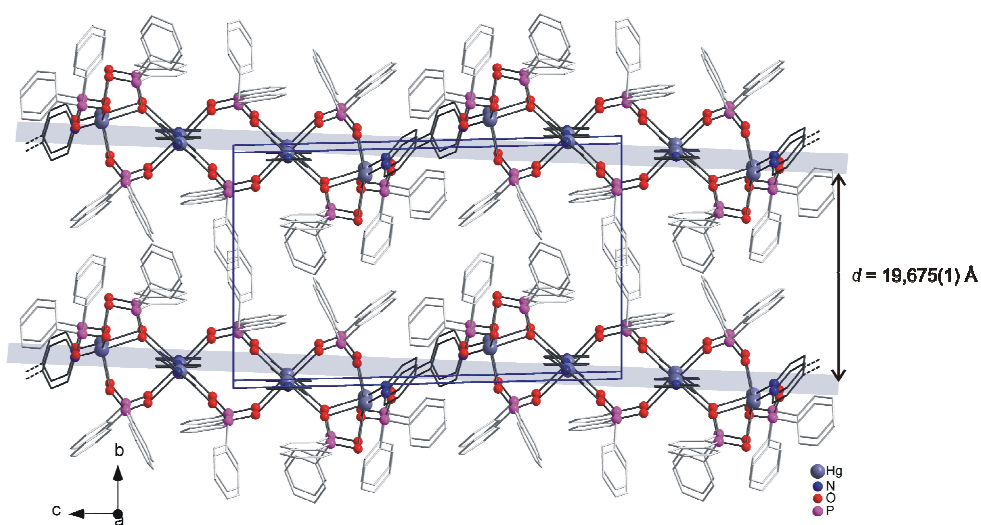


Figura 3.53. Representação da distância entre as redes poliméricas no composto **9**.

3.3.3. Discussão dos espectros de infravermelho dos compostos 6 a 9

Os compostos **6** a **9** envolvem o centro metálico de mercúrio(I) e mercúrio(II), e todos possuem moléculas com átomos de nitrogênio coordenadas. Essas moléculas são os ligantes neutros bpe e bipy, e são conhecidas como bases de Schiff. Os números de onda das vibrações dos compostos de mercúrio $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6**, $[\{\{\text{Hg}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})_2]_n \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **7**, e $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bipy})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, **8** e $[\{\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}]_n \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9**, estão listados na Tabela 3.30. Os espectros de infravermelho estão dispostos no Anexo A.

Tabela 3.30. Principais números de onda (em cm^{-1}) das vibrações dos compostos **6** a **9**.

Vibração/Composto	6	7	8	9
$\nu_{\text{as}} \text{O-P-O}$	1163,8	1154,5	1162,9	1155,7
$\nu_{\text{s}} \text{O-P-O}$	1125,3	1127,2	1125,1	1126,9
$\delta_{\text{as}} \text{O-P-O}$	560,0	556,6	556,9	556,3
$\delta_{\text{s}} \text{O-P-O}$	540,9	547,0	541,2	540,8
$\nu \text{C-H}_{(\text{Ph})}$	3068,1	3047,2	3068,8	3048,3
$\nu \text{C-C}_{(\text{Ph})}$	1435,2	1435,8	1436,1	1436,1
$\delta_{\text{ip}} \text{C-N}_{(\text{piridil})}$	1604,8	1602,8	1602,6	1602,6
$\delta_{\text{oop}} \text{C-C}$	829,6	827,5	806,8	807,1

ν_{s} = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{s} = deformação simétrica; δ_{as} = deformação assimétrica; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{oop} = deformação fora do plano.

As principais bandas que comprovam a coordenação dos ligantes auxiliares bpe e bipy para os polímeros **6** e **7**, com bpe, são observadas facilmente em torno de 1603 cm^{-1} e 828 cm^{-1} , e nos compostos **8** e **9**, com bipy, em 1602 cm^{-1} e 807 cm^{-1} . Estes números de onda são atribuídos às deformações C–N e C–C dos anéis piridínicos, respectivamente.³⁵ As bandas relacionadas aos ligantes difenilfosfinatos variam um pouco quanto aos estiramentos assimétricos, o que pode estar relacionado à presença

de ligante fosfinato terminal na estrutura cristalina dos compostos **7** e **9**, e que provavelmente não existe para os compostos **6** e **8**. É interessante descrever a existência de banda alargada em 3385 cm^{-1} , comprovando a presença de moléculas de água nos compostos.

3.3.4. Discussão dos difratogramas de raios-X em pó

Os compostos fosfinatos de mercúrio(I) e mercúrio(II) foram obtidos, ora somente na forma de pó, ora na forma de cristais. A técnica de raios-X em pó vem a ser fundamental para comprovar a existência de compostos diferentes, a partir da análise comparativa dos difratogramas experimentais (para as amostras na forma de pó) e simulados (para compostos com estrutura cristalina determinada por difração de raios-X em monocristal). São discutidos os difratogramas simulados para os compostos **7** e **9**, pois para os mesmos a quantidade de amostra foi insuficiente para a realização da análise de difração de raios-X experimental, em relação aos difratogramas dos compostos **6** e **8** que foram submetidos à análise experimental.

Os compostos $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6** e $\{[\text{Hg}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bpe})_2]_n \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$, **7** envolvem a coordenação da molécula de bpe. O composto **6**, na forma de pó, foi levado para análise de difração de raios-X em pó e o difratograma obtido é mostrado na Figura 3.54. Observa-se, a partir do comparativo com o difratograma simulado para o composto **7** (apresentado na Figura 3.55) que há diferenças entre os dois difratogramas, uma vez que foram utilizadas diferentes condições reacionais para a obtenção do composto **6**, a fim de evitar a redução do centro metálico de mercúrio(II), observada no composto **7**. A indexação de alguns picos presentes no difratograma do composto **7** está descrita na Tabela 3.31.

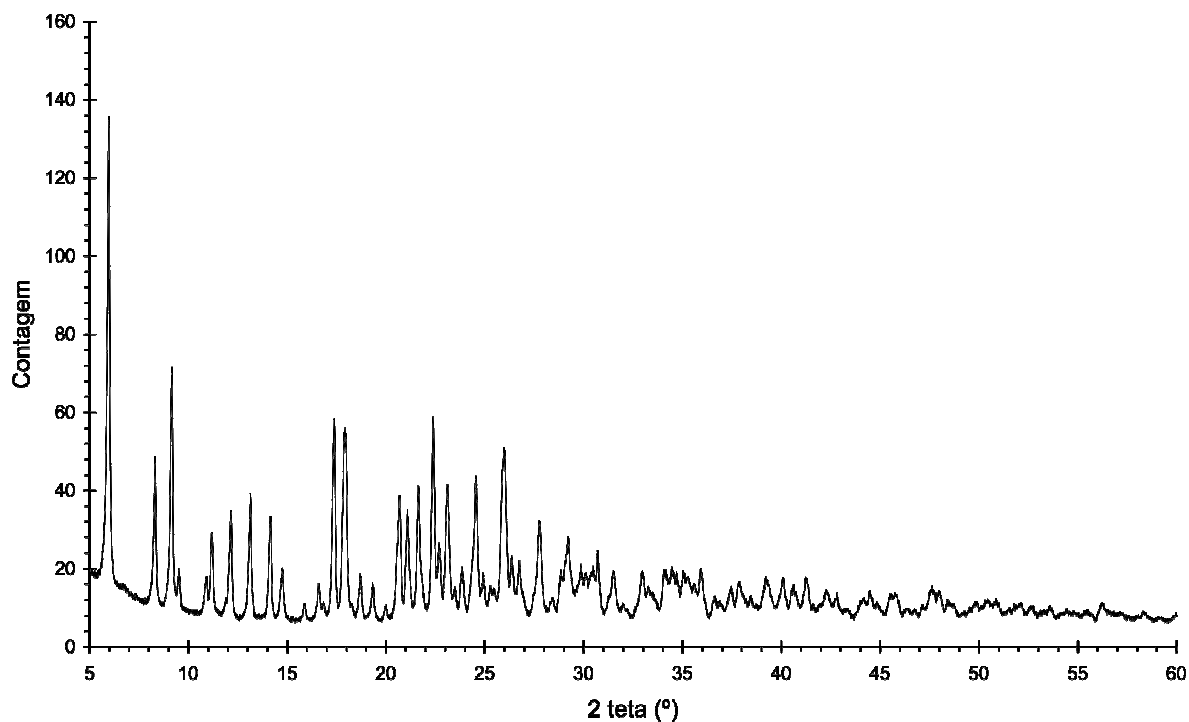


Figura 3.54. Difratoograma de raios-X em pó experimental para o composto 6.

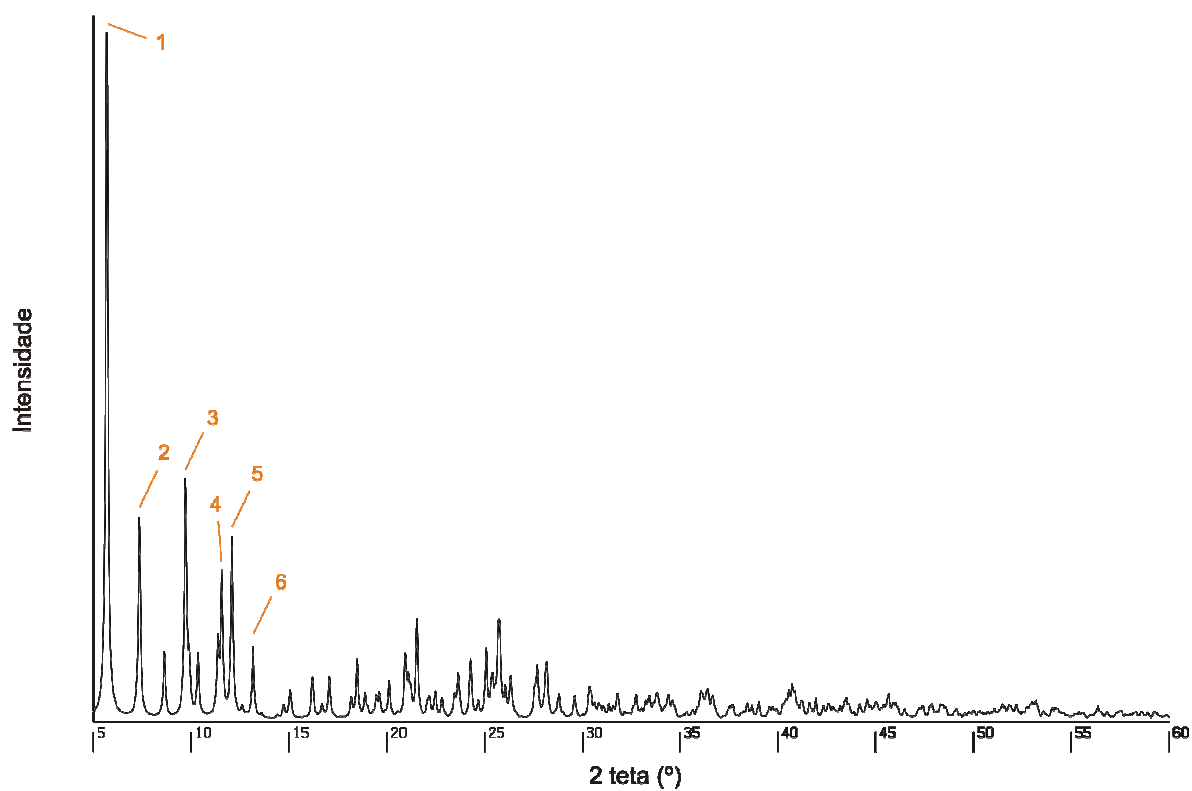


Figura 3.55. Difratoograma de raios-X em pó simulado para o composto 7.

Tabela 3.31. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), com as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) para o composto **7**.

Pico	<i>hkl</i>	d_{calc}	I_{calc}
1	0 0 1	15,59	100,00
2	0 1 0	12,03	26,41
3	1 0 0	9,12	30,96
4	1 1 0	7,65	18,32
5	1 0 1	7,33	23,65
6	1 1 1	6,72	9,32

Os compostos $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bipy})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, **8** e $\{[\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)](\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}\}_n \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9** envolvem a coordenação de bipy. O difratograma de difração de raios-X em pó do composto **8**, obtido experimentalmente, difere do difratograma simulado a partir dos dados da estrutura cristalina do composto **9**, indicando que o pó formado na reação é diferente dos cristais formados na solução do filtrado. Os difratogramas estão mostrados nas Figuras 3.56 e 3.57. A indexação de alguns picos do difratograma simulado para o composto **9** é mostrada na Tabela 3.32.

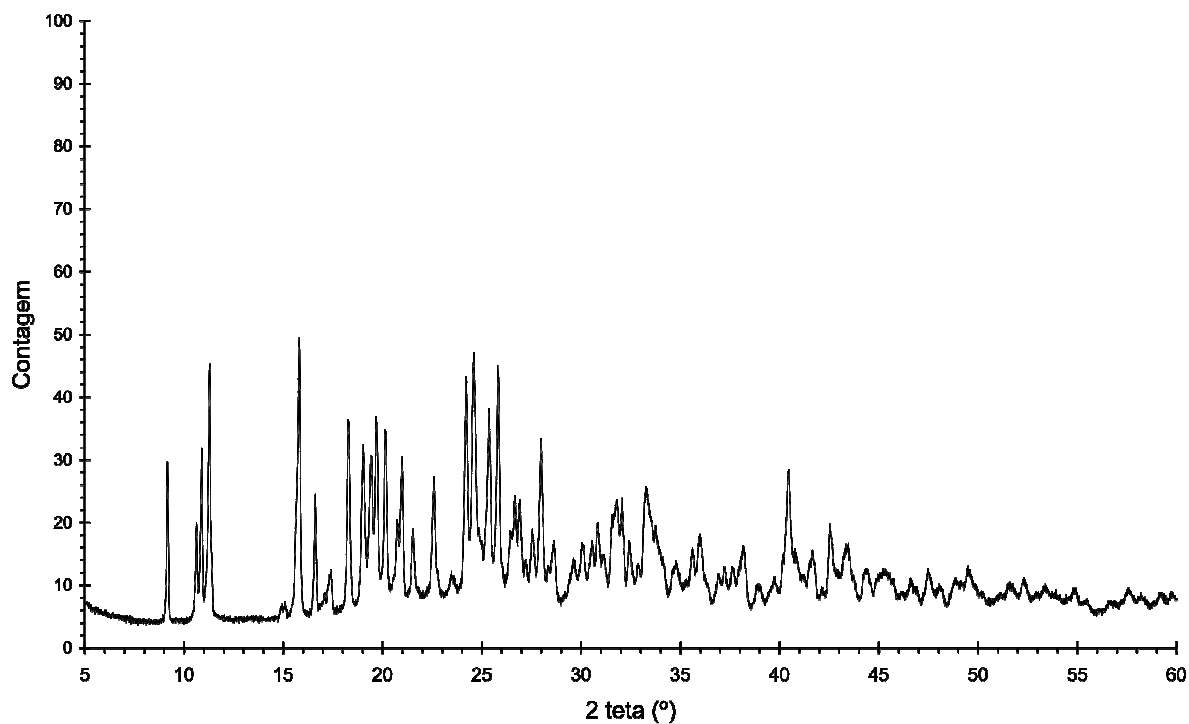


Figura 3.56. Difratograma de raios-X em pó experimental para o composto 8.

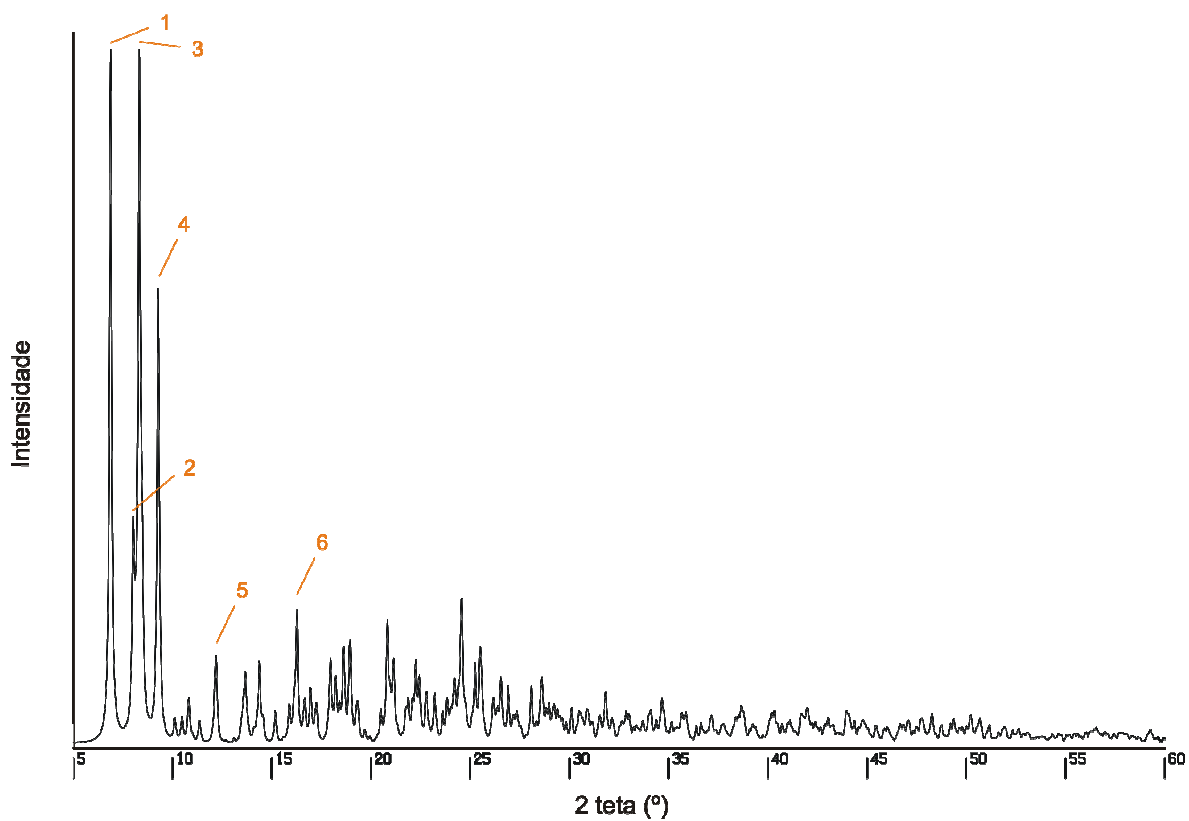


Figura 3.57. Difratograma de raios-X em pó simulado para o composto 9.

Tabela 3.32. Indexação de alguns picos do difratograma de raios-X em pó simulado (calculado pelo PLATON), com as distâncias d_{hkl} (em Å) e as intensidades I_{hkl} (relativas a 100, u.a.) para o composto **9**.

Pico	<i>hkl</i>	d_{calc}	I_{calc}
1	0 1 0	12,83	96,57
2	0 1 1	11,02	24,78
3	1 0 0	10,63	100,00
4	1 1 0	9,53	61,85
5	1 1 1	7,25	9,37
6	2 1 0	5,45	10,66

3.3.5. Discussão dos termogramas de decomposição dos compostos **6** e **8**

A análise termogravimétrica (ATG) dos compostos **6** e **8** foi realizada a fim de analisar a composição destes a partir das perdas de massa durante o aquecimento. O processo de decomposição é mostrado em gráficos denominados termogramas.

O composto $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6**, trata-se de um pó fino e que nas tentativas de dissolução realizadas, não foram obtidos cristais devido à decomposição do mesmo. O termograma de decomposição está mostrado na Figura 3.58.

O Esquema 3.10 mostra o possível processo químico para análise da perda de massa e decomposição do composto **6**. A primeira perda de massa de 4,36% (teórico: 4,22%) em torno de 176 °C é condizente com a saída a duas moléculas de água solvato presentes no composto na forma de pó. Na segunda perda de massa de 30,37% (teórico: 30,38%) há perda do ligante orgânico bpe e de uma fenila. Na terceira perda de massa de 34,65%, a saída de óxido de trifenilfosfina (teórico: 32,61%), e na quarta perda de massa de 7,62% atribuída à liberação de hipofosfito, cujo valor teórico é 8,83%. Como resíduo, resta HgO com percentual de 21,76% em relação ao teórico de 25,40%.

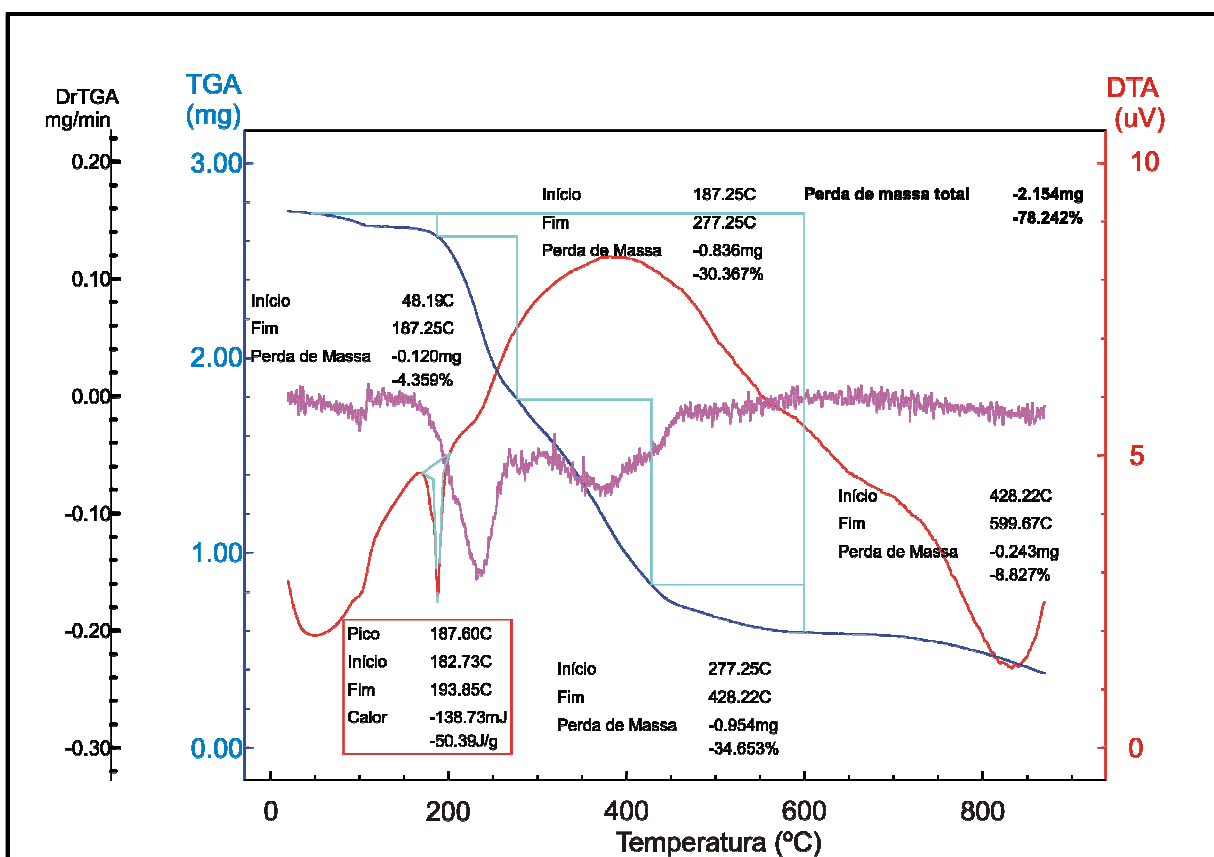
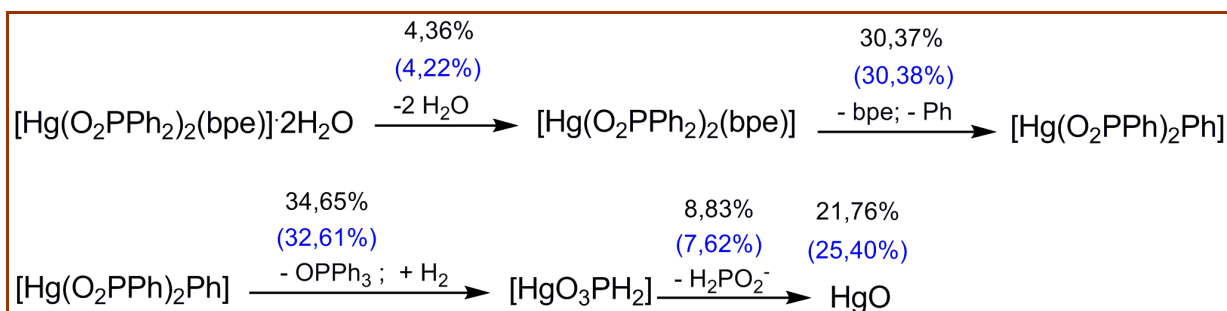


Figura 3.58. Termograma de decomposição para o composto 6.



Esquema 3.10. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto 6. Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.

O composto $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, **8**, também foi analisado por termogravimetria. Este composto possui moléculas de bipy coordenadas conforme verificado na análise por espectroscopia de infravermelho. O termograma de decomposição obtido está mostrado na Figura 3.59.

O Esquema 3.11 mostra o possível processo químico para análise da perda de massa e decomposição do composto **8**. A primeira perda de massa de 2,25% corresponde à saída de uma molécula de água (teórico: 2,23%). A segunda perda de massa de 28,83% pode ser atribuída à saída da molécula de 4,4'-bipy e de uma fenila (o valor teórico é de 28,81%). A terceira perda de massa, de 36,77% corresponde à saída de óxido de trifenilfosfina (valor teórico calculado é 34,38%). E a quarta perda de massa de 7,10% (teórico: 8,04%) pode estar associada ao ânion hipofosfito. Como resíduo calculado para HgO , o valor está em concordância, sendo 25,04% o observado e 26,79% o teórico. O espectro de infravermelho do resíduo final não apresentou nenhuma banda de absorção.

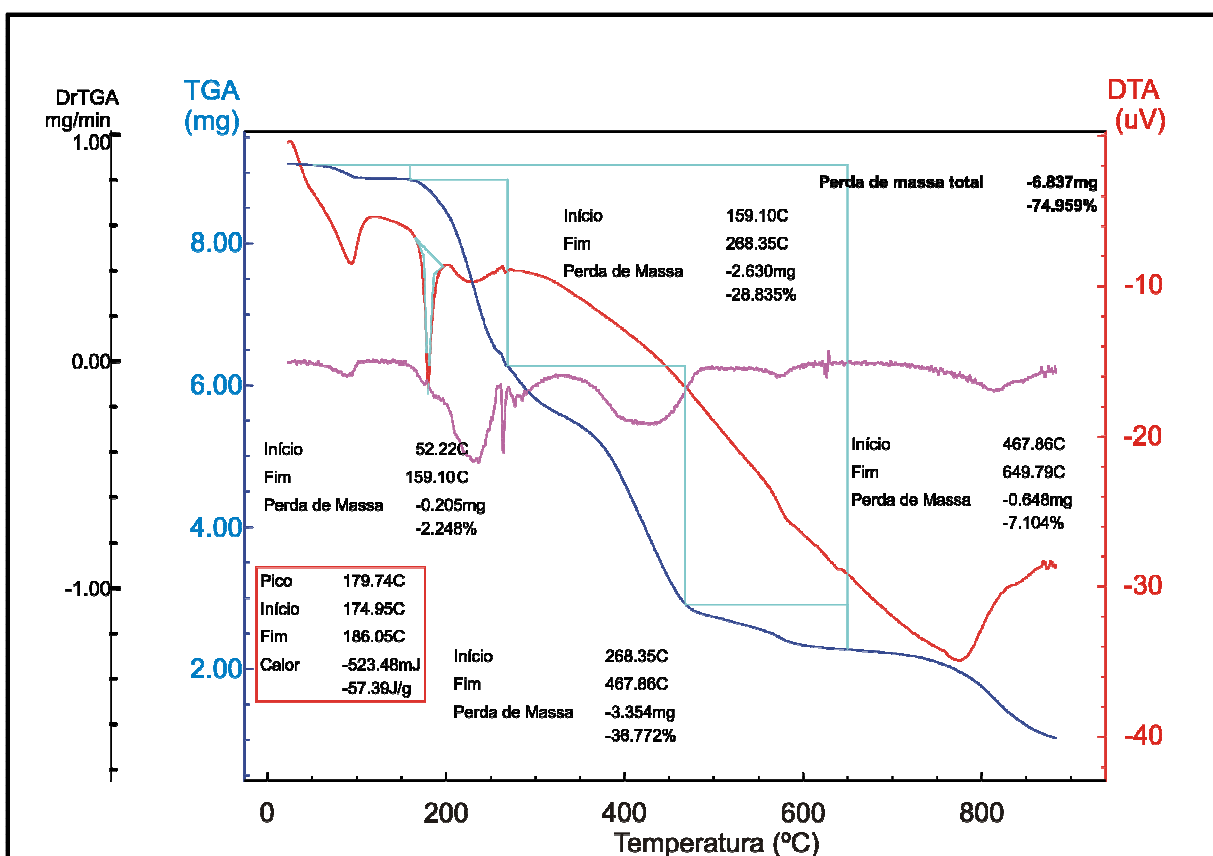
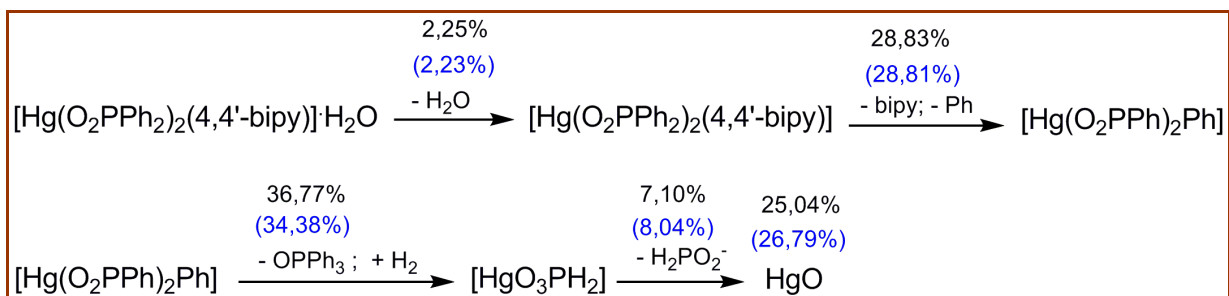


Figura 3.59. Termograma de decomposição para o composto **8**.



Esquema 3.11. Proposta do processo de decomposição térmico para o composto **8**. Percentuais em cor azul são os valores teóricos, e em preto, os experimentais.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Difração de raios-X em monocristal

Os cristais foram selecionados manualmente com o auxílio de uma lupa e um pino com um fio de vidro colado na ponta do mesmo. Um monocristal foi escolhido e colado na extremidade do fio de vidro. O pino foi fixado na cabeça do goniômetro e centralizado ópticamente. As imagens das refrações do cristal foram coletadas por um detector de área acoplado ao equipamento de difração de raios-X, marca Bruker X8 Kappa APEX2 CCD. A fonte de radiação utilizada foi alvo de molibdênio, com comprimento de onda de radiação igual a $0,71073 \text{ \AA}$, e monocromador de grafite.

A primeira etapa da coleta de dados de difração de raios-X envolve a determinação da cela unitária utilizando o conjunto de programas do *APEX2*. É feita a coleta de três matrizes (cada uma com 12 imagens, obtidas a cada $0,5^\circ$), que posteriormente são indexadas. O programa procura a(s) cela(s) possível, sendo que a mais provável é selecionada para determinação do Sistema de Bravais preliminar. A estratégia utilizada para a coleta dos dados foi de redundância de aproximadamente quatro, com varreduras (scans) ω e Φ . O tempo de exposição para a coleta de cada imagem foi constante para cada estrutura, e dependeu da intensidade das refrações observadas nas imagens preliminares. Ao final da coleta de dados foi feita a integração das imagens a fim de reduzir os dados usando *SAINTE*, e as correções de absorção foram feitas com o programa *SADABS*. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial por Métodos Diretos usando *SHELXS*. Nos ciclos subsequentes de refinamento usando *SHELXL*, os demais átomos foram sendo localizados e incluídos no refinamento da estrutura. Ciclos seguintes foram realizados com parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides.

O composto **5** apresentou geminação do tipo não-meroédrica. As reflexões fora do retículo foram separadas em outro grupo, e foi determinada uma cela para cada

retículo, sendo as duas celas iguais. O refinamento foi feito com as duas celas, e no lugar de *SADABS*, foi usado o programa *TWINABS*, que separa as refrações do primeiro componente, do segundo componente, e as refrações que estão sobrepostas (dos dois componentes). São criados os arquivos *HKLF4*, com um só componente, e *HKLF5*, contendo os dois componentes mais as refrações sobrepostas. A solução da estrutura é feita usando as refrações do componente limpo com *SHELXS*, e após são incluídas as refrações sobrepostas para obter a integralidade dos dados.

As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram calculadas com base na geometria da molécula de bpe (compostos **5** e **7**), 4,4'-bipy (composto **9**) e das fenilas dos ligantes difenilfosfinatos presentes em todos os compostos, usando fator de temperatura 1,2 vezes o fator dos carbonos ao qual estão ligados ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$). O hidrogênio do ligante hidroxó foi localizado e refinado (compostos **1**, **2** e **4**), e os átomos de hidrogênio das moléculas de água (presente nos compostos **1**, **2**, **7** e **9**) foram localizados e suas posições foram fixadas (distância O–H = 0,84 Å e H–H = 1,42 Å) satisfazendo a geometria ideal da molécula, usando fator de temperatura 1,5 vezes o fator do átomo ao qual está ligado. Os átomos de hidrogênio das moléculas de etanol (composto **4**), metanol (compostos **1**, **2**, **4** e **9**) e dimetilsulfóxido (composto **7**) foram adicionados como grupos rígidos baseados na geometria das moléculas, também usando fator de temperatura 1,5.

Os compostos **1**, **2**, **4**, **7** e **9** apresentaram desordem estática e/ou dinâmica. As desordens estáticas foram tratadas, e os parâmetros termais anisotrópicos foram corrigidos. O composto **1** apresentou desordem de um ligante difenilfosfinato, os compostos **2** e **4** apresentaram desordem em algumas fenilas dos ligantes difenilfosfinatos, e o composto **9** apresentou desordem de uma molécula de 4,4'-bipiridina, sendo que algumas moléculas de solvente também apresentaram desordem. Todas as desordens tratadas são discutidas separadamente no decorrer do trabalho, incluindo os procedimentos realizados para resolver cada uma. As instruções utilizadas para solução de cada tipo de desordem estão baseadas nas instruções do manual do *SHELX-97* e no livro intitulado *Crystal Structure Refinement*.^{43,44} Em todos os compostos, a maior densidade residual observada no final da solução das estruturas foi observada próxima aos átomos metálicos, pois estes possuem alto número de elétrons

(metais pesados), conforme Tabelas dispostas no Anexo D. As Tabelas 4.1 e 4.2 listam os dados cristalográficos obtidos da coleta de intensidades e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos analisados por difração de raios-X em monocristal. As tabelas com as coordenadas atômicas e os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não hidrogenóides destes compostos estão dispostas no Anexo C.

Tabela 4.1. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, **2** e $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4**.

Composto	1	2	4
Fórmula molecular	$\text{C}_{86,25}\text{H}_{81}\text{O}_{17,75}\text{P}_7\text{Pb}_4$	$\text{C}_{108,62}\text{H}_{96,24}\text{O}_{21}\text{P}_9\text{Pb}_5$	$\text{C}_{150}\text{H}_{142}\text{O}_{30}\text{P}_{12}\text{Pb}_7$
Massa molecular	2447,06	3052,25	4246,61
Tamanho do cristal (mm)	0,44 × 0,17 × 0,15	0,33 × 0,21 × 0,15	0,20 × 0,10 × 0,10
Cor	Incolor	Incolor	Incolor
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$C2/c$
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
$a/\text{Å}$	17,6390(4)	13,6972(6)	26,736(2)
$b/\text{Å}$	27,4644(7)	15,3858(7)	23,461(2)
$c/\text{Å}$	17,9386(4)	26,4373(12)	27,648(2)
α°	90	86,343(3)	90
β°	98,8150(10)	77,764(3)	118,777(2)
γ°	90	82,273(3)	90
$V/\text{Å}^3$	8587,6(3)	5391,9(4)	15200(2)
Z	4	2	4
T/K	100(2)	100(2)	100(2)
Coeficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	8,016	7,982	7,921
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	2,41 a 33,23	2,20 a 30,61	2,40 a 30,62
Índices de varredura h,k,l	$-26 \leq h \leq 27$ $-42 \leq k \leq 42$ $-27 \leq l \leq 27$	$-19 \leq h \leq 19$ $-22 \leq k \leq 21$ $-37 \leq l \leq 37$	$-37 \leq h \leq 38$ $-32 \leq k \leq 33$ $-39 \leq l \leq 39$
Reflexões coletadas	148076	180709	113578
Reflexões independentes	32553	33020	23293
R_{int}	0,0499	0,0449	0,0825
R_{sig}	0,0440	0,0385	0,0813
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	1166	1440	935
Correção de absorção	Gaussian	Gaussian	Multi-scan
T_{min}	0,2398	0,3109	0,2939
T_{max}	0,3794	0,3806	0,5047
F(000)	4694	2930	8144
Goodness-of-fit (F^2)	1,070	1,150	1,050
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0348$ $wR_2 = 0,0529$	$R_1 = 0,0414$ $wR_2 = 0,0807$	$R_1 = 0,0579$ $wR_2 = 0,1213$
Densidade eletrônica residual ($\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$)	2,772 e -2,654	5,474 e -3,655	7,890 e -3,966

Tabela 4.2. Dados da coleta de intensidades e do refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}_n]$, **5**, $[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)_2\}_n](CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7** e $[\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_n] \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O$, **9**.

Composto	5	7	9
Fórmula molecular	$C_{60}H_{50}N_2O_8P_4Pb_2$	$C_{74}H_{72}Hg_4N_4O_{12}P_4S$	$C_{128}H_{118}Hg_4N_6O_{21}P_8$
Massa molecular	1465,28	2167,66	3126,40
Tamanho do cristal (mm)	0,39 × 0,04 × 0,02	0,17 × 0,15 × 0,05	0,39 × 0,36 × 0,07
Cor	Incolor	Amarelo-claro	Amarelo-claro
Grupo espacial	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
$a/\text{Å}$	5,81850(10)	9,2906(3)	11,3177(7)
$b/\text{Å}$	12,6209(3)	12,1920(3)	13,3279(8)
$c/\text{Å}$	19,3802(5)	15,9575(5)	21,4520(14)
α°	103,0961(15)	97,319(2)	87,411(3)
β°	90,1503(16)	99,355(2)	77,152(3)
γ°	100,8950(16)	94,558(2)	74,350(3)
$V/\text{Å}^3$	1359,64(5)	1759,66(9)	3037,5(3)
Z	1	1	1
T/K	100(2)	100(2)	100(2)
Coefficiente linear de absorção μ (mm^{-1})	6,359	8,884	5,216
Região de varredura angular θ ($^\circ$)	3,30 a 30,59	2,90 a 30,49	2,14 a 30,58
Índices de varredura h, k, l	$-8 \leq h \leq 8$ $-18 \leq k \leq 17$ $-27 \leq l \leq 27$	$-12 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 21$	$-15 \leq h \leq 16$ $-19 \leq k \leq 19$ $-30 \leq l \leq 30$
Reflexões coletadas	55933	36331	57704
Reflexões independentes	13674	10635	18429
R_{int}	0,0958	0,0544	0,0324
R_{sig}	0,1985	0,0703	0,0456
Critério de observação	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$	$[I > 2\sigma(I)]$
Número de parâmetros	345	499	799
Correção de absorção	Multi-scan	Gaussian	Gaussian
T_{min}	0,1895	0,5733	0,2234
T_{max}	0,8834	0,7461	0,7353
F(000)	712	1036	1536
Goodness-of-fit (F^2)	0,631	1,024	1,115
Índices de discordância finais	$R_1 = 0,0370$ $wR_2 = 0,0407$	$R_1 = 0,0401$ $wR_2 = 0,0786$	$R_1 = 0,0341$ $wR_2 = 0,0612$
Densidade eletrônica residual ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	1,503 e -1,230	3,687 e -1,780	1,400 e -1,609

Os compostos **1** e **4**, cujas estruturas cristalinas foram resolvidas no grupo espacial $P2_1/n$ e $C2/c$, respectivamente, ambos pertencentes ao Sistema Cristalino Monoclínico, possuem número de fórmulas elementares igual a 4 no âmbito da cela unitária. O número de fórmulas mínimas para o composto **2**, determinado com o grupo espacial $P1$ (do Sistema Triclínico) é igual a 2. Os polímeros de coordenação **5**, **7** e **9**, os quais contém moléculas de bpe ou 4,4'-bipy coordenadas, tiveram suas estruturas cristalinas determinadas com o grupo espacial $P1$, pertencente ao Sistema Triclínico, e o número de fórmulas mínimas é igual a 1 para estes compostos.

4.1.1.1 Discussões referentes ao composto 1

A unidade assimétrica da estrutura básica de cada composto leva em consideração as entidades mínimas (ligantes e íons metálicos) que podem ser operadas por elementos de simetria, formando os compostos, discutidos com suas fórmulas moleculares ou fórmulas mínimas. A unidade assimétrica do composto **1** ($[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$) é formada por sete ligantes difenilfosfinatos, um ligante hidroxilo, quatro átomos de chumbo(II), duas e um quarto moléculas de metanol e meia molécula de água. A projeção do composto **1** na forma de elipsóides termais está mostrada na Figura 4.1. Os valores de ocupância das moléculas de solvente estão descritos no enunciado da figura.

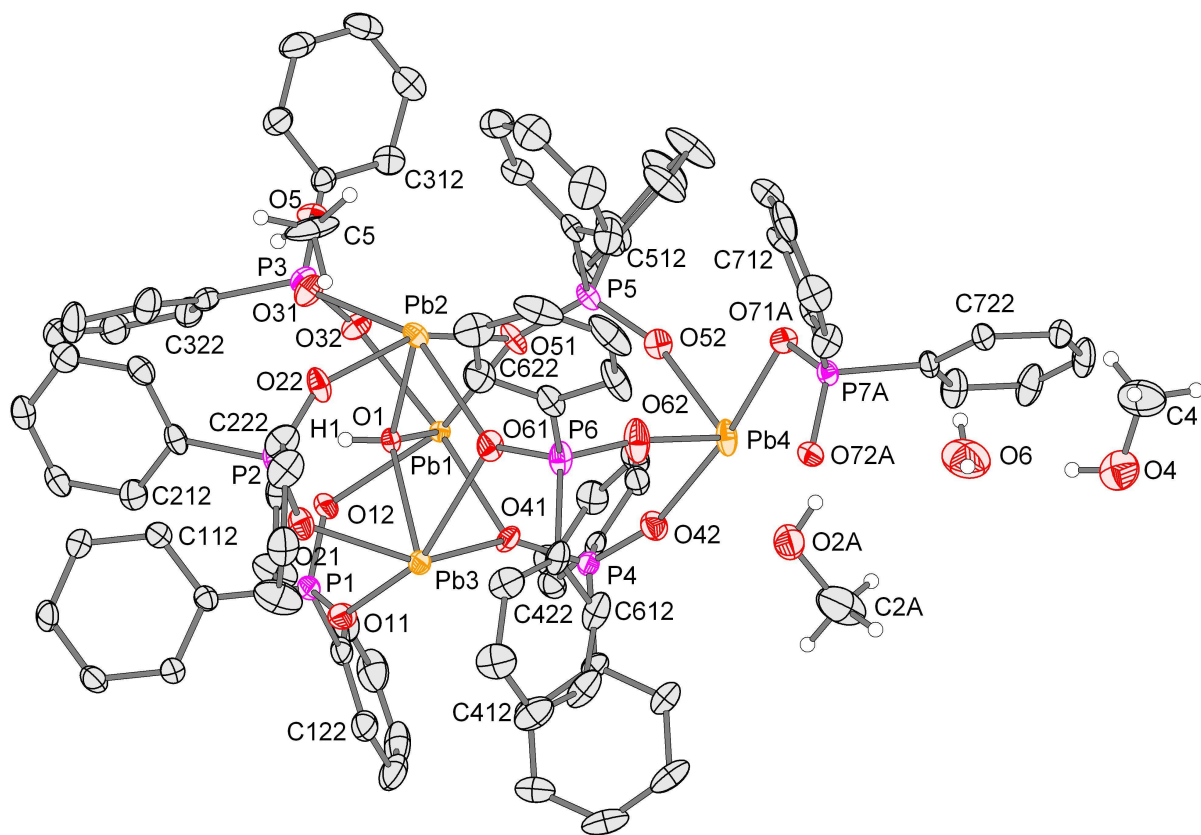


Figura 4.1. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(O_2PPh_2)] \cdot 2,25CH_3OH \cdot 0,5H_2O$, **1**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. A molécula de água O6 possui 50% de ocupância, e a molécula de metanol que contém o átomo O5 possui 25% de ocupância, perfazendo a fórmula apresentada para o composto.

A desordem pode estar vinculada a vários fatores, como o empacotamento do cristal e o processo de cristalização. Os movimentos dos átomos dentro do cristal geram elipsóides alongados após o refinamento anisotrópico dos mesmos, indicando algum tipo de desordem. O composto **1** apresentou desordem de todo fragmento do ligante fosfinato terminal correspondente ao fósforo P7. A desordem foi evidente devido à presença de dois picos Q ao lado aos átomos de fósforo e oxigênio inicialmente identificados (média das duas intensidades). Estes novos picos foram nomeados, e os átomos inicialmente encontrados foram desconsiderados (deletados). Para resolvê-los separou-se os átomos em duas partes, que no arquivo *.ins* foram divididos em *PART 1*

e *PART 2*. Na primeira parte foram listados: um átomo de fósforo, dois átomos de oxigênio e doze átomos de carbono (correspondentes a duas fenilas), nomeados como P7A, O71A, O72A, C711 a C716 e C721 a C726; e na segunda parte, os átomos P7B, O71B, O72B, C731 a C736 e C741 a C746. A ocupância para cada átomo componente de cada *PART* foi manualmente fixada como metade, ou seja, 0,5 (no arquivo *.ins* a ocupância é dada com o número 10.5, conforme instruções do manual do *SHELX-97*). Após o refinamento não foram observadas distorções na planaridade das quatro fenilas, e portanto não foi necessário o uso do *constraint AFIX 66*. O refinamento anisotrópico dos átomos do ligante fosfinato desordenado, que ocupa duas posições (usando o comando *ANIS* seguido dos nomes dos átomos) foi bom, no entanto utilizou-se o *restraint SIMU* para duas fenilas formadas pelos átomos C711 > C716 C741 > C746, pois neste caso as fenilas encontram-se quase sobrepostas, e o uso do *restraint* ajuda a definir os parâmetros termais anisotrópicos como elipsóides mais “comportados” e bem definidos. A Figura 4.2 mostra a desordem do ligante.

No composto **1** também foi verificada desordem de uma molécula de metanol próxima ao ligante fosfinato desordenado. Esta desordem foi observada devido à presença de um pico Q com densidade significativa próximo ao átomo de oxigênio O2A, já identificado. Esse pico Q foi nomeado como O2B, apresentando uma distância oxigênio-carbono dentro do esperado para os átomos envolvidos. Estes átomos foram separados em duas partes para realizar o refinamento, incluindo os átomos de carbono, que para ambos foi definido como sendo o mesmo. Para isso, as coordenadas atômicas do átomo C2A foram copiadas e usadas para definir o átomo C2B. Assim, na *PART 1* foram listados os átomos O2A e C2A, e na *PART 2*, os átomos O2B e C2B (e ao final das duas moléculas, inseriu-se o *PART 0*), sendo necessário incluir, nas linhas de comando, as instruções dos *constraints EADP* e *EXYZ* para os átomos C2A e C2B. Para o refinamento da ocupância de cada *PART*, utilizou-se o valor 0.5 na instrução do *FVAR*, pois na *PART 1* definiu-se a ocupância dos átomos como 21.0, e na *PART 2*, como -21.0. Após o refinamento o valor do *FVAR* é corrigido e ficou próximo a 0.5 (0.55213). A Figura 4.3 mostra esta desordem.

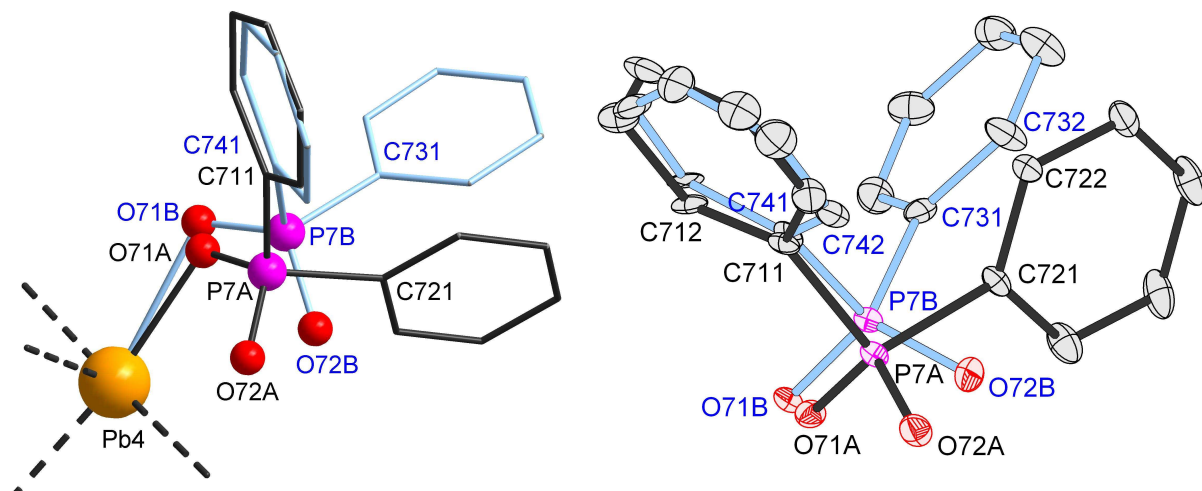


Figura 4.2. Representação da desordem do fosfinato contendo o átomo de fósforo P7, coordenado ao átomo de chumbo Pb4, no composto **1**, e representação dos elipsóides termais do fosfinato desordenado com probabilidade de 30%.

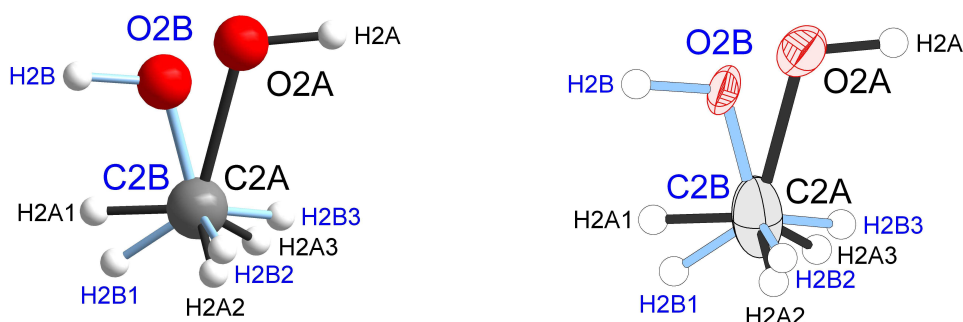


Figura 4.3. Representação da desordem observada na molécula de metanol, em **1**. Elipsóides com 30% de probabilidade.

4.1.1.2 Discussões referentes ao composto **2**

A unidade assimétrica do composto **2** ($[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$) é composta de nove ligantes difenilfosfinatos, um ligante hidróxido, uma molécula de água coordenada, cinco átomos de chumbo(II), e uma molécula de metanol e uma molécula de água com ocupância variada. A Figura 4.4 mostra a unidade assimétrica em cores mais intensas, na forma de elipsóides termais.

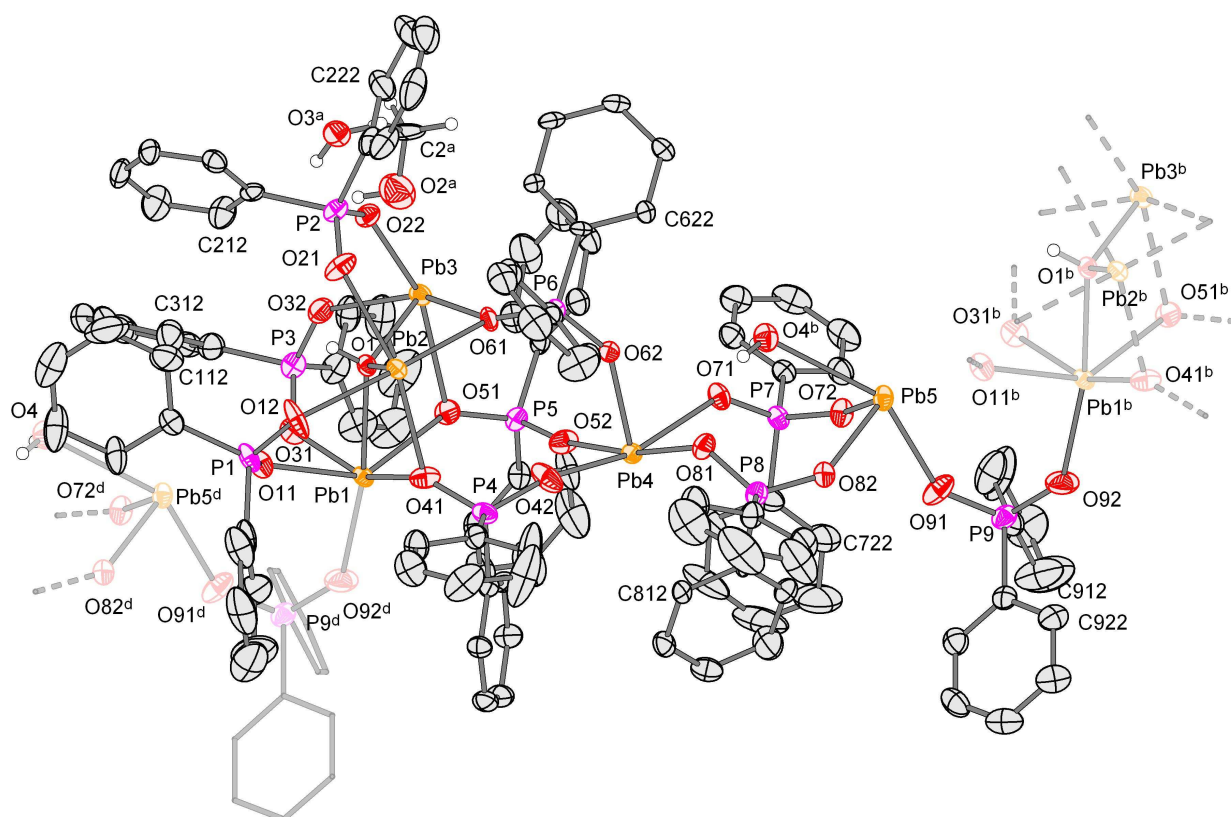


Figura 4.4. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3\}(\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\{Pb(OH_2)\}(\mu-O_2PPh_2)]_n \cdot 0,62CH_3OH \cdot 0,38H_2O$, **2**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. As moléculas de metanol O2 e água O3 possuem 62 e 38% de ocupância, respectivamente. Operadores de simetria: ^a $x, y, -1+z$; ^b $x, 1+y, z$; ^d $x, -1+y, z$.

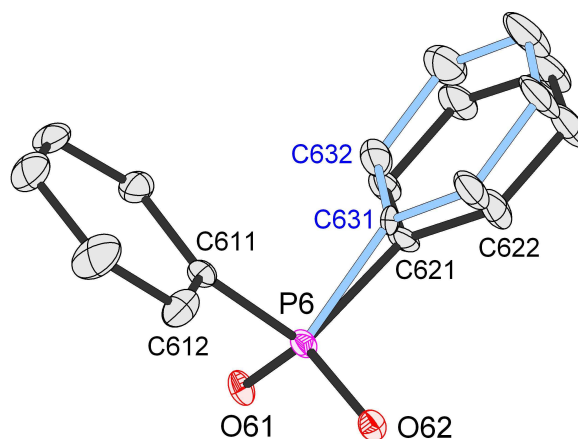
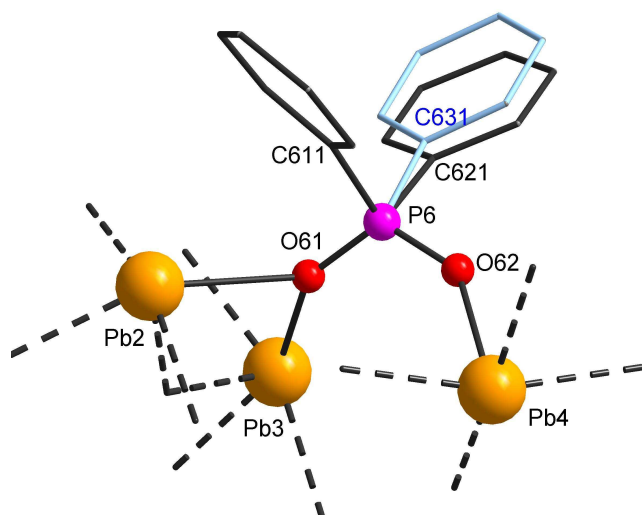
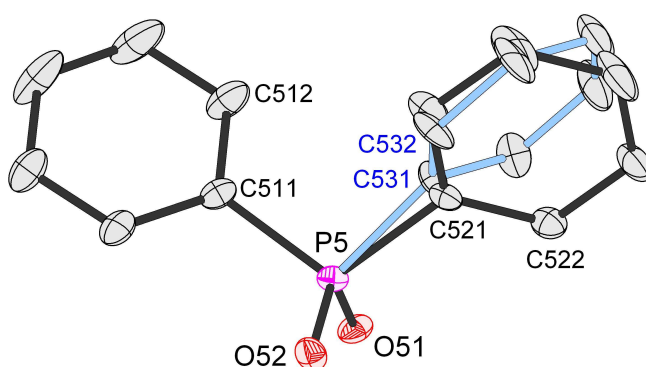
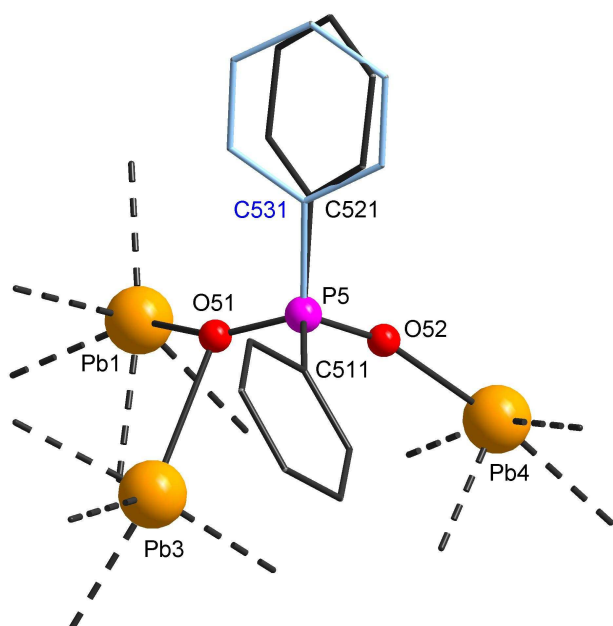
O composto **2** apresentou desordem estática em uma das fenilas ligadas aos átomos de fósforo P5 e P6 de fosfinatos, e das duas fenilas ligadas ao átomo de fósforo P8 de outro fosfinato. A presença de desordem foi verificada após o refinamento anisotrópico onde os elipsóides termais ficaram alongados. Foi feito novo refinamento deixando os átomos isotrópicos e novos picos Q, próximos aos átomos de carbono isotrópicos, foram identificados, sendo então renomeados e separados no arquivo *.ins* em duas partes para então realizar o refinamento. Em cada *PART* foram separados os átomos que compõem cada fenila desordenada, incluindo a instrução *AFIX 66* antes da lista dos átomos (para fixar a geometria do grupo rígido), e o refinamento foi realizado

com o valor *sof* igual a 0.5 (*sof* significa fator de ocupância, do inglês “*site occupancy factor*”) em *FVAR*. O valor *sof* foi ajustado, após refinamento, para 0.85968 (ou seja, 86% de ocupância para a fenila C521 > C526 em relação a fenila C531 > C536 que passa a ter 14% de ocupância), 0.69347 (ou seja, 69% de ocupância para a fenila C621 > C626, e 31% para a fenila C631 > C636), 0.38887 (39% de ocupância para a fenila C811 > C816 e 61% para a fenila C841 > C846), e 0.69866 (em torno de 70% para a fenila C821 > C826 e 30% para a fenila C831 > C836). O refinamento anisotrópico dos átomos de carbono das fenilas desordenadas em duas posições foi realizado para cada fenila desordenada ao mesmo tempo, usando, por exemplo, a instrução *ANIS C521 > C526 C531 > C536*. Para todas as fenilas desordenadas foram usados os *restraints SIMU* e *DELU* pois os elipsóides não ficaram bem comportados. A Figura 4.5 mostra a posição das fenilas desordenadas no composto **2**.

Um outro tipo de desordem detectada no composto **2** foi a ocupância fracional de duas moléculas de solvente, ora uma molécula de metanol, ora uma molécula de água. A solução dessa desordem também foi realizada utilizando-se a instrução de *PARTs* com o refinamento da ocupância de cada molécula nas respectivas posições. Inicialmente foi refinada a molécula de metanol, no entanto observou-se um pico singular de densidade significativa próximo a esta molécula. Considerando-se a condição reacional e as possíveis moléculas de solvente presentes na estrutura, esse pico foi identificado como um átomo de oxigênio. Os átomos correspondentes a cada molécula foram separados em duas *PARTs* (*PART 1* contendo os átomos O2 e C2, e *PART 2* com o átomo O3), efetuando-se o refinamento da ocupância desses átomos. O resultado obtido no valor de *sof* foi de 0.62006, ou seja, os átomos da *PART 1* possuem 62% de ocupância. O refinamento anisotrópico desses átomos apresentou bons parâmetros de deslocamento anisotrópico. Esse tipo de desordem caracteriza uma desordem posicional estática. A Figura 4.6 ilustra as duas moléculas.

Os átomos de hidrogênio da molécula de metanol, foram adicionados utilizando-se os recursos do programa XShell, considerando-se a geometria da molécula. No arquivo *.ins* é gerada a instrução de *AFIX 137* para os três átomos –CH₃. Nos processos subseqüentes de refinamento foi observando muito movimento desses átomos de hidrogênio, os quais foram então fixados em suas posições usando a

instrução *AFIX 3*. Na molécula de água, os átomos de hidrogênio foram localizados e inseridos na mesma *PART* do átomo de oxigênio O3. As distâncias oxigênio–hidrogênio e o ângulo de ligação foram fixados a partir das instruções de *restraints DFIX* e *DANG*.



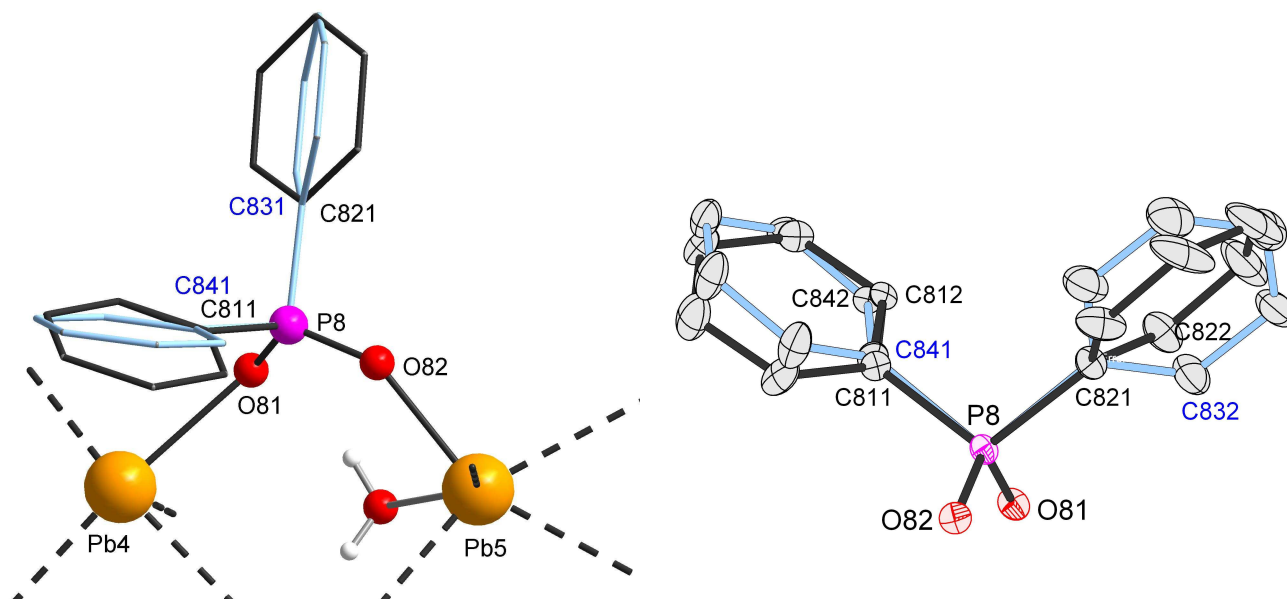


Figura 4.5. Projeção da coordenação dos ligantes fosfinatos com fenilas desordenadas, no composto **2**, e representação dos elipsóides termais para cada fosfinato, com probabilidade de 30%.

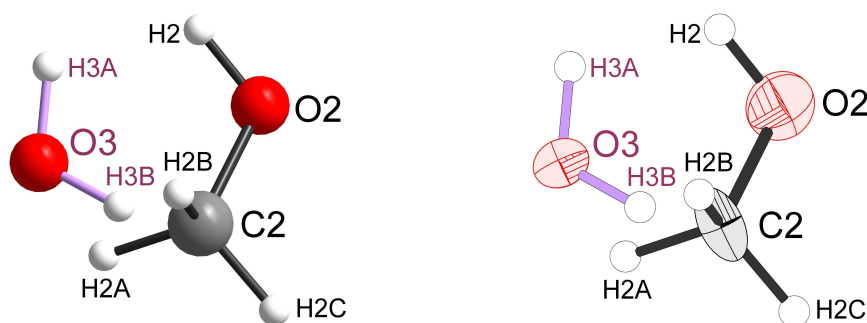


Figura 4.6. Representação da desordem envolvendo uma molécula de metanol e uma molécula de água, no composto **2**. Os elipsóides termais estão representados com 30% de probabilidade.

4.1.1.3 Discussões referentes ao composto **4**

O composto **4** ($\{[Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3](\mu_3-O_2PPh_2)_3Pb(\mu_3-O_2PPh_2)_3\}[Pb_3(\mu_3-OH)(\mu-O_2PPh_2)_3]\cdot 2CH_3CH_2OH\cdot 2CH_3OH$) é formado, na unidade assimétrica, por seis ligantes difenilfosfinatos, um ligante hidróxido, três e meio átomos de chumbo(II), uma molécula de metanol e uma molécula de etanol, correspondendo à meia fórmula molecular. O átomo nomeado como Pb4 possui 50% de ocupância pois está localizado

sob um centro de simetria – eixo de ordem 2. A projeção do composto **4**, na forma de elipsóides termais, está mostrada na Figura 4.7. A unidade assimétrica é destacada em cores mais intensas, sendo que os átomos que contém código de simetria são os átomos gerados a partir dos átomos da unidade assimétrica.

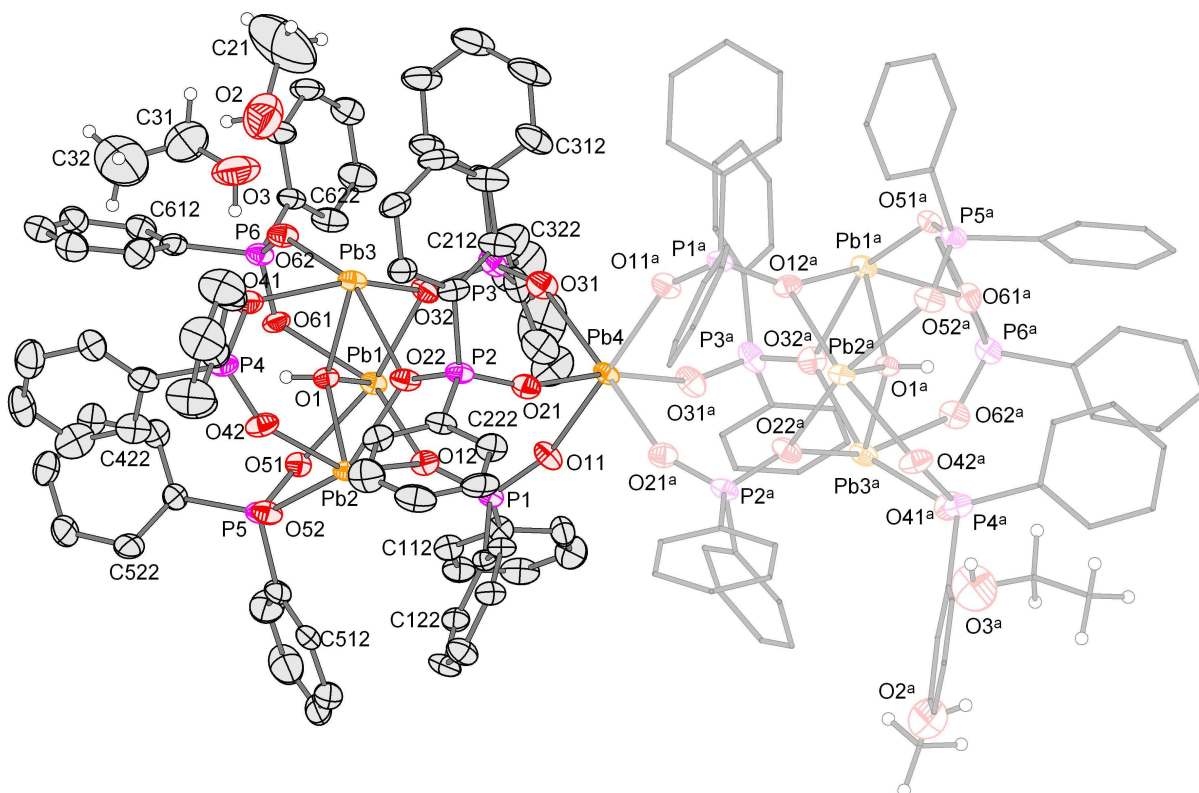


Figura 4.7. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[(\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3)(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. Operador de simetria: a $2-x, y, \frac{1}{2}-z$.

O composto **4** teve uma fenila desordenada resolvida por apresentar elipsóides termais muito alongados. Seguiu-se os mesmos critérios utilizados para solução e refinamento de desordem do grupamento fenila utilizado para o composto **2**. Para cada posição da fenila desordenada ligada ao átomo de fósforo P3, os átomos de carbono foram refinados com AFIX 66 para fixar a geometria do grupo rígido. Mesmo após

refinamento anisotrópico e uso dos *restraints*, os elipsóides ficaram alongados, indicando desordem estática e dinâmica. A Figura 4.8 mostra a desordem presente no composto **4**.

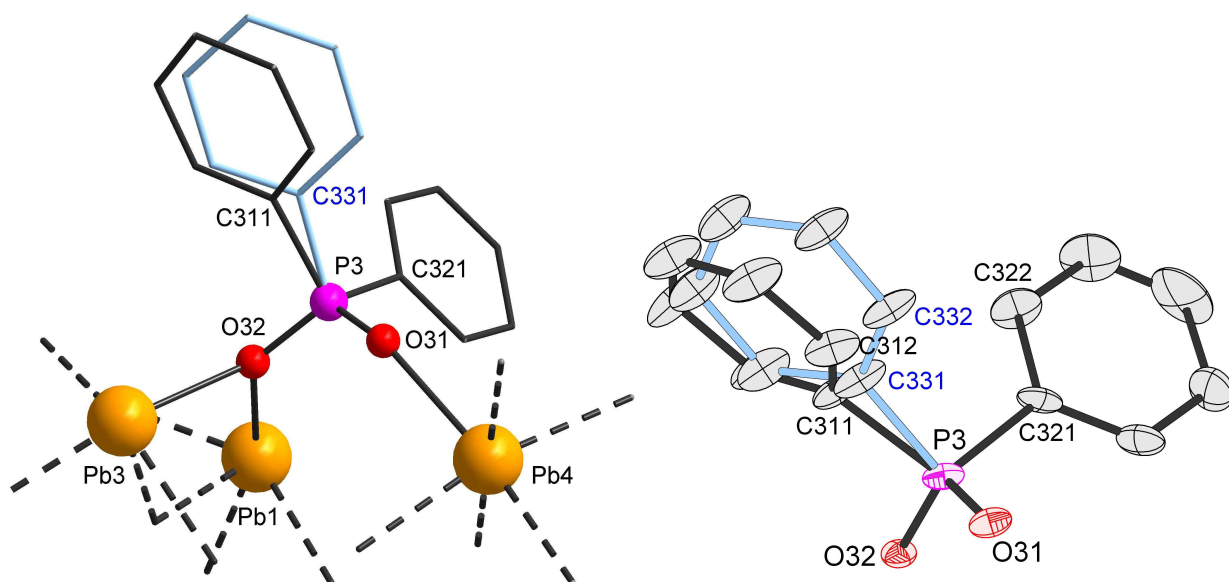


Figura 4.8. Projeção da coordenação do ligante fosfinato com fenila desordenada, no composto **4**, e representação dos elipsóides termais do fosfinato em questão, com probabilidade de 30%.

4.1.1.4 Discussões referentes ao composto **5**

O composto **5** ($[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$) compõe-se, na unidade assimétrica, por dois ligantes difenilfosfinatos, pelo centro metálico de chumbo(II) e por meia molécula de bpe, correspondendo à meia fórmula mínima. A projeção da parte assimétrica do composto **5** na forma de elipsóides termais, com a respectiva nomeação dos principais átomos, está representada na Figura 4.9.

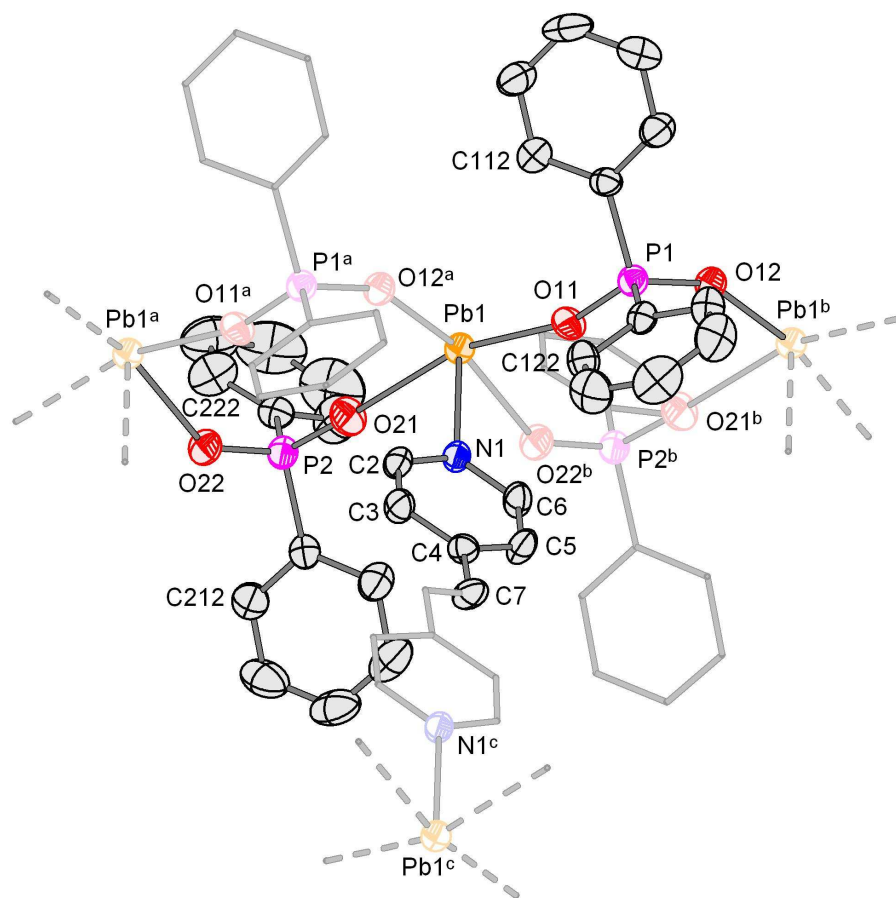


Figura 4.9. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}(\mu-bpe)\{Pb(\mu-O_2PPh_2)_2\}]_n$, **5**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono das fenilas segue a seqüência do segundo átomo nomeado. Operadores de simetria: ^a $1+x, y, z$, ^b $-1+x, y, z$, ^c $1-x, -y, 1-z$.

4.1.1.5 Discussões referentes ao composto 7

O composto **7** ($[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2\}(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)_2]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$) é composto por dois ligantes difenilfosfinatos, dois átomos de mercúrio(I) (do íon Hg_2^{2+}), duas meias-moléculas do ligante bpe, uma molécula de água e uma molécula de dimetilsulfóxido na unidade assimétrica. A Figura 4.10 mostra a projeção da parte assimétrica do composto na forma de elipsóides termais.

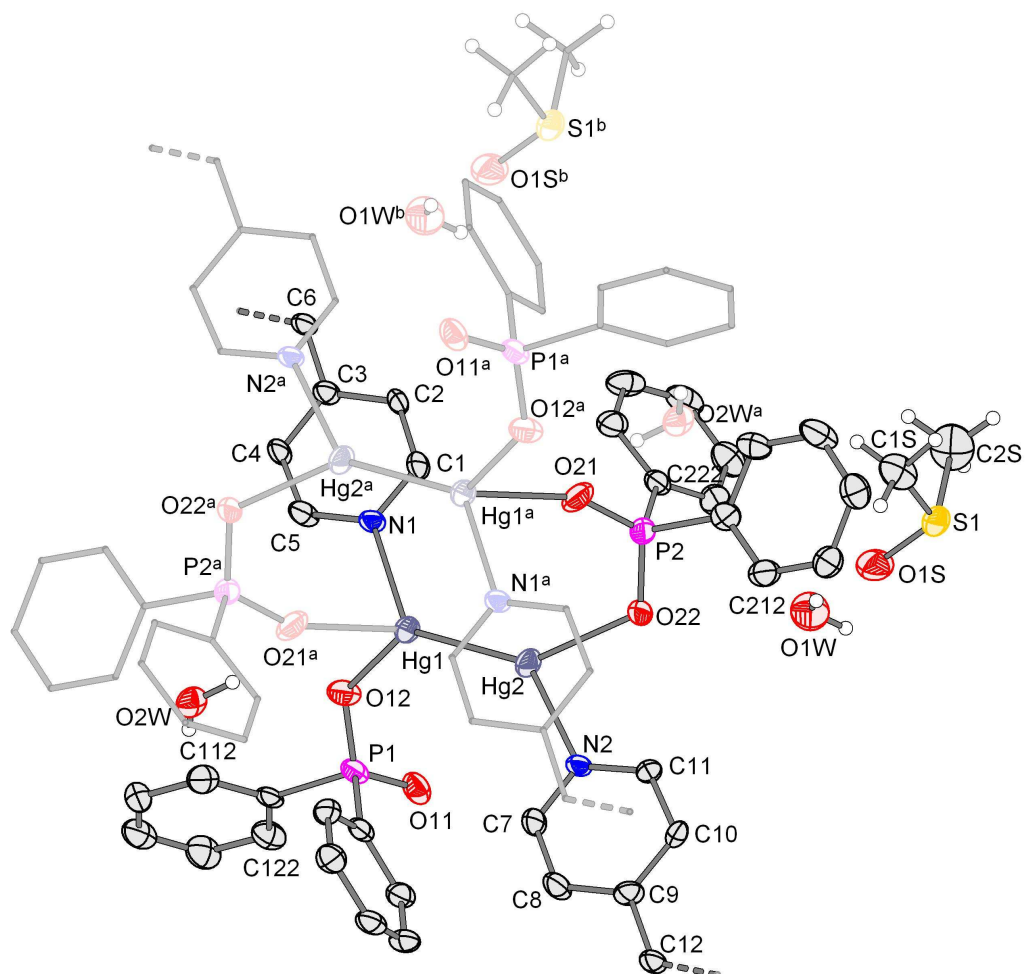


Figura 4.10. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Hg_2(O_2PPh_2)_2\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2(\mu-bpe)_2]_n \cdot (CH_3)_2SO \cdot 3H_2O$, **7**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas e da bpe foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. Operadores de simetria: ^a 2-x, 2-y, 1-z, ^b 1+x, 1+y, z. Cada molécula de água O2W possui 50% de ocupância, e cada molécula de dimetilsulfóxido que contém o átomo de oxigênio nomeado como O1S possui 50% de ocupância, perfazendo a fórmula apresentada para o composto.

O composto **7** apresenta desordem de uma molécula de água, que ocupa duas posições. Essa desordem foi determinada a partir do refinamento anisotrópico do átomo de oxigênio O1W da molécula de água, sem resolver a desordem, onde foi observado um elipsóide bem alongado em uma direção. Um pico residual Q, próximo a esse átomo foi identificado como O3W, e no arquivo *.ins*, estes átomos foram separados em duas *PARTs* (*PART 1*: átomos O1W, H1WA e H1WB; *PART 2*: O3W). O refinamento foi

realizado no modo isotrópico para os dois átomos de oxigênio, e após foram identificados dois picos Q mais próximos como os átomos de hidrogênio. As distâncias O–H foram fixadas com o uso dos *restraints DFIX* e *DANG* para fixar a geometria ideal das moléculas de água, e o valor do deslocamento isotrópico para os H foi definido como -1.5. Após algumas etapas de refinamento, as distâncias O–H ficaram certas e as posições dos átomos de hidrogênio, estáveis (movimento insignificante durante os últimos ciclos de refinamento). A projeção da desordem desta molécula de água está mostrada na Figura 4.11.

A molécula de dimetilsulfóxido existente no composto **7** possui ocupância 10.5. Os átomos O1S, S1, C1S e C2S e os átomos de hidrogênio das metilas foram separados em *PART -1*, pois esta molécula está localizada em um centro de inversão da cela unitária, gerando a outra molécula representada na cor azul, mostrada na Figura 4.12.

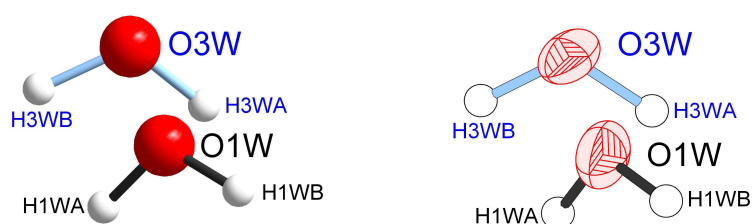


Figura 4.11. Representação da desordem de uma molécula de água, presente na composição cristalina do composto **7**. Elipsóides com 30% de probabilidade.

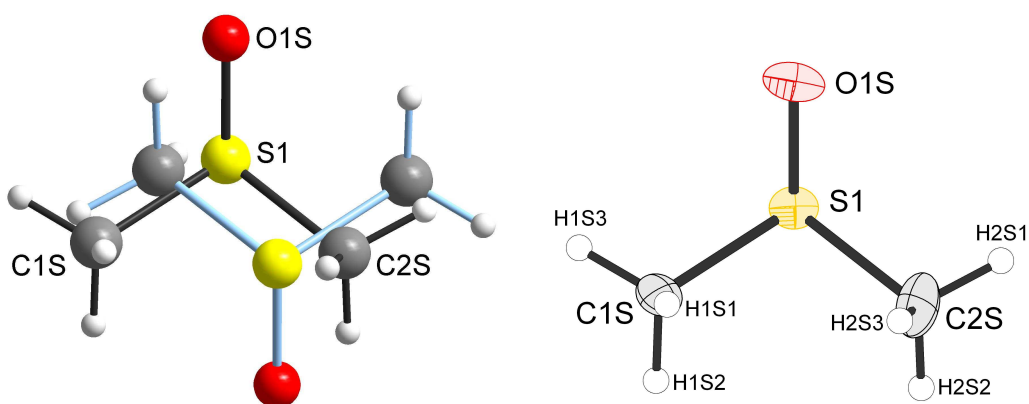


Figura 4.12. Projeção das moléculas de dimetilsulfóxido, relacionadas pelo centro de inversão, e representação dos elipsóides termais com probabilidade de 30%, no composto **7**.

4.1.1.6 Discussões referentes ao composto 9

O composto **9** ($[\{Hg(O_2PPh_2)\}(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}]_n \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O$) compõe-se de quatro ligantes difenilfosfinatos, dois átomos de mercúrio(II), três meias moléculas de bipyridina, uma molécula de metanol, uma e meia moléculas de água. A projeção da parte assimétrica do composto **9** na forma de elipsóides termais, com a respectiva nomeação dos principais átomos, está representada na Figura 4.13. A unidade assimétrica corresponde à meia fórmula mínima.

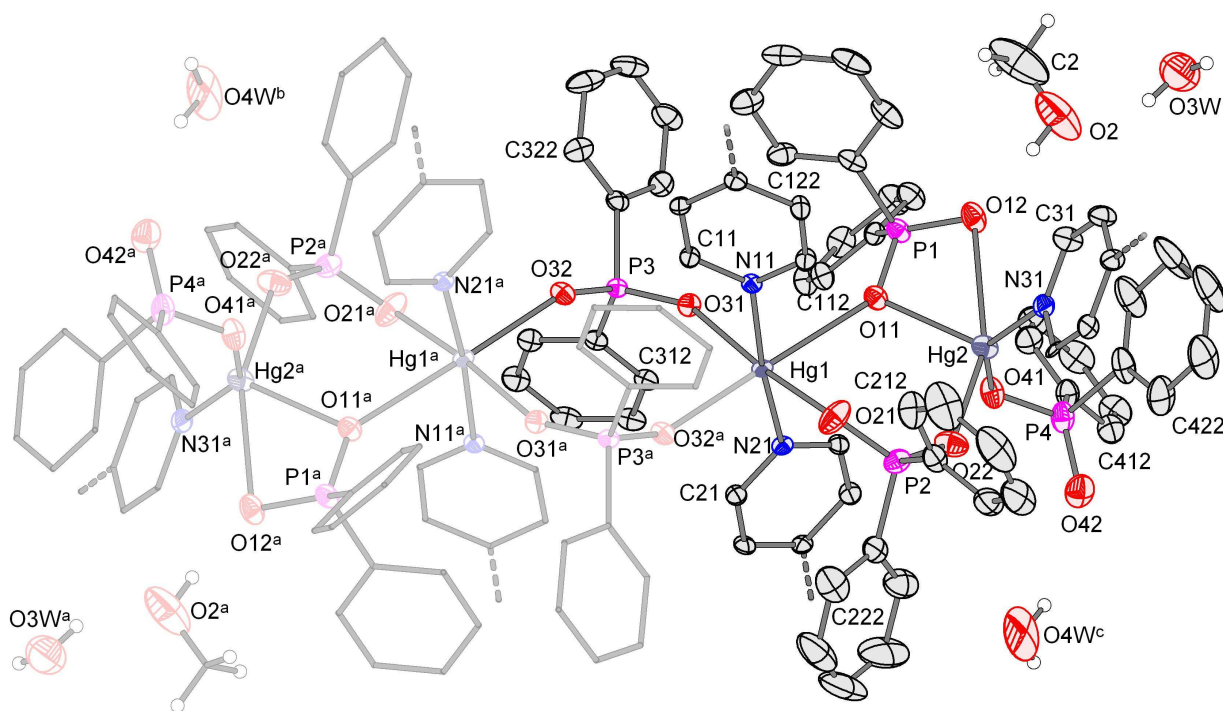


Figura 4.13. Projeção na forma de elipsóides termais do composto $[\{Hg(O_2PPh_2)\}(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(\mu-O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}_2(\mu-O_2PPh_2)_2\{Hg(O_2PPh_2)(\mu-bipy)\}]_n \cdot 2CH_3OH \cdot 3H_2O$, **9**, com probabilidade de 50%. Os átomos hidrogenóides das fenilas e da 4,4'-bipy foram omitidos para fins de clareza. A numeração para os átomos de carbono segue a seqüência do segundo átomo nomeado. Operadores de simetria: ^a 1-x, -y, -z; ^b 1-x, 1-y, -z; ^c x, -1+y, z. Cada molécula de água O3W possui 50% de ocupância, perfazendo a fórmula apresentada para o composto.

A desordem presente no composto **9** refere-se à molécula de 4,4'-bipiridina que ocupa duas posições, a qual pode estar associada ao empacotamento do cristal. Uma meia-molécula da bipy foi resolvida, mas um pico residual com densidade eletrônica elevada, posicionado ao lado do átomo de nitrogênio da bipy foi identificado. Para definir o anel da bipy desordenada, foram definidos o átomo de nitrogênio e outros três picos que foram renomeados como átomos de carbono. Estes átomos foram separados na *PART 2*, e os dois átomos de carbono não localizados foram incluídos (copiou-se os dois átomos da outra bipy da *PART 1*, e renomeou-se conforme numeração utilizada para a outra posição da bipy) para refinar a desordem posicional estática, com ocupância 10.5 para todos os átomos. A utilização de *AFIX 66* para as *PARTs* foi eficiente, deixando os anéis geometricamente planos. É importante destacar que, devido à bipy estar situada em uma posição especial (sob um centro de simetria), foi necessário o uso de *PART -1*. No final, para garantir a correta conectividade de cada metade da bipy, foi feita a operação de simetria (correspondente à ligação das partes) nas coordenadas atômicas dos átomos da *PART 2* (átomos C36, C37, C38, C39, C30 e N32), sendo estes então juntados com a *PART -1*. A Figura 4.14 ilustra a desordem da bipy observada no composto **9**.

No composto **9**, outro tipo de desordem tratada foi de uma molécula de água desordenada. Os átomos para cada molécula de água desordenada foram separados em *PARTs* diferentes, e as distâncias entre os átomos de oxigênio e hidrogênio foram fixadas usando *DFIX* e *DANG*. O refinamento mostrou que esta molécula apresenta movimento significativo e, por isso, optou-se em fixar os átomos de hidrogênio usando *AFIX 3*. Devido às orientações que as moléculas apresentavam, uma em relação à outra, após as operações de refinamento, acredita-se que ela possa estar girando dentro do cristal. Mesmo com o uso do *restraint ISOR* para os átomos de oxigênio, os elipsóides ficaram alongados, principalmente para um deles, como mostra a Figura 4.15. Foram feitas tentativas de refinamento usando *AFIX 6* para todos os átomos de cada molécula desordenada, mas ainda foi observado movimento. Desordem similar de moléculas de 4,4'-bipy foi relatada em um composto de níquel.⁴⁵

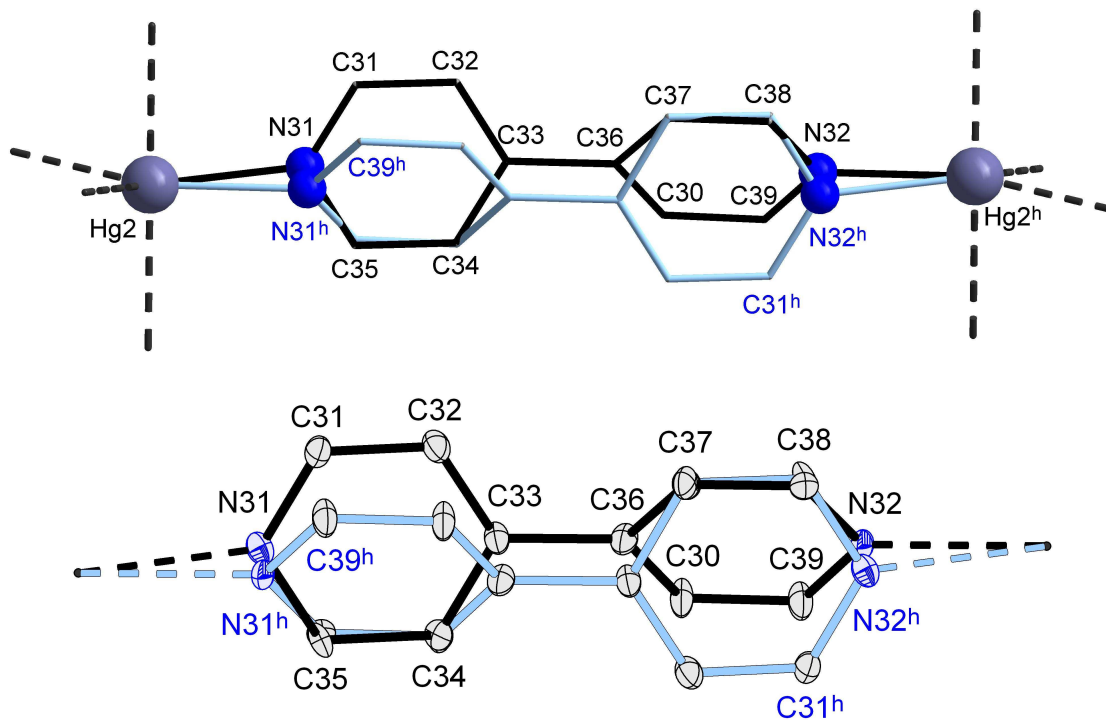


Figura 4.14. Representação da desordem da molécula de 4,4'-bipiridina presente no composto **9**. Elipsóides com 30% de probabilidade.

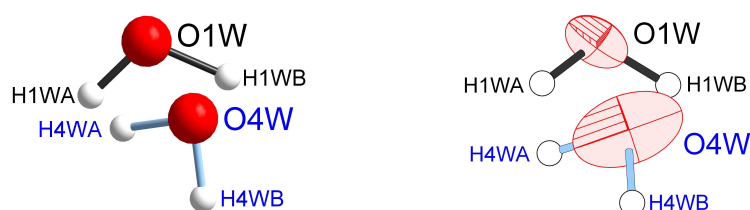


Figura 4.15. Representação da molécula de água desordenada no composto **9**. Elipsóides estão representados com 30% de probabilidade.

4.1.2. Espectroscopia de infravermelho

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, foram confeccionadas pastilhas de KBr com pequenas quantidades de amostra (em torno de 2

mg) utilizando-se uma prensa. A leitura dos espectros foi feita em espectrômetro Bruker Tensor 27, abrangendo uma janela espectral de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, e utilizando-se resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram editados de modo que, na faixa de $2000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ do espectro, as bandas de absorção nesta faixa de número de onda fiquem mais comprimidas, pois é na faixa restante do espectro que aparecem as bandas de maior interesse, proporcionando, dessa forma, maior clareza e avaliação do espectro.

4.1.3. Difração de raios-X em pó

Os dados do padrão de difração de raios-X das amostras foram obtidos em difratômetro Bruker D8 Advance utilizando alvo de cobre ($K\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de $4 - 60^\circ$ em 2θ , passo de $0,01^\circ$ e tempo de 300 ms por passo. A amostra (em torno de 50 mg) foi preparada sob um porta-amostra (placa de vidro com finas ranhuras na parte central), sendo pressionada sobre esta placa usando outra placa de vidro esmerilhada. O porta-amostra foi então encaixado no porta-amostra do equipamento para a difração de raios-X. Os gráficos dos dados das intensidades das difrações foram feitos no programa Microsoft Excel.

4.1.4. Análise termogravimétrica

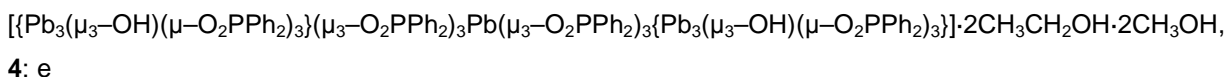
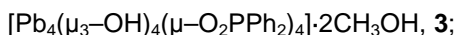
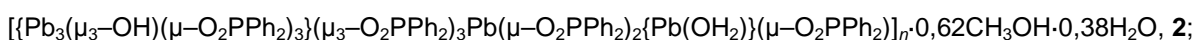
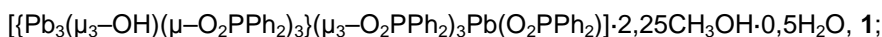
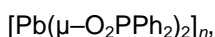
As informações quanto à decomposição térmica dos compostos foi realizada em analisador termogravimétrico Shimadzu DTG-60WS. A amostra (até no máximo 20 mg) foi aquecida a $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até à temperatura de 900°C utilizando “panelinha” (porta-amostra) de alumina. A temperatura de 900°C foi mantida por 30 minutos e após foi feito o resfriamento a $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 40°C . Quando possível, o resíduo do tratamento térmico do composto foi transferido para um frasco, para posterior análise de infravermelho. A análise dos dados em relação à quantidade e temperatura de perda de massa foi realizada no programa TA60.

4.1.5. Solventes e reagentes

Os solventes metanol e etanol foram tratados para alguns casos,⁴⁶ e o solvente dimetilsulfóxido foi utilizado sem tratamento prévio. O reagente ácido difenilfosfínico foi adquirido da empresa Fluka[®] e seco em estufa a 100°C. Os reagentes bpe e 4,4'-bipy, ambos da Aldrich[®], foram utilizados como recebidos. Os reagentes óxido de chumbo(II) e acetato de chumbo(II) foram utilizados como recebidos com procedência da Vetec[®].

4.2. Procedimentos experimentais

4.2.1. Síntese dos compostos fosfinatos de chumbo:



4.2.1.1 Síntese do reagente $[\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$

Em balão de duas bocas dissolveu-se 0,800 g (2,11 mmol) de acetato de chumbo(II) trihidratado com 20 mL e adicionou-se lentamente 0,920 g (4,22 mmol) de ácido difenilfosfínico previamente dissolvido com 25 mL de metanol. Após o término da adição do ácido, deixou-se a reação sob refluxo por 2 horas. Após resfriar, a solução foi transferida para um balão de uma boca, o qual foi levado ao rotaevaporador para retirada do solvente, restando um óleo no balão. Ao adicionar-se éter dietílico, houve precipitação de produto branco, o qual foi filtrado. Obteve-se 1,331 g do composto polimérico $[\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$, sendo o rendimento de 98,4%.

4.2.1.2 Síntese do composto 1

Em um béquer contendo 0,150 g (0,672 mmol) de óxido de chumbo em suspensão em 3 mL de metanol, adicionou-se 0,257 g (1,18 mmol) de ácido difenilfosfínico previamente dissolvido com 8 mL de metanol. Após adicionar todo o ácido, a solução foi mantida sob agitação por 7 horas à temperatura de aproximadamente 70 °C. Após 2 horas iniciais de agitação, verificou-se que a solução não apresentava mais a coloração alaranjada da solução inicial, indicativo de que o óxido reagiu. Com a continuação da agitação, a solução ficou turva devido à formação de produto sólido branco. O produto foi filtrado, obtendo-se 0,300 g de pó branco microcristalino. Rendimento de 74,4%. O líquido filtrado foi transferido para um frasco, havendo formação de cristais incolores com morfologia de blocos retangulares com a evaporação lenta do solvente, de massa 0,040g, susceptíveis à análise estrutural por difração de raios-X em monocristal. A análise por difração de raios-X em pó confirmou o pó sendo o mesmo composto, **1**.

Análise elementar. Calculado (%) para $C_{86,25}H_{81}O_{17,75}P_7Pb_4$: C, 42,33; H, 3,34. Observado (%): C, 42,02; H, 3,02.

4.2.1.3 Síntese dos compostos 2 e 3

A reação de óxido de chumbo(II) com ácido difenilfosfínico usando estequiometria 1:1 foi realizada com 0,100 g (0,448 mmol) de óxido de chumbo(II), o qual foi colocado em suspensão em 1 mL de metanol, e a este adicionou-se 0,098 g (0,448 mmol) de ácido difenilfosfínico já dissolvido em 3 mL de metanol. A solução foi deixada em agitação e refluxo por 6 horas, observando-se, após esse tempo, que o óxido alaranjado foi totalmente consumido, pois o produto final ficou com aspecto de pó totalmente branco. Eventualmente, foi sendo adicionado metanol devido à evaporação do mesmo. Filtrou-se e obteve-se 0,134 g de pó, correspondendo a 67,7% de rendimento com base na fórmula do cluster **3**. O líquido que passou no filtro foi transferido para um béquer havendo formação de cristais do composto **2**. Massa dos cristais: aproximadamente 0,040 g.

O composto **2** também foi obtido da reação hidrotermal utilizando-se as seguintes quantidades de reagentes: 0,050 g (0,224 mmol) de óxido de chumbo(II), 0,050 g (0,224 mmol) de ácido difenilfosfínico e 6 mL de água deionizada. O tubo foi colocado em reator e este em estufa a 150 °C por 3 dias, obtendo-se 0,064 g de cristais, rendimento de 85,3% com base no ligante ácido difenilfosfínico.

O composto **3** foi sintetizado também em reação solvotermal, onde 0,050g de óxido de chumbo(II) e 0,050 g de ácido difenilfosfínico foram colocados em um tubo de ensaio, ao qual adicionou-se 5 mL de solvente metanol. O tubo foi inserido em um reator, e este foi colocado em estufa a 100°C por 3 dias. Após este período foi realizado o abaixamento da temperatura da estufa lentamente, para então o reator ser retirado e aberto. Obteve-se 0,066 g de produto branco, sendo o rendimento de 66,7%.

Análise elementar. Composto **2**: Calculado (%) para $C_{108}H_{93}O_{20}P_9Pb_5$: C, 42,87; H, 3,10. Observado (%): C, 41,59; H, 2,01.

4.1.2.4 Síntese dos compostos 4 e 5

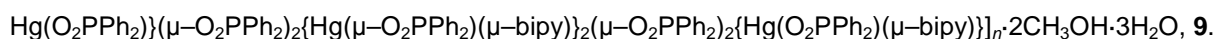
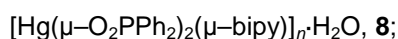
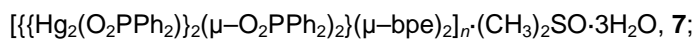
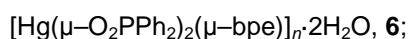
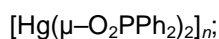
A massa de 0,100 g (0,156 mmol) do polímero de difenilfosfinato de chumbo(II) foi parcialmente dissolvida inicialmente com etanol, e após adicionou-se cerca de 2 mL de metanol para aumentar a dissolução do composto. Adicionou-se 0,028 g (0,156 mmol) de ligante *trans*-bpe previamente dissolvido em etanol, e deixou-se a solução da reação sob agitação e refluxo por 20 minutos, e então filtrou-se em pipeta com algodão e celite para remoção de partículas sólidas. Após 2 dias, formaram-se cristais na forma de pequenos cubos do composto **4** com rendimento aproximado de 20 %, e agulhas do composto **5**, com rendimento de 45% (0,051 g).

O composto **5** também foi obtido em forma de cristais da reação direta envolvendo o acetato metálico, o ácido e bpe. Nesta reação, a massa de 0,100 g (0,264 mmol) de acetato de chumbo(II) trihidratado foi dissolvido em 3 mL de metanol. Adicionou-se 0,115 g (0,527 mmol) de ácido difenilfosfínico dissolvido separadamente com 4 mL de metanol, e, em seguida, 0,048 g (0,264 mmol) de bpe dissolvido em 1 mL de metanol. A solução reacional foi deixada em agitação e sob refluxo em frasco com vidro relógio por 2 horas. A solução permaneceu límpida e após alguns dias, verificou-

se a formação de cristais somente em formato de agulhas (em meio ácido devido à presença de ácido acético formado na reação). Obteve-se 0,110 g de cristais; rendimento de 57,0%. A estrutura do composto foi confirmada por difração de raios-X em monocristal (mesma cela).

Análise elementar. Composto **5**: Calculado (%) para $C_{60}H_{50}N_2O_8P_4Pb_2$: C, 49,18; H, 3,44; N, 1,91. Observado (%): C, 49,69; H, 2,88; N, 2,04.

4.2.2. Síntese dos compostos fosfinatos de mercúrio:



4.2.2.1 Síntese do reagente $[Hg(\mu-O_2PPh_2)_2]_n$

Em balão de duas bocas, dissolveu-se 1,000 g (3,14 mmol) de acetato de mercúrio(II) com 60 mL de metanol e adicionou-se lentamente 1,369 g (6,28 mmol) de ácido difenilfosfínico previamente dissolvido com 30 mL de metanol. Após adicionar 5-10 mL do ácido, um produto branco começou a se formar. Adicionou-se todo o ácido difenilfosfínico, deixou-se agitando por 2 horas e filtrou-se. Obteve-se 1,713 g do composto $[Hg(\mu-O_2PPh_2)_2]_n$, sendo o rendimento de 86%.

4.2.2.2 Síntese do composto **6**

À 0,100 g (0,157 mmol) do composto de difenilfosfinato de mercúrio em 5 mL de metanol (em suspensão), adicionou-se 0,029 g (0,157 mmol) de bpe previamente dissolvido com 1 mL de metanol. Verificou-se que a solução inicialmente ficou límpida, voltando a turvar em seguida. A solução da reação ficou sob agitação por 3 horas e o produto sólido foi filtrado, obtendo-se 0,130 g do composto **6** com rendimento de 98%.

Análise elementar. Calculado (%) para $C_{36}H_{32}HgN_2O_5P_2$: C, 51,77; H, 3,86; N, 3,35. Observado (%): C, 51,67; H, 2,88; N, 3,43.

4.2.2.3 Síntese do composto 7

Reagiu-se 0,100 g (0,158 mmol) do polímero de difenilfosfinato de mercúrio com 0,029 g (0,158 mmol) do ligante *trans*-bpe. A solução permaneceu turva, mesmo deixando a solução sob agitação e refluxo por 1 hora, o que levou à adição de 6 mL de dimetilsulfóxido. A solubilização foi observada somente com muito aquecimento, após aproximadamente 3 horas de agitação e aquecimento a 200 °C. Baixou-se a temperatura e filtrou-se em celite. O filtrado foi colocado em um dessecador para evaporação do solvente (solução levemente amarelada) e após alguns dias, verificou-se a formação de cristais levemente amarelados do composto **7**. Obteve-se cerca de 0,008 g de cristais – rendimento aproximado de 9,45%.

Análise elementar. Calculado (%) para $C_{74}H_{72}Hg_4N_4O_{12}P_4S$: C, 41,00; H, 3,35; N, 2,58. Observado (%): C, 41,01; H, 2,91; N, 3,01.

4.2.2.4 Síntese dos compostos 8 e 9

À 0,100 g (0,157 mmol) de difenilfosfinato de mercúrio(II) em 5 mL de metanol foram adicionados 0,024 g (0,157 mmol) de 4,4'-bipy previamente dissolvido em 1 mL de metanol. Inicialmente observou-se dissolução do polímero de difenilfosfinato de mercúrio(II) e logo após a formação de precipitado com coloração levemente amarelada, com aspecto visual diferente do composto de partida, $[Hg(O_2PPh_2)_2]_n$. Manteve-se o meio de reação sob agitação por três horas e filtrou-se o produto sólido formado, obtendo-se 0,103 g (rendimento de 83,1%) do composto **8**. A parte líquida que passou no filtro foi reservada, e após 15 dias observou-se a formação de cristais do composto **9**, de massa aproximada 0,010 g. Rendimento aproximado de 8,0%.

Análise elementar. Composto **8**: Calculado (%) para $C_{34}H_{30}HgN_2O_5P_2$: C, 50,47; H, 3,74; N, 3,46. Observado (%): C, 50,03; H, 2,91; N, 3,49.

5. CONCLUSÕES

Frente aos objetivos deste trabalho, os resultados obtidos na síntese e caracterização dos novos compostos de chumbo(II) e mercúrio(I) e (II) leva a concluir que:

1. Foram sintetizados dois novos compostos moleculares de chumbo(II), sendo eles: $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\text{O}_2\text{PPh}_2)] \cdot 2,25\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, **1**, e $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **4**, e dois novos compostos poliméricos de chumbo(II), sendo: $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$, **2**, e $[\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})\{\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}]_n$, **5** conforme elucidação estrutural por difração de raios-X em monocristal. Os compostos **1**, **2** e **4** possuem um ligante hidroxilo em sua estrutura;
2. A geometria de coordenação dos átomos de chumbo(II) dos compostos **1**, **2**, **4** e **5** evidencia a influência do par isolado de elétrons na distribuição dos ligantes na esfera de coordenação do metal (geometria hemidirecionada), com exceção de um átomo de chumbo do composto **4**, o qual está localizado sob um centro de simetria, possuindo geometria holodirecionada;
3. Sintetizou-se um composto de chumbo(II), $[\text{Pb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, **3**, que foi caracterizado pelas demais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho;
4. Os novos compostos sintetizados com a coordenação dos ligantes bpe ou 4,4'-bipy foram: $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bpe})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, **6**, $[\{\{\text{Hg}_2(\text{O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\}(\mu\text{-bpe})_2]_n \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **7**, $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2(\mu\text{-bipy})]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, **8**, e $\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)\{\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2\}_2\{\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}_2(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Hg}(\text{O}_2\text{PPh}_2)(\mu\text{-bipy})\}]_n \cdot 2\text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, **9**. Os compostos **7** e **9** tiveram sua estrutura cristalina determinada por difração de raios-X em monocristal, e apresentam-se como cadeias poliméricas unidimensionais e bidimensionais, nos quais o crescimento dos polímeros se dá pelas moléculas de bpe e 4,4'-bipy coordenadas aos centros metálicos de mercúrio(I) e mercúrio(II), respectivamente;

5. O ligante difenilfosfinato apresenta diferentes modos de coordenação, sendo que o modo de coordenação em ponte μ_3 somente foi observado nos compostos de chumbo(II) que também apresentaram o ligante hidroxido (compostos **1**, **2** e **4**), e o modo de coordenação em ponte e quelato, somente no composto de mercúrio(II) (composto **9**). O modo de coordenação em ponte μ_2 foi observada em todos os compostos.
6. As análises complementares de infravermelho, termogravimetria e difração de raios-X em pó foram importantes na comprovação de pureza dos compostos em relação à caracterização estrutural por difração de raios-X em monocristal, bem como na comprovação da composição dos compostos **3**, **6** e **8** que não foram obtidos na forma de cristais.
7. Os comprimentos de ligação metal–ligante estão diretamente relacionados com os modos de coordenação adotados pelos ligantes difenilfosfinatos, sendo que para os casos em que um átomo de oxigênio do ligante se coordena a dois átomos de chumbo(II), os comprimentos de ligação são maiores, bem como indica uma tendência de ligação simples fósforo–oxigênio com este átomo. Nos compostos de chumbo(II), a presença do par isolado de elétrons também exerce influência.
8. Todos os compostos obtidos na forma de cristais e que tiveram suas estruturas cristalinas determinadas exigiram tratamentos especiais de refinamento das estruturas para solução de desordem estática, mostrando que há movimento de grupamentos (fosfinato, fenilas, 4,4'-bipy) e moléculas de solvente dentro do cristal.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vioux, A.; Le Bideau, J.; Mutin, P. H.; Leclercq, D. *Top. Curr. Chem.* **2004**, 232, 145-174.
2. Shimoni-Livny, L.; Glusker, J. P.; Bock, C. W. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1853-1867.
3. Esteban-Gómez, D.; Platas-Iglesias, C.; Enríquez-Pérez, T.; Avecilla, A de B.; Rodríguez-Blas, T. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5407-5416.
4. Katz, M. J.; Michaelis, V. K.; Aguiar, P. M.; Yson, R.; Lu, H.; Kaluarachchi, H.; Batchelor, R. J.; Schreckenbach, G.; Kroeker, S.; Patterson, H. H.; Leznoff, D. B. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6353-6363.
5. Cecconi, F.; Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Orlandini A. *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, 308, 135-138.
6. Liu, Q.-Y.; Xu, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1620-1628.
7. Zhang, K.-L.; Liang, W.; Chang, Y.; Yuan, L.-M.; Weng Ng, S. *Polyhedron*, **2009**, 28, 647-652.
8. Meng, F.-Y.; Zhou, Y.-L.; Zou, H.-H.; Zeng, M.-H.; Liang, H. *J. Mol. Struct.* **2009**, 920, 238-241.
9. Siasios, G.; Tiekink, E. R. T. *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 547.
10. Colamarino, P.; Orioli, P. L.; Benzinger, W. D.; Gillman, H. D. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 800-804.
11. Chandrasekhar, V.; Chandrasekaran, A.; Day, R. O.; Holmes, J. M.; Holmes, R. R.; *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1996**, 115, 125-139.
12. Cardoso, M. R. S. *Tese de Doutorado*, UFSM, **2007**.
13. Siqueira, M. R.; Tonetto, T. C.; Rizzatti, M. R.; Lang, E. S.; Ellena, J.; Burrow, R. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 537-540.
14. Siqueira, M. R.; Ellena, J.; Burrow, R. A. *Acta Cryst.* **2006**, E62, 816-818.
15. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed., Blucher, 1999.
16. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. John Wiley & Sons, Inc. 1930.

-
17. Xu, G.; Wang, Z.-M.; He, Z.; Lu, Z.; Liao, C.-S.; Yan, C.-H. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6802-6807.
 18. Baskar, V.; Roesky, P. W. *Dalton Trans.* **2006**, 676-679.
 19. Datta, S.; Baskar, V.; Li, H.; Roesky, P. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4216-4220.
 20. Zhao, Y.-H.; Xu, H.-B.; Shao, K.-Z.; Xing, X.; Su, Z.-M.; Ma, J.-F. *Crystal Growth & Design.* **7** (2007), 513-520.
 21. Grimes, S. M.; Johnston, S. R.; Abrahams, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2081-2086.
 22. Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 871-885.
 23. Parr, J.; Ross, A. T.; Slawin, A. M. Z. *Polyhedron*, **1997**, 16, 2765-2770.
 24. Bashall, Al.; McPartlin, M.; Murphy, B. P.; Powell, H. R.; Waikar, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1383-1390.
 25. Hou, H.; Li, L.; Li, G.; Fan, Y.; Zhu, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3501-3508.
 26. Lyczko, K.; Starosta, W.; Persson, I. *Inorg Chem.* **2007**, 46, 4402-4410.
 27. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
 28. Roy, P.; Manassero, M.; Dhara, K.; Banerjee, P. *Polyhedron*, **2009**, 28, 1133-1137.
 29. Yuan, Y.-P.; Mao, J.-G.; Song, J.-L. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 922-927.
 30. Thirumurugan, A.; Sanguramath, R. A.; Rao, C. N. R. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 823-831.
 31. Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. *Cryst. Growth Des.* **2008**, 8, 375-377.
 32. Hou, H.; Li, L.; Li, G.; Fan, Y.; Zhu, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3501-3508.
 33. Miao, X.-H.; Zhu, L.-G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 335-338.
 34. Gillman, H. D. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1921-1924.
 35. Zhuang, Z.; Cheng, J.; Jia, H.; Zeng, J.; Han, X.; Zhao, B.; Zhang, H.; Zhang, G.; Zhao, W. *Vib. Spectrosc.* **2007**, 43, 306-312.
 36. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman spectroscopy*, 3rd Ed. Academic Press, 1964.
 37. Mahmoudi, G.; Morsali, A.; Zhu, L.-G. *Polyhedron*, **2007**, 26, 2885-2893.
 38. Morsali, A.; Yilmaz, V. T.; Kazak, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1577-1579.

-
- 39.** Argent, S. P.; Adams, H.; Riis-Johannessen, T.; Jeffery, J. C.; Harding, L. P.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Ward, M. D. *Dalton Trans.* **2006**, 4996-5013.
- 40.** Malleier, R.; Schuh, W.; Kopacka, H.; Wurst, K.; Peringer, P. *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 195-198.
- 41.** O'Keeffe, M.; Hyde, B. G. *Phil. Trans. Royal Soc. London A.* **1980**, 295, 553-618.
- 42.** Morsali, A.; Masoomi, M. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1882-1905.
- 43.** Sheldrick, G. M.; SHELX-97 Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- 44.** Müller, P.; Herbst-Irmer, R.; Spek, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, 2007.
- 45.** Zhang, X.-L.; Ng, S. W. *Acta Cryst.* **2005**, E61, 1498-1500.
- 46.** Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Ed., Pergamon Press, 1988.

ANEXO A. Espectros de infravermelho dos compostos sintetizados.

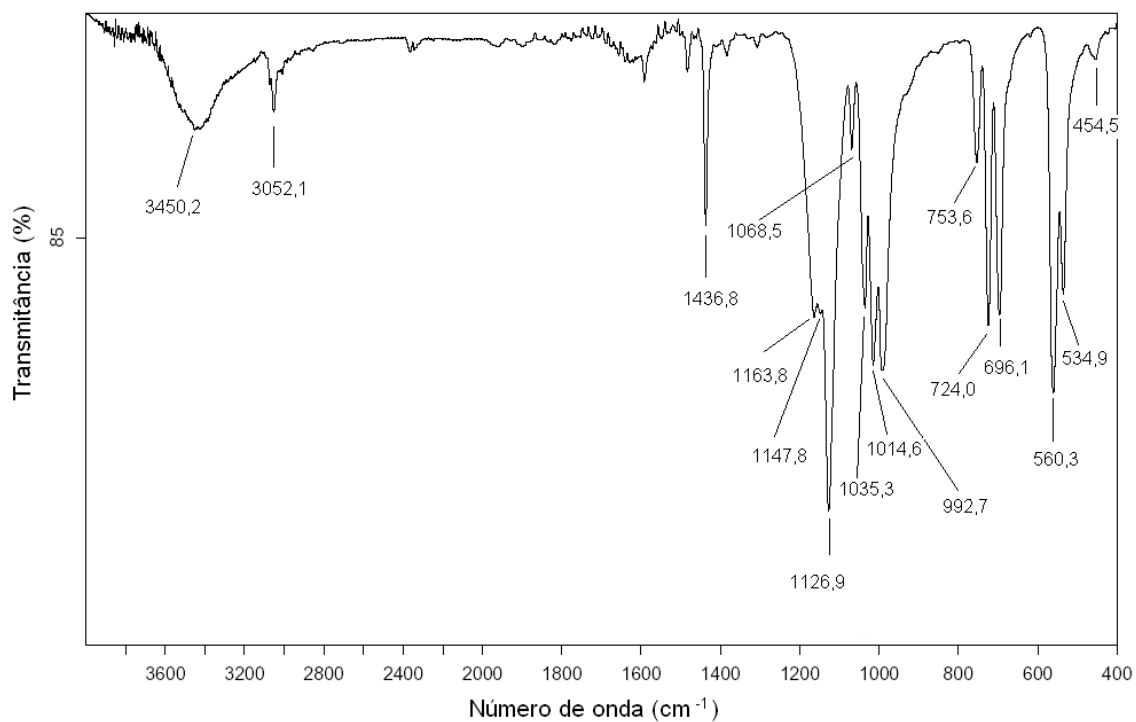


Figura A.1. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$.

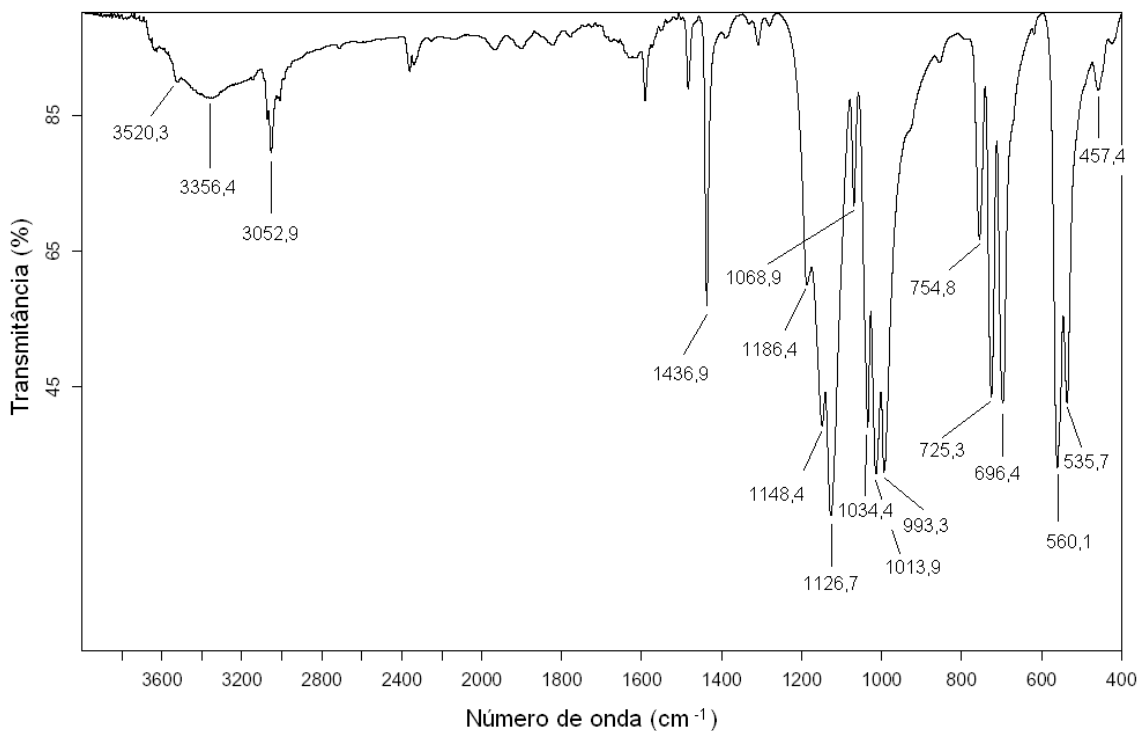


Figura A.2. Espectro de infravermelho para o composto 1.

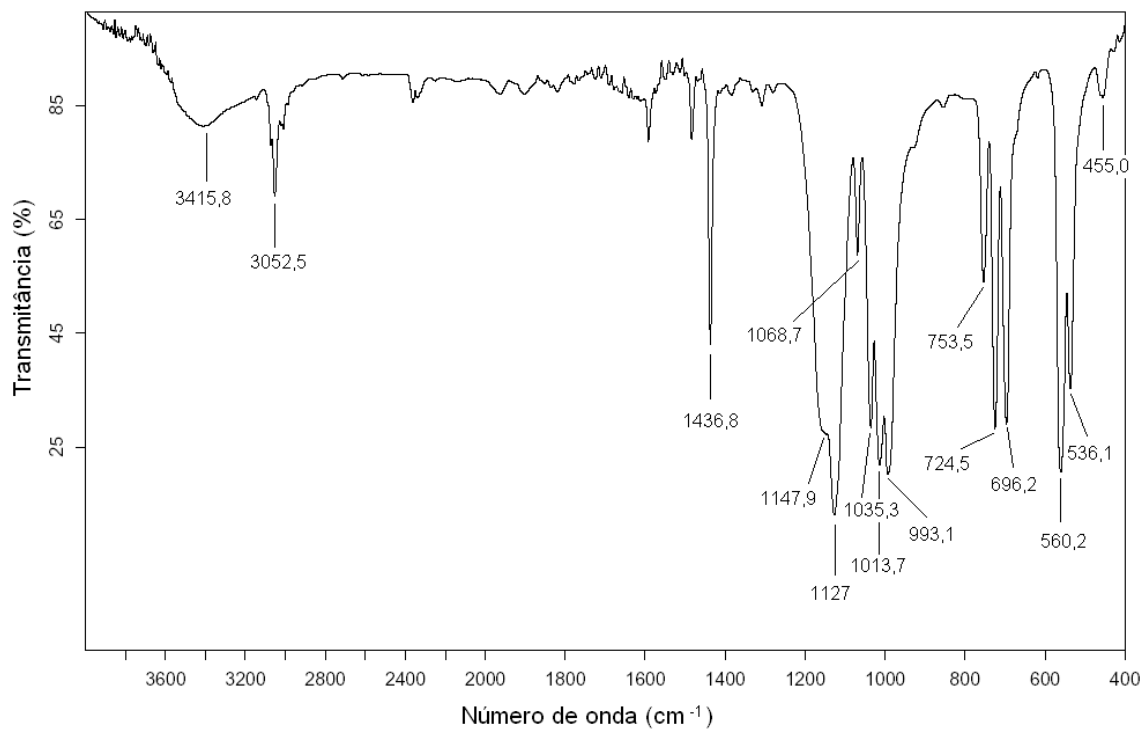


Figura A.3. Espectro de infravermelho para o composto 2.

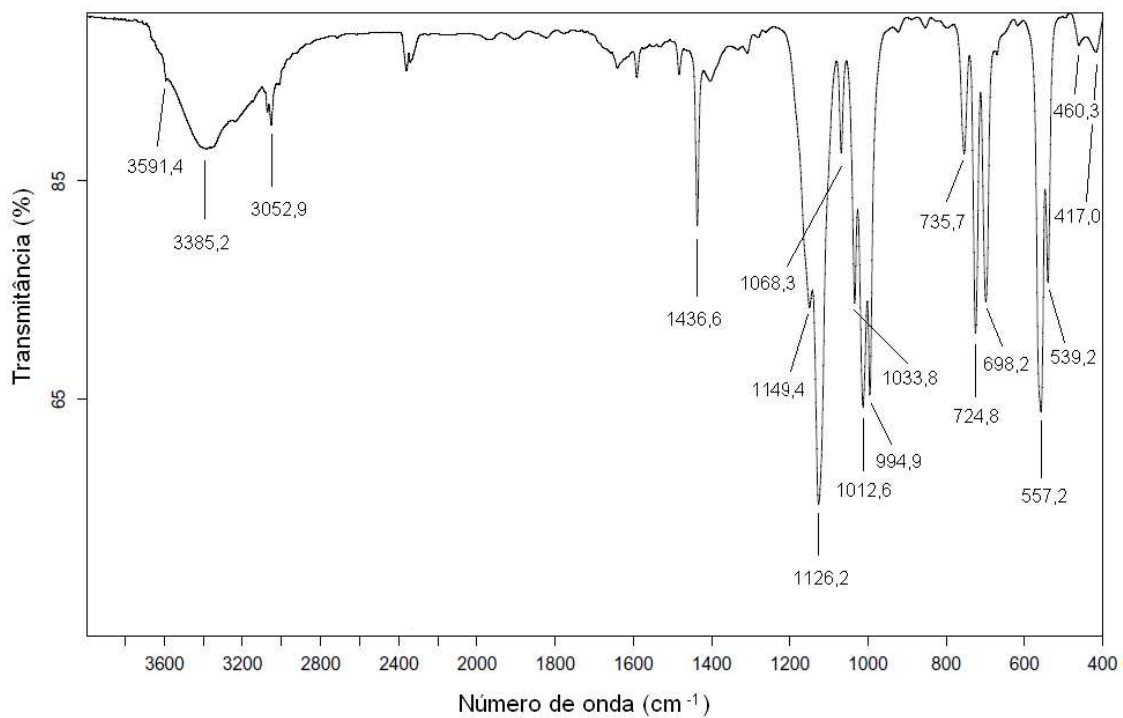


Figura A.4. Espectro de infravermelho para o composto 3.

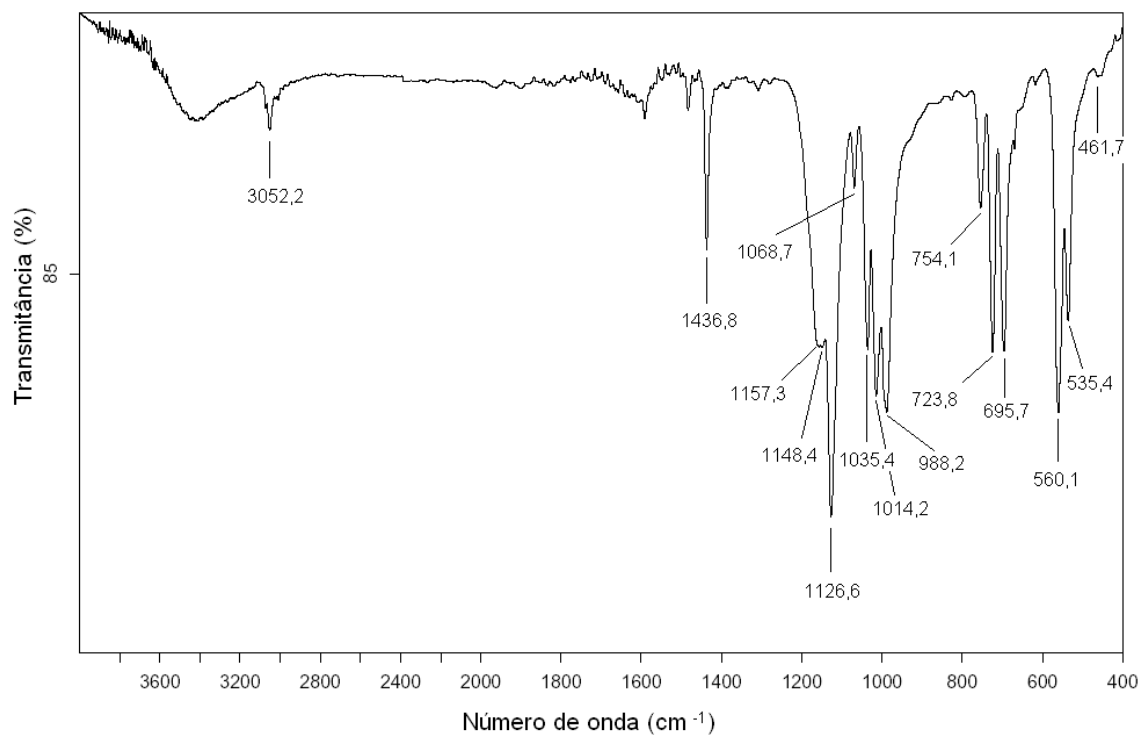


Figura A.5. Espectro de infravermelho para o composto 4.

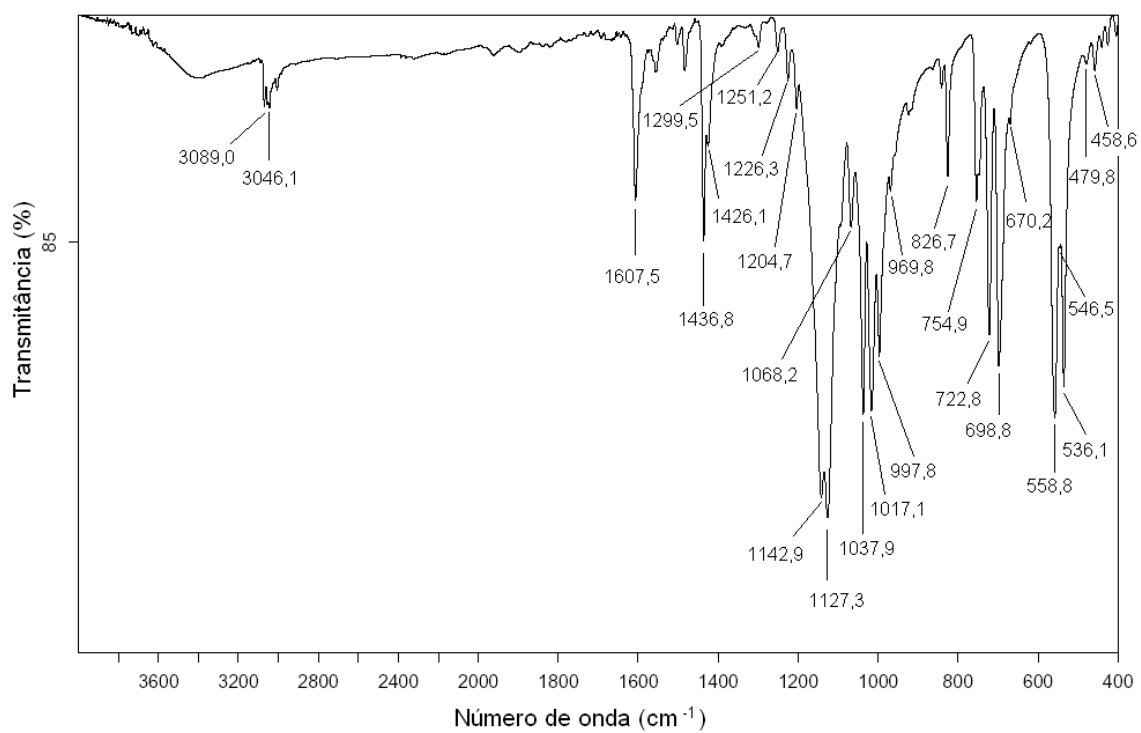


Figura A.6. Espectro de infravermelho para o composto 5.

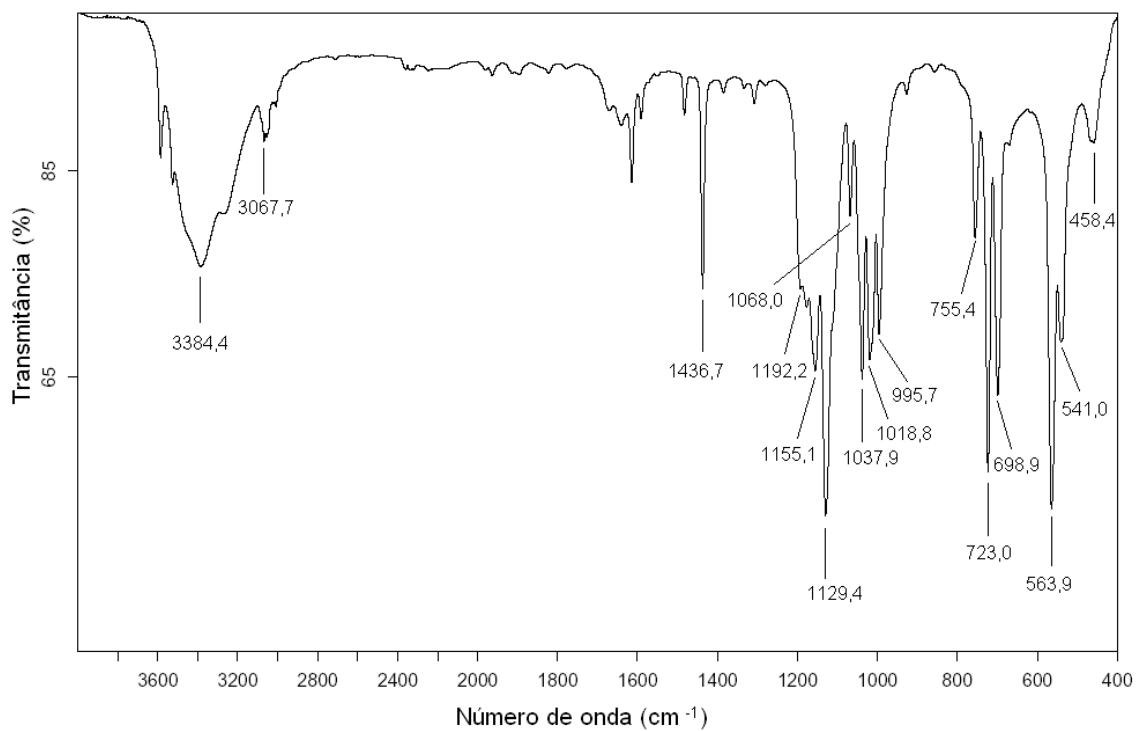


Figura A.7. Espectro de infravermelho para o composto $[\text{Hg}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2]_n$.

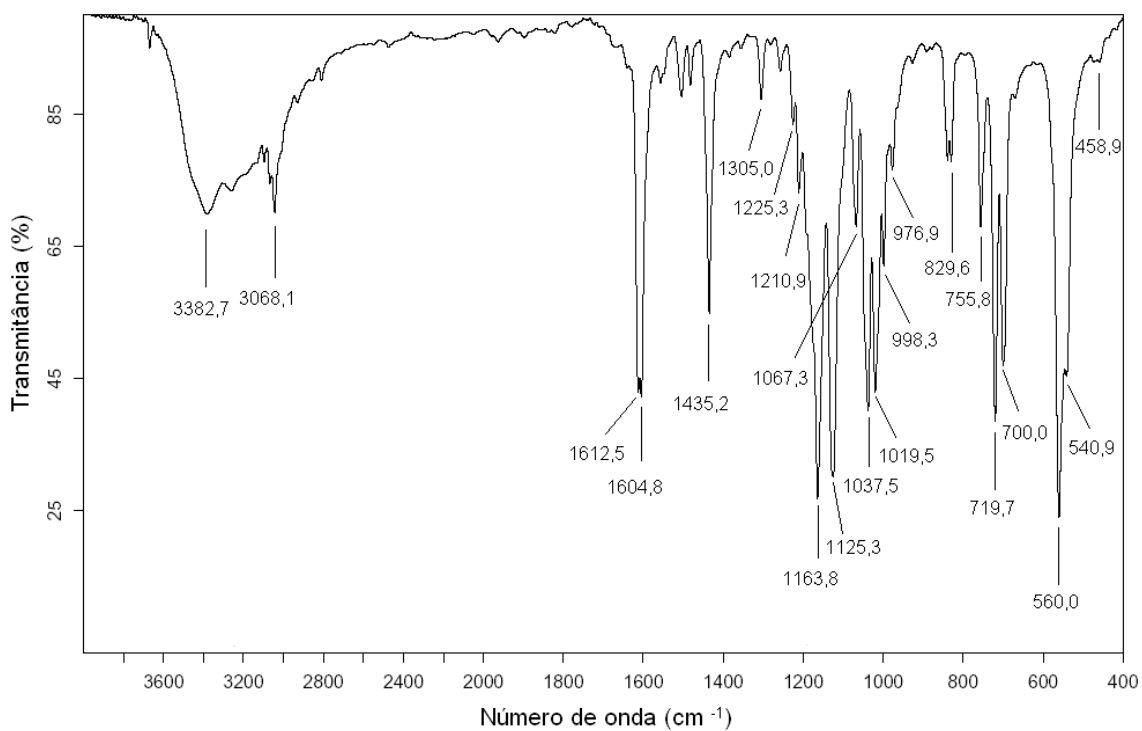


Figura A.8. Espectro de infravermelho para o composto **6**.

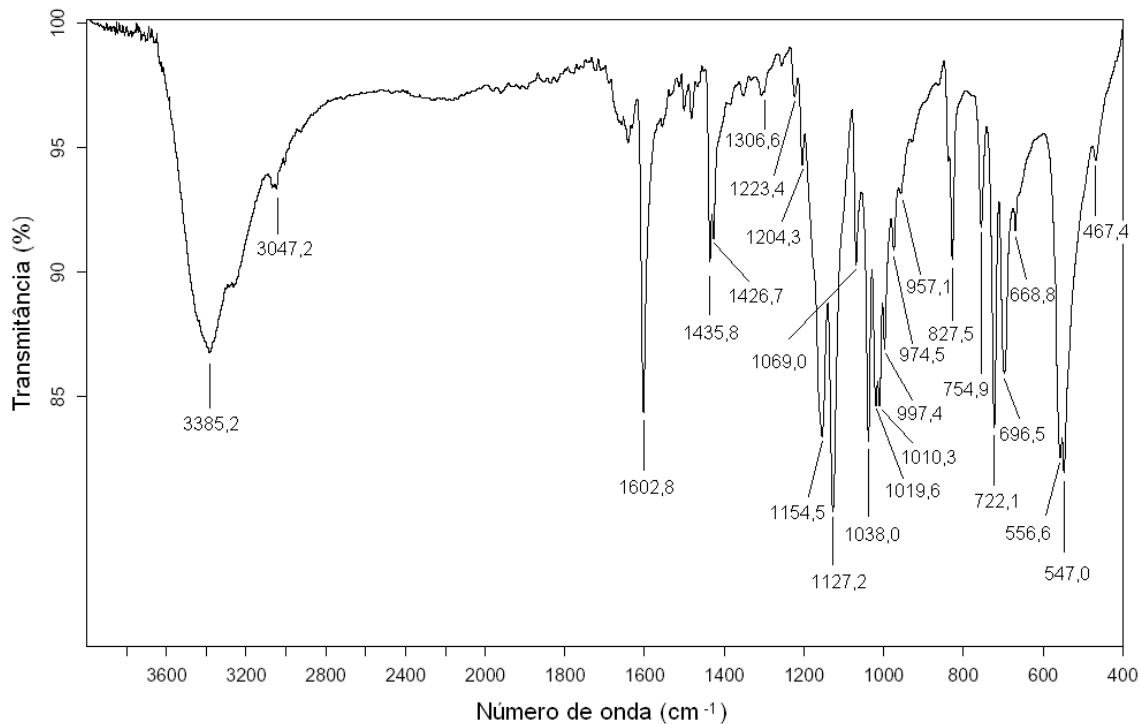


Figura A.9. Espectro de infravermelho para o composto 7.

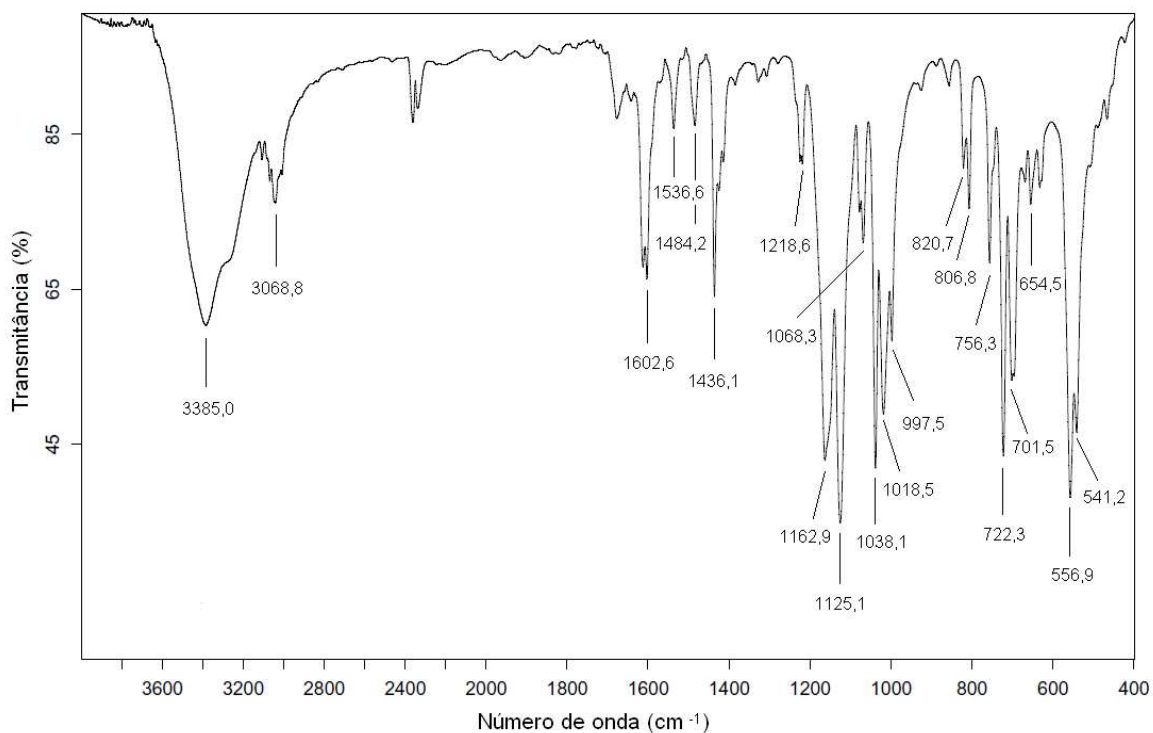


Figura A.10. Espectro de infravermelho para o composto 8.

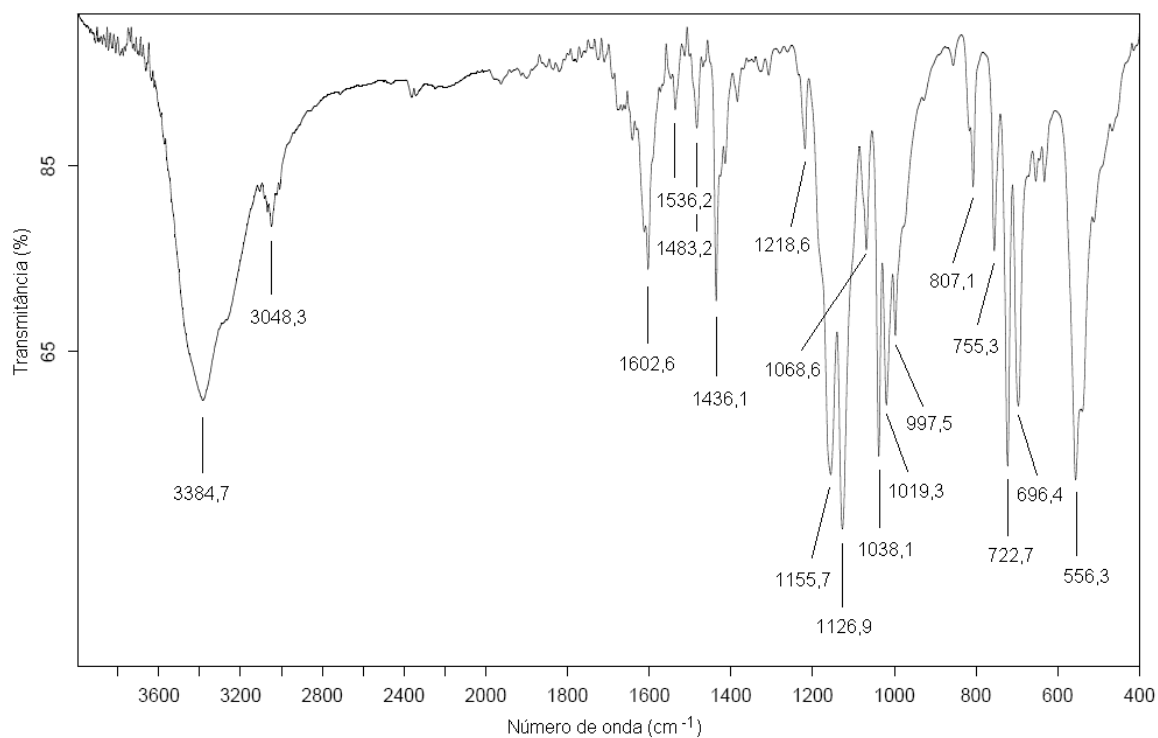


Figura A.11. Espectro de infravermelho para o composto 9.

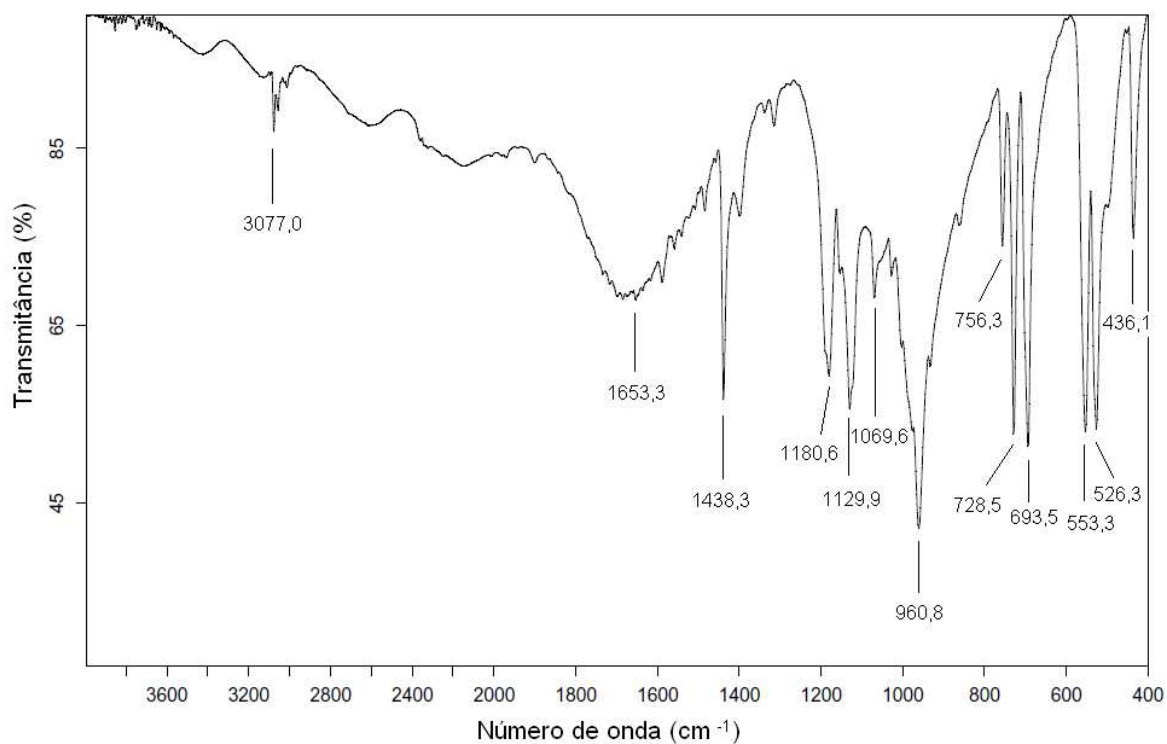


Figura A.12. Espectro de infravermelho para o ácido difenilfosfínico.

ANEXO B. Espectros de infravermelho dos resíduos das análises termogravimétricas dos compostos 1, 2, 3 e 5.

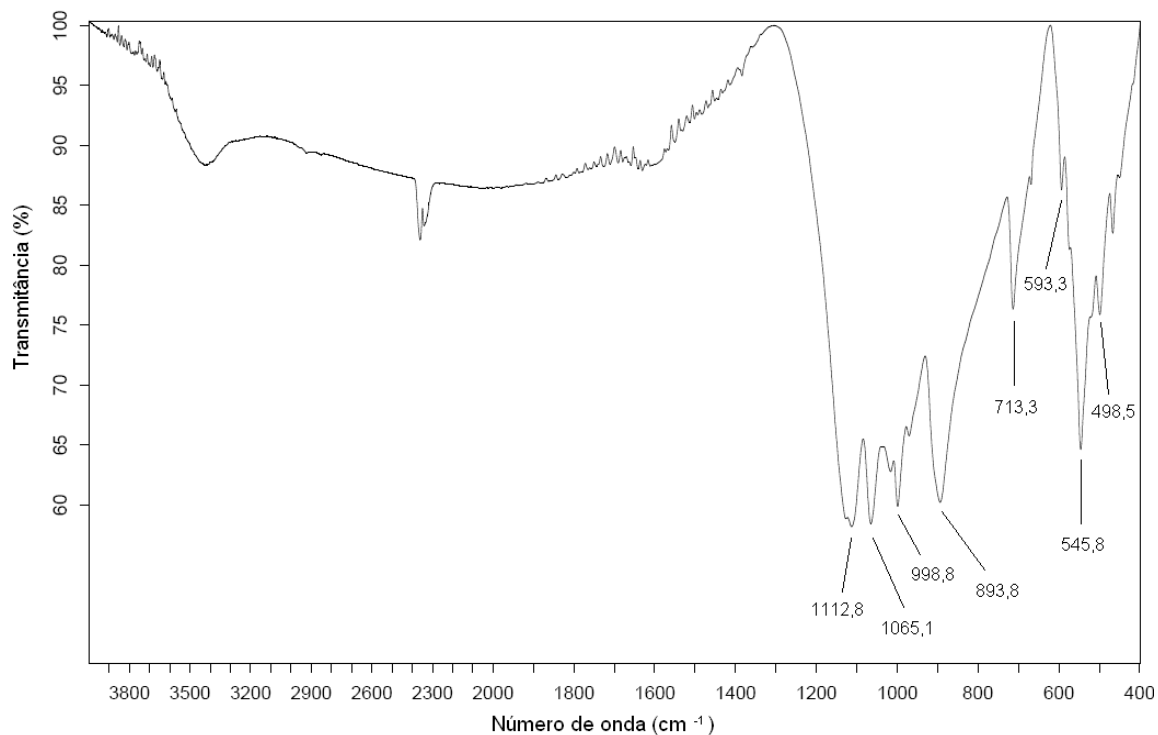


Figura B.1. Espectro de infravermelho para o resíduo da análise termogravimétrica do composto 1.

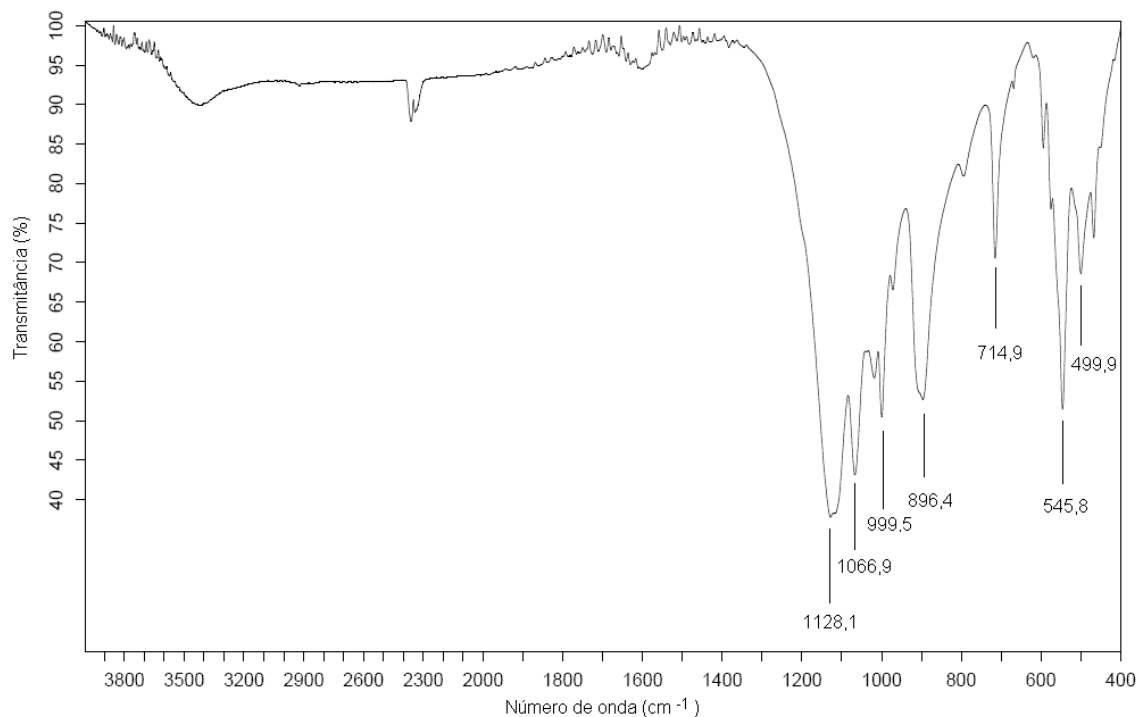


Figura B.2. Espectro de infravermelho para o resíduo da análise termogravimétrica do composto 2.

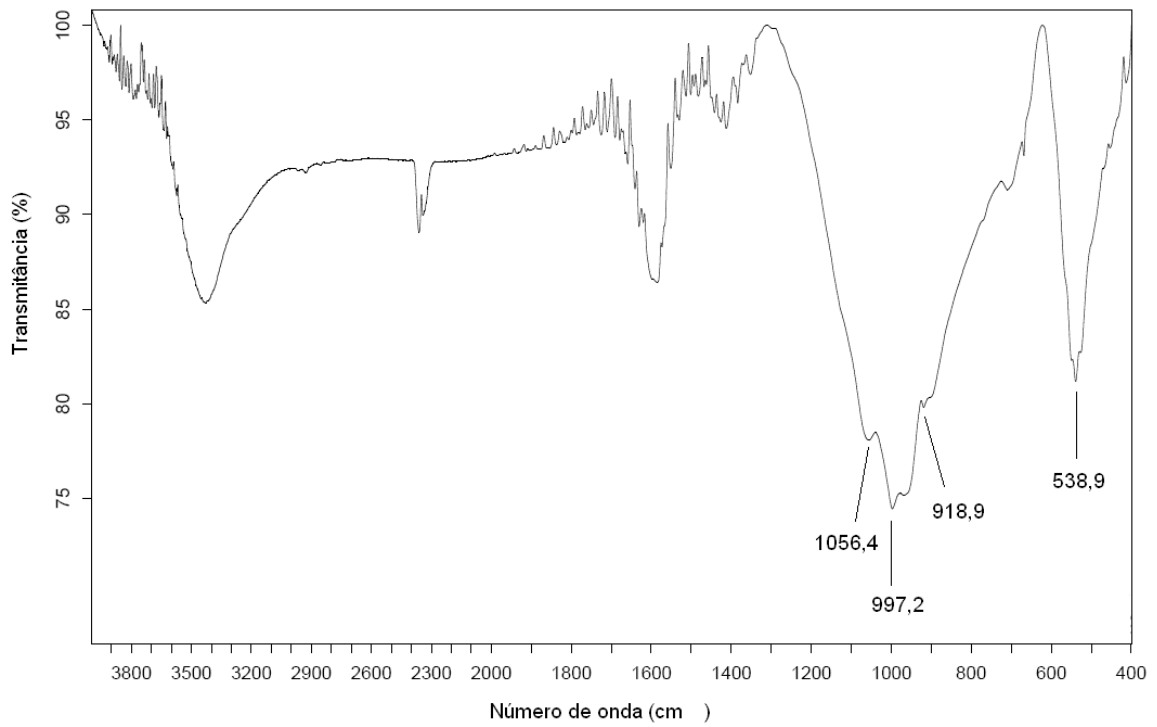


Figura B.3. Espectro de IV para o resíduo da análise termogravimétrica do composto 3.

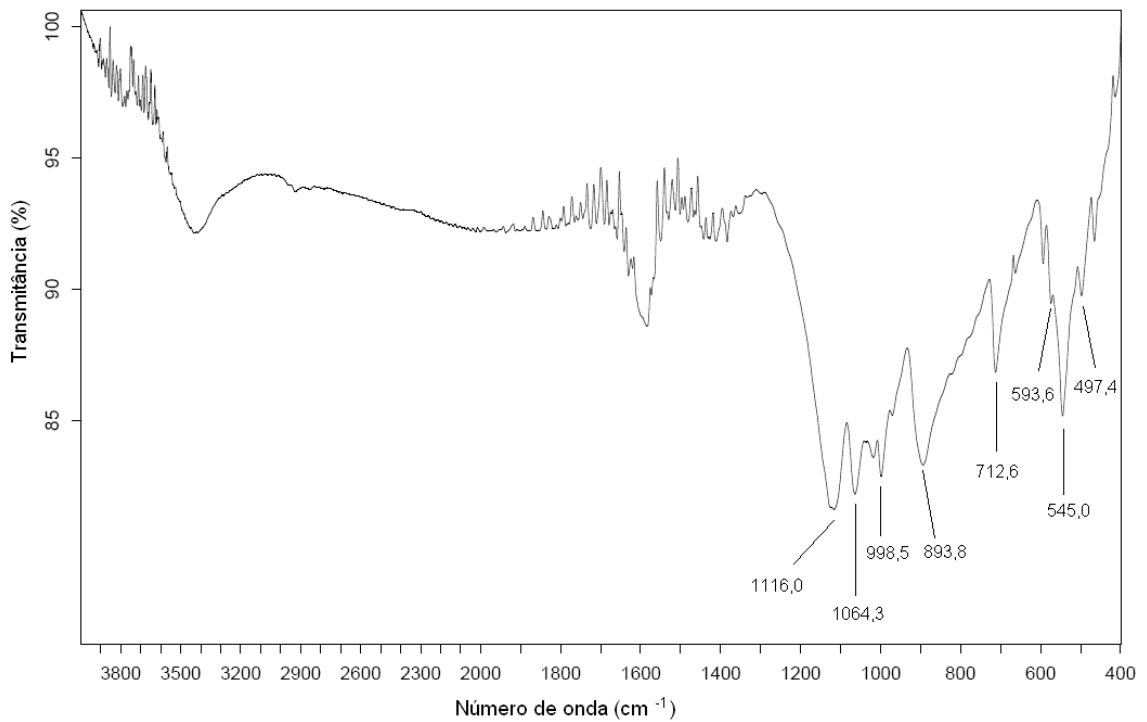


Figura B.4. Espectro de IV para o resíduo da análise termogravimétrica do composto 5.

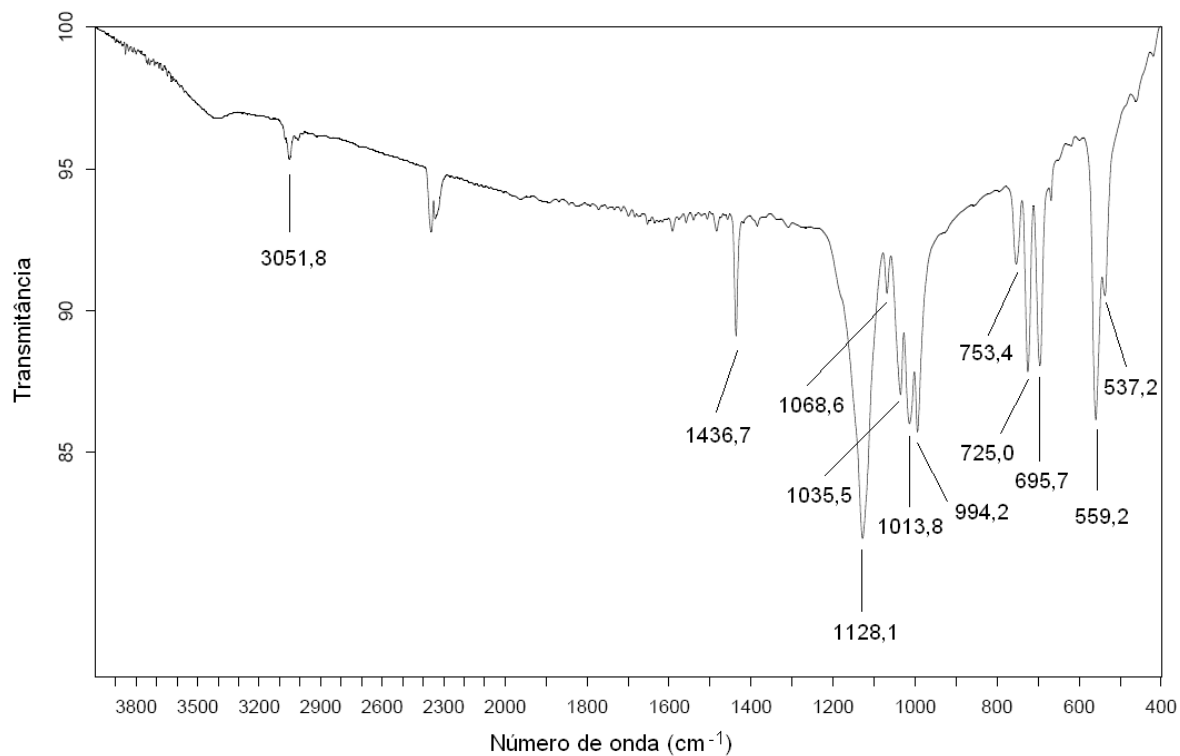


Figura B.5. Espectro de IV para o resíduo da análise termogravimétrica do composto **5** após 250°C.

ANEXO C. 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.

C.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	Ueq
Pb(1)	7859(1)	2205(1)	5609(1)	14(1)
Pb(2)	6529(1)	1097(1)	4910(1)	18(1)
Pb(3)	5806(1)	2453(1)	4432(1)	18(1)
Pb(4)	7891(1)	1824(1)	2420(1)	25(1)
C(111)	5972(2)	3086(1)	6952(2)	19(1)
C(112)	6054(2)	2738(1)	7519(2)	24(1)
C(113)	5641(2)	2776(1)	8121(2)	27(1)
C(114)	5147(2)	3165(1)	8152(2)	26(1)
C(115)	5051(2)	3510(1)	7583(2)	28(1)
C(116)	5458(2)	3471(1)	6986(2)	26(1)
C(121)	7028(2)	3620(1)	6194(2)	23(1)
C(122)	6727(3)	4010(1)	5749(2)	31(1)
C(123)	7149(3)	4441(2)	5742(3)	45(1)
C(124)	7855(3)	4482(2)	6186(3)	47(1)
C(125)	8153(3)	4101(2)	6647(3)	42(1)
C(126)	7742(2)	3671(2)	6643(2)	31(1)
C(211)	4499(2)	1495(1)	6195(2)	21(1)
C(212)	4386(2)	1913(1)	6608(2)	28(1)
C(213)	4225(2)	1875(1)	7338(2)	29(1)
C(214)	4162(2)	1420(2)	7658(2)	27(1)
C(215)	4275(2)	1004(1)	7254(2)	26(1)
C(216)	4447(2)	1042(1)	6527(2)	24(1)
C(221)	3815(2)	1487(1)	4606(2)	23(1)
C(222)	3563(2)	1029(2)	4348(2)	33(1)
C(223)	2884(2)	983(2)	3839(2)	36(1)
C(224)	2461(2)	1386(2)	3593(2)	35(1)
C(225)	2712(3)	1841(2)	3844(3)	49(1)
C(226)	3388(2)	1892(2)	4345(3)	42(1)
C(311)	8095(2)	680(1)	6996(2)	20(1)
C(312)	8809(2)	690(1)	6761(2)	27(1)
C(313)	9283(2)	281(2)	6844(2)	34(1)
C(314)	9050(3)	-136(2)	7176(2)	36(1)
C(315)	8343(3)	-147(1)	7421(2)	34(1)
C(316)	7872(2)	256(1)	7330(2)	28(1)
C(321)	7122(2)	1365(1)	7662(2)	21(1)
C(322)	7593(2)	1646(1)	8195(2)	26(1)
C(323)	7347(3)	1790(1)	8857(2)	33(1)
C(324)	6627(3)	1659(2)	8996(2)	35(1)
C(325)	6151(2)	1393(2)	8471(2)	39(1)

C(326)	6386(2)	1243(2)	7803(2)	31(1)
C(411)	7165(2)	3386(1)	3457(2)	20(1)
C(412)	6701(2)	3648(1)	3873(2)	26(1)
C(413)	6305(2)	4058(1)	3563(3)	35(1)
C(414)	6372(3)	4202(2)	2834(3)	40(1)
C(415)	6827(3)	3940(2)	2415(2)	36(1)
C(416)	7223(2)	3530(1)	2719(2)	27(1)
C(421)	8570(2)	3013(1)	4402(2)	19(1)
C(422)	8625(2)	3382(1)	4941(2)	26(1)
C(423)	9306(2)	3456(2)	5428(2)	31(1)
C(424)	9939(2)	3161(2)	5388(2)	31(1)
C(425)	9884(2)	2795(2)	4857(2)	28(1)
C(426)	9205(2)	2719(1)	4364(2)	24(1)
C(511)	7974(2)	602(1)	4135(2)	20(1)
C(512)	7559(2)	461(2)	3445(2)	30(1)
C(513)	7171(3)	16(2)	3390(3)	42(1)
C(514)	7199(2)	-281(2)	4013(3)	37(1)
C(515)	7617(2)	-146(1)	4698(2)	31(1)
C(516)	8000(2)	295(1)	4755(2)	26(1)
C(521)	9368(2)	1131(1)	4684(2)	21(1)
C(522)	9716(2)	1460(1)	5224(2)	26(1)
C(523)	10506(2)	1439(2)	5464(2)	37(1)
C(524)	10941(2)	1090(2)	5180(3)	50(1)
C(525)	10602(3)	766(2)	4646(3)	54(2)
C(526)	9819(2)	788(2)	4393(3)	41(1)
C(611)	5390(2)	2066(1)	2588(2)	24(1)
C(612)	5719(2)	2500(2)	2403(2)	33(1)
C(613)	5272(2)	2911(2)	2252(2)	39(1)
C(614)	4494(2)	2894(2)	2273(2)	39(1)
C(615)	4156(2)	2464(2)	2440(3)	38(1)
C(616)	4603(2)	2051(2)	2613(2)	31(1)
C(621)	5507(2)	1005(1)	2695(2)	25(1)
C(622)	5064(2)	782(2)	3175(2)	31(1)
C(623)	4705(3)	340(2)	2968(3)	41(1)
C(624)	4775(3)	130(2)	2287(3)	45(1)
C(625)	5220(3)	350(2)	1808(3)	48(1)
C(626)	5581(1)	784(1)	2007(1)	38(1)
O(11)	5990(1)	3013(1)	5445(1)	26(1)
O(12)	7107(1)	2645(1)	6379(1)	22(1)
O(21)	4988(1)	2073(1)	5167(1)	26(1)
O(22)	5230(1)	1145(1)	5092(1)	26(1)
O(31)	6758(1)	1023(1)	6254(1)	26(1)
O(32)	7913(1)	1604(1)	6548(1)	23(1)
O(41)	7198(1)	2634(1)	4416(1)	21(1)
O(42)	7810(1)	2530(1)	3205(1)	26(1)
O(51)	7938(1)	1462(1)	4808(1)	23(1)
O(52)	8392(1)	1437(1)	3510(1)	23(1)
O(61)	6093(1)	1619(1)	3804(1)	25(1)
O(62)	6716(1)	1574(1)	2597(1)	36(1)
P(1)	6526(1)	3049(1)	6188(1)	20(1)
P(2)	4707(1)	1558(1)	5245(1)	22(1)
P(3)	7448(1)	1191(1)	6800(1)	19(1)
P(4)	7659(1)	2846(1)	3845(1)	17(1)
P(5)	8379(1)	1203(1)	4264(1)	18(1)
P(6)	6000(1)	1568(1)	2951(1)	24(1)
P(7A)	7485(1)	1071(1)	981(1)	17(1)
O(71A)	7928(1)	1062(1)	1773(1)	20(1)
O(72A)	6927(1)	1481(1)	805(1)	26(1)
C(711)	6973(1)	504(1)	796(1)	18(2)
C(712)	7188(1)	103(1)	1252(1)	19(3)
C(713)	6800(14)	-343(10)	1113(12)	28(3)
C(714)	6198(13)	-380(7)	503(10)	33(3)

C(715)	6017(9)	22(5)	68(9)	33(3)
C(716)	6371(7)	462(5)	192(8)	28(2)
C(721)	8186(4)	1099(3)	337(3)	19(1)
C(722)	8148(4)	810(3)	-306(4)	22(1)
C(723)	8687(4)	860(3)	-788(4)	28(2)
C(724)	9269(4)	1193(3)	-631(5)	35(2)
C(725)	9313(4)	1484(3)	15(4)	35(2)
C(726)	8783(4)	1438(3)	486(4)	31(2)
P(7B)	7958(1)	902(1)	1090(1)	21(1)
O(71B)	8144(3)	938(2)	1937(3)	23(1)
O(72B)	7763(3)	1370(2)	668(3)	31(1)
C(731)	8738(4)	616(2)	722(4)	24(1)
C(732)	8742(5)	590(3)	-54(4)	33(2)
C(733)	9313(5)	351(4)	-346(5)	42(2)
C(734)	9908(5)	132(3)	128(5)	35(2)
C(735)	9921(5)	155(3)	899(5)	35(2)
C(736)	9343(6)	395(4)	1182(5)	31(2)
C(741)	7188(6)	469(3)	834(5)	19(2)
C(742)	6607(7)	564(5)	245(8)	27(2)
C(743)	6036(11)	212(5)	-8(10)	37(3)
C(744)	6092(12)	-241(6)	342(11)	35(4)
C(745)	6660(14)	-332(9)	930(11)	30(4)
C(746)	7205(5)	11(4)	1186(6)	23(2)
O(1)	6614(1)	1912(1)	5282(1)	15(1)
C(2A)	7255(4)	2621(2)	746(3)	64(2)
O(2A)	6914(3)	2132(4)	1066(4)	39(2)
C(2B)	7255(4)	2621(2)	746(3)	64(2)
O(2B)	6910(4)	2426(4)	1191(4)	31(2)
C(5)	5242(13)	53(6)	5129(12)	53(6)
O(5)	5905(6)	185(3)	5591(6)	27(2)
C(3)	9332(5)	299(3)	1550(5)	32(2)
O(3)	9085(3)	414(2)	2258(3)	33(1)
C(4)	9641(6)	1522(4)	-1008(7)	55(3)
O(4)	9451(4)	2003(2)	-865(4)	45(2)
O(6)	8964(5)	1984(3)	504(6)	64(2)

C.2. Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **1**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	14(1)	14(1)	13(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Pb(2)	15(1)	19(1)	19(1)	-5(1)	1(1)	1(1)
Pb(3)	20(1)	21(1)	14(1)	1(1)	3(1)	4(1)
Pb(4)	18(1)	43(1)	13(1)	-6(1)	4(1)	-4(1)
C(111)	19(2)	17(2)	20(2)	-3(1)	5(1)	-2(1)
C(112)	24(2)	22(2)	26(2)	1(1)	7(1)	2(1)
C(113)	29(2)	28(2)	26(2)	5(2)	10(2)	1(2)
C(114)	25(2)	28(2)	30(2)	1(2)	16(2)	-3(1)
C(115)	26(2)	22(2)	39(2)	0(2)	16(2)	4(1)
C(116)	29(2)	22(2)	29(2)	4(1)	14(2)	5(1)
C(121)	32(2)	18(2)	23(2)	-4(1)	14(2)	-3(1)
C(122)	46(2)	23(2)	29(2)	-3(2)	17(2)	-1(2)
C(123)	82(4)	24(2)	35(2)	0(2)	30(2)	-10(2)
C(124)	68(3)	35(2)	46(3)	-15(2)	37(3)	-28(2)
C(125)	39(2)	42(3)	49(3)	-12(2)	20(2)	-17(2)

C(126)	32(2)	33(2)	32(2)	-7(2)	14(2)	-7(2)
C(211)	10(1)	31(2)	22(2)	-5(1)	4(1)	-1(1)
C(212)	32(2)	29(2)	24(2)	-1(1)	7(2)	1(2)
C(213)	30(2)	30(2)	29(2)	-8(2)	12(2)	4(2)
C(214)	20(2)	38(2)	23(2)	-3(2)	7(1)	0(2)
C(215)	21(2)	28(2)	30(2)	-1(1)	4(2)	-3(1)
C(216)	19(2)	24(2)	28(2)	-7(1)	5(1)	-2(1)
C(221)	14(2)	38(2)	18(2)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(222)	28(2)	37(2)	29(2)	5(2)	-4(2)	-6(2)
C(223)	33(2)	43(2)	29(2)	1(2)	-7(2)	-12(2)
C(224)	24(2)	55(3)	24(2)	0(2)	-3(2)	-1(2)
C(225)	35(2)	47(3)	57(3)	-10(2)	-15(2)	12(2)
C(226)	29(2)	39(2)	51(3)	-15(2)	-11(2)	6(2)
C(311)	24(2)	20(2)	15(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(312)	27(2)	25(2)	29(2)	-2(1)	2(2)	-2(1)
C(313)	28(2)	36(2)	36(2)	-8(2)	4(2)	4(2)
C(314)	43(2)	26(2)	34(2)	-7(2)	-4(2)	12(2)
C(315)	51(3)	19(2)	30(2)	3(2)	2(2)	2(2)
C(316)	34(2)	24(2)	26(2)	4(1)	6(2)	0(2)
C(321)	22(2)	22(2)	18(2)	6(1)	1(1)	4(1)
C(322)	31(2)	25(2)	24(2)	-1(1)	7(2)	-3(2)
C(323)	48(2)	28(2)	23(2)	-3(2)	7(2)	2(2)
C(324)	43(2)	43(2)	23(2)	11(2)	10(2)	19(2)
C(325)	23(2)	70(3)	27(2)	12(2)	10(2)	8(2)
C(326)	24(2)	47(2)	20(2)	6(2)	0(2)	-1(2)
C(411)	18(2)	22(2)	19(2)	5(1)	-2(1)	-2(1)
C(412)	26(2)	22(2)	31(2)	5(1)	5(2)	2(1)
C(413)	32(2)	23(2)	48(2)	2(2)	-2(2)	5(2)
C(414)	40(2)	23(2)	49(3)	12(2)	-16(2)	-2(2)
C(415)	44(2)	32(2)	27(2)	14(2)	-10(2)	-12(2)
C(416)	26(2)	31(2)	22(2)	7(1)	-1(1)	-9(2)
C(421)	15(1)	25(2)	15(1)	7(1)	3(1)	1(1)
C(422)	21(2)	29(2)	27(2)	0(1)	4(1)	5(1)
C(423)	26(2)	32(2)	32(2)	-8(2)	-1(2)	0(2)
C(424)	20(2)	41(2)	30(2)	1(2)	0(2)	1(2)
C(425)	18(2)	39(2)	28(2)	0(2)	3(1)	9(2)
C(426)	22(2)	30(2)	21(2)	0(1)	6(1)	3(1)
C(511)	16(2)	23(2)	23(2)	-7(1)	7(1)	2(1)
C(512)	34(2)	32(2)	25(2)	-8(2)	6(2)	-13(2)
C(513)	44(3)	43(3)	36(2)	-12(2)	1(2)	-21(2)
C(514)	28(2)	31(2)	51(3)	-7(2)	5(2)	-12(2)
C(515)	23(2)	28(2)	42(2)	6(2)	5(2)	0(2)
C(516)	23(2)	23(2)	32(2)	-4(1)	1(2)	2(1)
C(521)	16(2)	22(2)	23(2)	-4(1)	4(1)	3(1)
C(522)	19(2)	37(2)	23(2)	-12(2)	4(1)	6(1)
C(523)	22(2)	57(3)	32(2)	-19(2)	-4(2)	6(2)
C(524)	17(2)	71(3)	56(3)	-26(3)	-10(2)	16(2)
C(525)	27(2)	58(3)	73(4)	-34(3)	-5(2)	20(2)
C(526)	22(2)	45(3)	53(3)	-25(2)	-3(2)	10(2)
C(611)	20(2)	39(2)	13(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
C(612)	26(2)	49(3)	23(2)	9(2)	2(2)	-8(2)
C(613)	36(2)	45(3)	33(2)	16(2)	1(2)	-13(2)
C(614)	34(2)	40(2)	38(2)	13(2)	-7(2)	-5(2)
C(615)	20(2)	41(2)	50(3)	3(2)	-4(2)	-4(2)
C(616)	20(2)	33(2)	38(2)	5(2)	-2(2)	-5(2)
C(621)	19(2)	37(2)	18(2)	-8(1)	-3(1)	7(1)
C(622)	35(2)	35(2)	24(2)	-6(2)	0(2)	0(2)
C(623)	45(3)	34(2)	39(2)	-2(2)	-5(2)	-3(2)
C(624)	39(2)	32(2)	56(3)	-18(2)	-17(2)	13(2)
C(625)	35(2)	62(3)	41(2)	-31(2)	-8(2)	20(2)
C(626)	24(2)	66(3)	23(2)	-19(2)	-1(2)	13(2)
O(11)	37(2)	20(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	3(1)

O(12)	26(1)	21(1)	19(1)	-3(1)	7(1)	5(1)
O(21)	18(1)	31(1)	30(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
O(22)	14(1)	41(2)	23(1)	-7(1)	5(1)	2(1)
O(31)	27(1)	30(1)	18(1)	4(1)	-2(1)	-6(1)
O(32)	25(1)	23(1)	21(1)	5(1)	-2(1)	-3(1)
O(41)	18(1)	24(1)	21(1)	9(1)	4(1)	-1(1)
O(42)	28(1)	28(1)	22(1)	-3(1)	5(1)	4(1)
O(51)	17(1)	28(1)	26(1)	-13(1)	6(1)	2(1)
O(52)	19(1)	28(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
O(61)	26(1)	35(2)	12(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
O(62)	16(1)	69(2)	24(1)	-2(1)	4(1)	-4(1)
P(1)	26(1)	16(1)	19(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
P(2)	13(1)	33(1)	21(1)	-4(1)	5(1)	-1(1)
P(3)	21(1)	20(1)	15(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
P(4)	16(1)	20(1)	15(1)	3(1)	4(1)	2(1)
P(5)	14(1)	21(1)	20(1)	-7(1)	3(1)	1(1)
P(6)	16(1)	42(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
P(7A)	17(1)	20(1)	13(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
O(71A)	23(3)	19(3)	17(3)	-2(2)	-1(2)	-1(2)
O(72A)	28(3)	25(3)	24(2)	3(2)	8(2)	10(2)
C(711)	15(5)	21(4)	19(4)	-8(3)	7(3)	1(3)
C(712)	13(4)	15(5)	30(5)	-13(3)	4(3)	-4(3)
C(713)	21(6)	27(5)	35(9)	-8(6)	3(6)	3(4)
C(714)	31(6)	40(9)	33(8)	-22(6)	18(6)	-9(6)
C(715)	22(4)	42(9)	34(7)	-7(7)	-2(4)	-5(7)
C(716)	27(6)	32(7)	21(4)	-3(4)	-2(4)	-9(4)
C(721)	15(3)	27(3)	14(3)	0(2)	4(2)	4(2)
C(722)	27(4)	22(3)	20(3)	-2(2)	9(3)	2(3)
C(723)	32(4)	33(4)	20(3)	6(3)	10(3)	9(3)
C(724)	19(4)	61(6)	28(4)	10(4)	11(3)	1(4)
C(725)	22(4)	57(6)	26(4)	8(4)	4(3)	-13(4)
C(726)	24(4)	49(5)	20(3)	-2(3)	2(3)	-7(3)
P(7B)	29(1)	18(1)	18(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
O(71B)	34(3)	22(3)	15(2)	-5(2)	9(2)	-3(2)
O(72B)	45(3)	21(3)	29(3)	6(2)	13(3)	3(2)
C(731)	30(4)	16(3)	28(3)	-7(3)	7(3)	-6(3)
C(732)	37(4)	43(5)	20(3)	-5(3)	6(3)	15(4)
C(733)	41(5)	56(6)	32(4)	-9(4)	14(4)	6(4)
C(734)	28(4)	36(5)	45(5)	-10(4)	18(4)	-2(3)
C(735)	26(4)	36(5)	41(5)	-11(4)	2(4)	4(3)
C(736)	34(5)	35(5)	23(4)	-1(4)	-2(4)	-3(4)
C(741)	15(4)	24(4)	21(4)	-2(3)	13(3)	7(3)
C(742)	33(7)	27(6)	24(5)	-8(4)	12(5)	-2(4)
C(743)	37(6)	37(8)	37(5)	2(7)	5(5)	11(7)
C(744)	31(8)	32(9)	44(9)	-9(6)	13(7)	-18(7)
C(745)	37(10)	15(5)	38(10)	-10(6)	9(7)	-4(6)
C(746)	28(5)	10(3)	33(5)	-10(3)	11(4)	7(3)
O(1)	13(1)	20(1)	14(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(2A)	70(4)	64(4)	51(3)	-14(3)	-8(3)	30(3)
O(2A)	36(3)	49(6)	33(3)	5(3)	10(2)	10(3)
C(2B)	70(4)	64(4)	51(3)	-14(3)	-8(3)	30(3)
O(2B)	35(4)	29(5)	33(4)	-12(3)	18(3)	0(3)
C(5)	87(19)	12(8)	52(12)	6(7)	-18(11)	-1(9)
O(5)	47(7)	6(4)	32(6)	-2(4)	14(5)	0(4)
C(3)	19(4)	29(5)	46(6)	-11(4)	-2(4)	-5(3)
O(3)	27(3)	30(3)	41(3)	-3(2)	2(3)	3(2)
C(4)	37(5)	50(6)	74(7)	4(5)	-1(5)	7(4)
O(4)	36(3)	45(4)	55(4)	3(3)	7(3)	-10(3)
O(6)	61(5)	36(4)	97(7)	-4(4)	23(5)	-4(4)

C.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	Ueq
C(111)	5863(4)	3524(4)	2538(2)	26(1)
C(112)	5544(7)	3703(6)	2076(3)	56(2)
C(113)	5285(9)	3033(8)	1827(3)	78(3)
C(114)	5352(7)	2179(6)	2033(4)	61(3)
C(115)	5644(6)	2002(5)	2497(4)	54(2)
C(116)	5904(5)	2674(4)	2740(3)	40(2)
C(121)	5812(5)	4248(4)	3539(3)	34(2)
C(122)	4788(5)	4404(5)	3751(3)	47(2)
C(123)	4467(7)	4354(5)	4294(4)	61(3)
C(124)	5129(8)	4151(7)	4610(4)	70(3)
C(125)	6137(8)	3985(8)	4398(4)	74(3)
C(126)	6475(6)	4049(6)	3863(3)	48(2)
C(211)	6598(4)	5011(4)	715(2)	21(1)
C(212)	7393(5)	4348(5)	733(3)	37(2)
C(213)	7341(6)	3493(5)	595(3)	43(2)
C(214)	6499(5)	3301(4)	441(3)	34(2)
C(215)	5705(5)	3954(4)	417(2)	26(1)
C(216)	5760(4)	4798(4)	550(2)	25(1)
C(221)	6067(5)	6866(4)	515(3)	29(1)
C(222)	6611(6)	7037(5)	15(3)	40(2)
C(223)	6186(7)	7666(5)	-313(4)	55(2)
C(224)	5251(7)	8105(5)	-145(4)	55(2)
C(225)	4704(7)	7941(5)	343(4)	54(2)
C(226)	5112(6)	7307(5)	677(3)	42(2)
C(311)	10024(5)	3170(4)	1403(3)	34(1)
C(312)	9097(7)	2883(5)	1409(3)	46(2)
C(313)	9077(8)	2053(5)	1228(3)	56(2)
C(314)	9981(8)	1531(5)	1052(3)	52(2)
C(315)	10861(7)	1800(5)	1055(3)	50(2)
C(316)	10888(6)	2618(5)	1239(3)	40(2)
C(321)	11299(5)	4465(5)	1526(3)	37(2)
C(322)	11766(5)	4499(6)	1934(3)	48(2)
C(323)	12782(6)	4669(7)	1850(4)	65(3)
C(324)	13293(7)	4801(8)	1355(4)	73(3)
C(325)	12833(6)	4800(6)	958(4)	56(2)
C(326)	11833(5)	4637(4)	1038(3)	39(2)
C(411)	7662(4)	6923(4)	3919(2)	21(1)
C(412)	7273(4)	6747(4)	4439(2)	23(1)
C(413)	7897(5)	6525(4)	4784(2)	29(1)
C(414)	8943(5)	6464(4)	4612(2)	30(1)
C(415)	9336(5)	6626(4)	4094(2)	29(1)
C(416)	8711(4)	6860(4)	3752(2)	24(1)
C(421)	5606(4)	7413(4)	3805(2)	24(1)
C(422)	5017(5)	6739(4)	3894(3)	34(1)
C(423)	4059(5)	6854(5)	4199(3)	45(2)
C(424)	3682(5)	7639(6)	4421(3)	52(2)
C(425)	4266(6)	8309(7)	4349(5)	85(4)
C(426)	5221(6)	8201(6)	4032(5)	69(3)
C(511)	10782(5)	7437(4)	1607(2)	27(1)
C(512)	11562(6)	6943(5)	1279(3)	43(2)
C(513)	11819(8)	7195(6)	757(3)	65(3)
C(514)	11300(8)	7915(6)	564(3)	65(3)
C(515)	10527(6)	8420(5)	891(3)	43(2)

C(516)	10272(5)	8180(4)	1409(3)	32(1)
C(521)	11409(5)	6645(4)	2552(2)	25(2)
C(522)	11384(3)	5934(3)	2905(2)	30(2)
C(523)	12193(4)	5679(4)	3144(2)	42(2)
C(524)	13028(4)	6135(5)	3031(3)	64(3)
C(525)	13053(5)	6846(5)	2679(4)	70(4)
C(526)	12244(6)	7101(4)	2439(3)	44(3)
C(531)	11530(30)	6640(20)	2440(19)	24(7)
C(532)	12110(40)	7238(18)	2560(20)	35(7)
C(533)	12980(40)	6950(30)	2740(20)	56(8)
C(534)	13280(30)	6050(30)	2800(20)	60(9)
C(535)	12700(30)	5450(20)	2681(19)	55(8)
C(536)	11830(30)	5740(20)	2500(16)	36(7)
C(611)	6024(4)	8912(3)	2070(2)	23(1)
C(612)	5618(5)	9362(5)	2520(3)	36(2)
C(613)	4584(5)	9514(6)	2691(3)	52(2)
C(614)	3944(5)	9193(5)	2418(3)	46(2)
C(615)	4341(5)	8756(5)	1979(3)	40(2)
C(616)	5369(5)	8609(4)	1797(3)	32(1)
C(621)	7723(14)	9072(9)	1196(4)	24(3)
C(622)	7930(14)	9935(9)	1103(4)	36(3)
C(623)	8162(16)	10272(8)	598(5)	47(4)
C(624)	8187(16)	9747(9)	185(4)	47(4)
C(625)	7979(14)	8885(8)	278(4)	40(4)
C(626)	7747(13)	8547(7)	784(5)	28(3)
C(631)	7510(30)	9120(20)	1188(11)	26(6)
C(632)	7510(30)	8665(18)	748(14)	36(6)
C(633)	7610(30)	9110(20)	268(11)	53(7)
C(634)	7700(40)	10000(20)	228(9)	59(7)
C(635)	7690(30)	10449(19)	668(12)	51(7)
C(636)	7600(30)	10010(20)	1148(10)	42(7)
C(711)	11558(4)	10456(4)	1996(2)	22(1)
C(712)	12268(5)	11036(4)	1953(3)	33(1)
C(713)	13115(5)	10954(5)	1553(3)	42(2)
C(714)	13249(5)	10308(5)	1199(3)	44(2)
C(715)	12541(6)	9737(5)	1239(3)	38(2)
C(716)	11700(5)	9806(4)	1638(2)	29(1)
C(721)	10901(5)	10098(5)	3075(3)	32(1)
C(722)	11145(7)	10666(6)	3407(3)	59(2)
C(723)	11582(10)	10327(9)	3816(4)	94(4)
C(725)	11543(7)	8870(7)	3569(4)	70(3)
C(726)	11097(5)	9192(5)	3155(3)	43(2)
C(811)	7841(19)	10374(19)	3999(10)	19(4)
C(812)	7575(19)	9550(20)	4181(14)	18(5)
C(813)	8140(20)	9029(15)	4492(12)	27(5)
C(814)	8960(20)	9326(17)	4621(12)	39(5)
C(815)	9230(30)	10150(20)	4440(15)	50(6)
C(816)	8670(20)	10672(16)	4129(12)	38(5)
C(841)	7841(13)	10272(12)	4026(7)	25(3)
C(842)	7746(15)	9391(13)	4149(8)	17(3)
C(843)	8227(14)	8949(9)	4521(8)	26(3)
C(844)	8804(13)	9388(10)	4769(9)	36(4)
C(845)	8899(18)	10268(10)	4647(11)	45(4)
C(846)	8417(16)	10711(8)	4275(9)	41(4)
C(821)	5905(5)	11129(5)	3884(3)	26(3)
C(822)	5225(7)	10562(6)	3834(5)	43(3)
C(823)	4235(7)	10701(8)	4107(6)	72(4)
C(824)	3925(6)	11406(7)	4430(4)	80(5)
C(825)	4605(8)	11973(6)	4481(4)	71(4)
C(826)	5595(7)	11835(6)	4208(4)	42(3)
C(831)	5860(12)	11127(13)	3880(7)	30(6)
C(832)	5116(15)	10893(18)	3649(8)	47(6)

C(833)	4112(14)	11034(19)	3901(10)	50(6)
C(834)	3852(13)	11409(15)	4384(8)	52(6)
C(835)	4597(18)	11640(20)	4614(7)	55(6)
C(836)	5601(16)	11502(19)	4362(8)	51(6)
C(911)	11046(5)	13283(4)	3501(3)	30(1)
C(912)	11629(6)	13368(8)	3852(3)	63(3)
C(913)	12679(7)	13203(9)	3714(4)	79(4)
C(914)	13134(7)	12934(7)	3249(4)	68(3)
C(915)	12587(6)	12835(7)	2883(5)	73(3)
C(916)	11536(6)	12998(6)	3014(4)	56(2)
C(921)	9272(4)	13455(4)	4332(2)	25(1)
C(922)	8793(5)	14186(4)	4606(3)	32(1)
C(923)	8439(5)	14123(5)	5138(3)	39(2)
C(924)	8555(5)	13323(5)	5402(3)	39(2)
C(925)	9044(5)	12584(5)	5135(3)	37(2)
C(926)	9394(5)	12650(4)	4606(3)	31(1)
O(1)	7776(3)	5810(2)	2033(2)	18(1)
O(11)	7424(3)	4217(3)	2750(2)	25(1)
O(12)	5798(3)	5237(3)	2658(2)	39(1)
O(21)	6018(3)	6163(3)	1478(2)	34(1)
O(22)	7743(3)	6213(3)	861(2)	25(1)
O(31)	9584(3)	4182(3)	2219(2)	27(1)
O(32)	9432(3)	4897(3)	1322(2)	30(1)
O(41)	7010(3)	6509(3)	3087(2)	30(1)
O(42)	7140(3)	8127(3)	3201(2)	38(1)
O(51)	9779(3)	6258(3)	2207(2)	28(1)
O(52)	9735(3)	7771(3)	2572(2)	30(1)
O(61)	7555(3)	7640(2)	1831(2)	23(1)
O(62)	7926(3)	9088(2)	2163(1)	21(1)
O(71)	9709(3)	9996(3)	2381(2)	26(1)
O(72)	10094(3)	11513(3)	2588(2)	27(1)
O(81)	7214(3)	10311(3)	3111(2)	25(1)
O(82)	7628(3)	11758(3)	3402(2)	26(1)
O(91)	9262(3)	12837(3)	3415(2)	38(1)
O(92)	9433(5)	14484(3)	3466(2)	47(1)
P(1)	6275(1)	4372(1)	2846(1)	23(1)
P(2)	6642(1)	6080(1)	940(1)	23(1)
P(3)	10005(1)	4239(1)	1642(1)	25(1)
P(4)	6885(1)	7260(1)	3448(1)	23(1)
P(5)	10333(1)	7029(1)	2258(1)	21(1)
P(6)	7361(1)	8627(1)	1851(1)	19(1)
P(7)	10444(1)	10551(1)	2510(1)	21(1)
P(8)	7191(1)	10909(1)	3543(1)	22(1)
P(9)	9689(1)	13548(1)	3638(1)	26(1)
Pb(1)	8606(1)	5262(1)	2790(1)	17(1)
Pb(2)	6237(1)	6609(1)	2309(1)	18(1)
Pb(3)	8924(1)	6417(1)	1375(1)	22(1)
Pb(4)	8520(1)	8980(1)	2905(1)	18(1)
Pb(5)	8627(1)	12494(1)	2721(1)	22(1)
C(724)	11764(8)	9449(10)	3897(4)	88(4)
C(2)	9818(8)	6401(9)	9953(4)	40(3)
O(2)	10102(8)	6061(7)	10372(4)	59(3)
O(3)	9190(9)	5629(8)	9983(4)	31(3)
O(4)	8065(3)	1206(3)	2200(2)	30(1)

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(111)	17(3)	28(3)	31(3)	3(2)	0(2)	-6(2)
C(112)	78(6)	64(5)	31(4)	11(4)	-9(4)	-36(5)
C(113)	101(9)	114(10)	30(4)	1(5)	-16(5)	-48(7)
C(114)	45(5)	63(6)	75(7)	-37(5)	2(5)	-15(4)
C(115)	31(4)	31(4)	106(8)	-17(4)	-22(4)	-4(3)
C(116)	30(3)	23(3)	73(5)	1(3)	-21(3)	-9(3)
C(121)	21(3)	22(3)	54(4)	-2(3)	7(3)	-11(2)
C(122)	26(3)	32(4)	71(6)	7(4)	10(3)	-4(3)
C(123)	41(5)	40(4)	82(7)	0(4)	32(5)	-13(4)
C(124)	70(7)	87(7)	48(5)	-24(5)	21(5)	-38(6)
C(125)	61(6)	129(10)	39(5)	-3(5)	-1(4)	-49(6)
C(126)	37(4)	74(6)	36(4)	-8(4)	2(3)	-23(4)
C(211)	21(3)	29(3)	12(2)	-1(2)	0(2)	-6(2)
C(212)	28(3)	37(4)	50(4)	-8(3)	-16(3)	-3(3)
C(213)	37(4)	34(4)	59(5)	-10(3)	-16(4)	8(3)
C(214)	44(4)	26(3)	31(3)	-12(3)	2(3)	-13(3)
C(215)	26(3)	26(3)	29(3)	-2(2)	-6(2)	-11(2)
C(216)	22(3)	28(3)	25(3)	5(2)	-5(2)	-7(2)
C(221)	28(3)	26(3)	39(4)	-8(3)	-16(3)	-5(2)
C(222)	44(4)	31(3)	52(4)	14(3)	-22(4)	-12(3)
C(223)	58(5)	49(5)	68(6)	30(4)	-32(5)	-28(4)
C(224)	64(6)	31(4)	81(7)	5(4)	-44(5)	-5(4)
C(225)	50(5)	32(4)	92(7)	-21(4)	-41(5)	8(3)
C(226)	41(4)	40(4)	52(5)	-20(3)	-22(4)	4(3)
C(311)	39(4)	30(3)	32(3)	-3(3)	-9(3)	0(3)
C(312)	56(5)	30(3)	56(5)	0(3)	-25(4)	-2(3)
C(313)	92(7)	35(4)	53(5)	15(4)	-33(5)	-28(4)
C(314)	95(7)	22(3)	39(4)	-3(3)	-16(4)	-1(4)
C(315)	76(6)	30(4)	38(4)	3(3)	-10(4)	6(4)
C(316)	53(4)	33(3)	28(3)	1(3)	-6(3)	8(3)
C(321)	26(3)	45(4)	38(4)	-13(3)	2(3)	-9(3)
C(322)	25(3)	70(6)	48(5)	-9(4)	-1(3)	-3(3)
C(323)	32(4)	98(8)	64(6)	-22(6)	0(4)	-10(5)
C(324)	30(4)	106(9)	79(7)	-44(6)	12(4)	-15(5)
C(325)	41(4)	49(5)	68(6)	-25(4)	22(4)	-13(4)
C(326)	32(3)	33(3)	49(4)	-11(3)	7(3)	-11(3)
C(411)	24(3)	21(3)	19(3)	-1(2)	-4(2)	-6(2)
C(412)	20(3)	28(3)	20(3)	1(2)	-2(2)	-4(2)
C(413)	33(3)	35(3)	19(3)	5(2)	-4(2)	-15(3)
C(414)	30(3)	38(3)	24(3)	4(3)	-9(2)	-10(3)
C(415)	22(3)	40(3)	26(3)	1(3)	-5(2)	-8(3)
C(416)	25(3)	29(3)	16(3)	-2(2)	0(2)	-5(2)
C(421)	21(3)	27(3)	25(3)	-1(2)	-4(2)	-7(2)
C(422)	26(3)	32(3)	43(4)	-2(3)	-2(3)	-11(3)
C(423)	27(3)	49(4)	56(5)	4(4)	2(3)	-12(3)
C(424)	18(3)	84(6)	50(5)	-26(4)	6(3)	-8(4)
C(425)	27(4)	78(7)	149(11)	-76(7)	7(5)	-8(4)
C(426)	22(3)	44(5)	137(10)	-45(5)	7(5)	-10(3)
C(511)	29(3)	26(3)	27(3)	-4(2)	-1(2)	-14(2)
C(512)	55(5)	34(4)	33(4)	-5(3)	11(3)	-9(3)
C(513)	85(7)	44(5)	48(5)	-7(4)	32(5)	-13(5)
C(514)	109(8)	48(5)	30(4)	-2(4)	17(5)	-28(5)
C(515)	60(5)	32(4)	38(4)	7(3)	-4(4)	-22(3)
C(516)	36(3)	32(3)	32(3)	3(3)	-5(3)	-18(3)

C(521)	18(3)	21(3)	35(5)	-4(3)	-5(3)	0(3)
C(522)	25(3)	28(3)	39(4)	-2(3)	-7(3)	-7(3)
C(523)	30(4)	31(4)	65(6)	9(4)	-17(4)	2(3)
C(524)	39(5)	47(5)	119(10)	23(6)	-49(6)	-7(4)
C(525)	34(5)	54(6)	133(10)	30(6)	-42(6)	-20(5)
C(526)	27(4)	21(4)	85(8)	12(4)	-16(5)	-6(3)
C(531)	25(14)	21(12)	32(15)	-2(12)	-17(12)	-3(11)
C(532)	21(14)	24(12)	67(17)	-10(14)	-26(13)	-1(11)
C(533)	28(14)	45(12)	106(18)	18(16)	-44(14)	-9(13)
C(534)	35(16)	51(14)	100(20)	29(17)	-36(15)	-3(12)
C(535)	57(17)	34(13)	78(19)	11(16)	-33(15)	8(12)
C(536)	49(15)	23(11)	43(17)	-5(14)	-22(14)	-4(12)
C(611)	26(3)	17(2)	27(3)	7(2)	-10(2)	-4(2)
C(612)	26(3)	37(4)	46(4)	-5(3)	-12(3)	-4(3)
C(613)	26(4)	72(6)	54(5)	-14(4)	-5(3)	8(4)
C(614)	24(3)	50(4)	65(5)	9(4)	-15(3)	-3(3)
C(615)	30(3)	37(4)	61(5)	13(3)	-28(3)	-6(3)
C(616)	33(3)	25(3)	42(4)	5(3)	-18(3)	-6(3)
C(621)	38(8)	25(4)	13(4)	6(3)	-12(4)	-11(5)
C(622)	64(10)	28(5)	24(4)	6(4)	-13(5)	-28(6)
C(623)	88(12)	34(6)	27(5)	13(4)	-18(7)	-35(7)
C(624)	88(11)	45(7)	17(4)	10(4)	-17(6)	-30(7)
C(625)	68(10)	44(6)	16(4)	5(4)	-18(5)	-26(6)
C(626)	46(8)	25(5)	16(4)	2(3)	-10(4)	-15(5)
C(631)	26(12)	26(9)	33(9)	14(7)	-14(8)	-20(9)
C(632)	46(15)	33(10)	35(10)	9(7)	-12(11)	-19(11)
C(633)	75(17)	57(12)	34(9)	14(9)	-22(12)	-27(13)
C(634)	93(19)	54(12)	29(9)	22(9)	-11(14)	-20(14)
C(635)	84(17)	37(10)	35(10)	24(8)	-14(13)	-23(12)
C(636)	70(17)	33(9)	30(9)	14(8)	-18(11)	-28(12)
C(711)	19(3)	22(3)	25(3)	2(2)	-5(2)	0(2)
C(712)	29(3)	34(3)	36(4)	7(3)	-7(3)	-13(3)
C(713)	24(3)	55(5)	49(4)	17(4)	-4(3)	-20(3)
C(714)	27(3)	60(5)	36(4)	11(4)	7(3)	5(3)
C(715)	42(4)	35(4)	30(3)	-6(3)	1(3)	11(3)
C(716)	28(3)	25(3)	31(3)	0(2)	-5(3)	1(2)
C(721)	23(3)	42(4)	29(3)	9(3)	-4(2)	-7(3)
C(722)	79(6)	63(6)	48(5)	17(4)	-35(5)	-28(5)
C(723)	122(11)	118(11)	64(7)	32(7)	-62(7)	-41(9)
C(725)	49(5)	85(7)	76(7)	56(6)	-25(5)	-17(5)
C(726)	31(3)	44(4)	53(5)	27(3)	-13(3)	-11(3)
C(811)	25(9)	10(7)	23(10)	-4(7)	-4(7)	1(7)
C(812)	17(8)	13(10)	21(8)	-4(7)	1(7)	4(7)
C(813)	33(10)	18(8)	28(11)	-2(8)	-2(8)	2(7)
C(814)	46(10)	41(9)	34(12)	8(8)	-20(9)	-1(8)
C(815)	48(13)	48(11)	65(15)	10(11)	-33(10)	-19(10)
C(816)	54(12)	35(8)	36(11)	3(7)	-26(9)	-22(8)
C(841)	29(7)	19(6)	29(7)	3(5)	-9(6)	-6(5)
C(842)	21(6)	10(6)	19(5)	-5(4)	-2(5)	0(5)
C(843)	32(7)	21(6)	24(7)	8(5)	-5(6)	-4(5)
C(844)	36(7)	32(5)	44(10)	9(6)	-20(6)	-6(5)
C(845)	51(10)	33(6)	63(11)	4(7)	-37(8)	-12(6)
C(846)	47(9)	25(5)	63(11)	9(6)	-33(8)	-14(5)
C(821)	24(5)	22(6)	29(6)	-7(5)	-1(5)	3(5)
C(822)	34(5)	40(6)	54(7)	-3(5)	0(5)	-12(5)
C(823)	34(6)	80(9)	90(11)	13(7)	14(6)	-18(6)
C(824)	48(7)	71(9)	89(10)	22(7)	40(8)	9(6)
C(825)	72(7)	39(7)	68(8)	2(6)	47(7)	14(6)
C(826)	56(6)	27(5)	34(6)	-10(4)	13(5)	2(5)
C(831)	33(10)	21(13)	27(11)	26(9)	6(9)	-7(10)
C(832)	29(9)	56(14)	52(12)	1(11)	2(8)	0(10)
C(833)	31(8)	57(14)	52(12)	5(10)	8(9)	-6(10)

C(834)	38(10)	49(14)	57(12)	4(11)	5(10)	13(11)
C(835)	50(10)	55(14)	48(12)	-7(11)	9(9)	8(12)
C(836)	45(9)	56(14)	44(11)	1(11)	6(9)	-4(12)
C(911)	28(3)	31(3)	34(3)	6(3)	-11(3)	-13(3)
C(912)	31(4)	123(9)	39(4)	-9(5)	-5(3)	-20(5)
C(913)	31(4)	151(11)	59(6)	-11(7)	-17(4)	-14(6)
C(914)	34(4)	92(8)	78(7)	-9(6)	-5(5)	-16(5)
C(915)	32(4)	76(7)	110(9)	-52(6)	9(5)	-17(4)
C(916)	33(4)	64(5)	73(6)	-31(5)	0(4)	-17(4)
C(921)	21(3)	27(3)	28(3)	-1(2)	-11(2)	-2(2)
C(922)	29(3)	34(3)	33(3)	-4(3)	-13(3)	9(3)
C(923)	28(3)	51(4)	33(4)	-5(3)	-4(3)	5(3)
C(924)	21(3)	67(5)	29(3)	5(3)	-4(3)	-9(3)
C(925)	32(3)	38(4)	42(4)	14(3)	-8(3)	-13(3)
C(926)	29(3)	30(3)	36(3)	0(3)	-10(3)	-6(3)
O(1)	16(2)	17(2)	21(2)	2(1)	-4(2)	-5(1)
O(11)	13(2)	25(2)	35(2)	5(2)	-4(2)	-5(2)
O(12)	18(2)	20(2)	76(4)	22(2)	-7(2)	-7(2)
O(21)	25(2)	53(3)	26(2)	-18(2)	-2(2)	-8(2)
O(22)	24(2)	30(2)	24(2)	-3(2)	-8(2)	-6(2)
O(31)	18(2)	31(2)	30(2)	0(2)	-1(2)	0(2)
O(32)	34(2)	30(2)	27(2)	-6(2)	-8(2)	-4(2)
O(41)	28(2)	40(3)	19(2)	-2(2)	-4(2)	0(2)
O(42)	25(2)	45(3)	46(3)	23(2)	-9(2)	-16(2)
O(51)	24(2)	35(2)	26(2)	0(2)	-2(2)	-14(2)
O(52)	31(2)	31(2)	24(2)	-7(2)	-6(2)	9(2)
O(61)	30(2)	13(2)	24(2)	2(1)	-2(2)	-7(2)
O(62)	25(2)	19(2)	18(2)	-1(1)	-3(2)	-5(2)
O(71)	21(2)	22(2)	33(2)	5(2)	-4(2)	-7(2)
O(72)	20(2)	22(2)	37(2)	-6(2)	-6(2)	1(2)
O(81)	25(2)	25(2)	26(2)	-9(2)	-2(2)	-4(2)
O(82)	29(2)	20(2)	28(2)	-2(2)	-6(2)	-4(2)
O(91)	28(2)	56(3)	36(3)	-19(2)	-8(2)	-12(2)
O(92)	75(4)	35(3)	30(3)	-1(2)	-23(3)	15(3)
P(1)	12(1)	18(1)	37(1)	9(1)	-2(1)	-4(1)
P(2)	21(1)	29(1)	21(1)	-7(1)	-6(1)	-4(1)
P(3)	20(1)	28(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	-2(1)
P(4)	19(1)	29(1)	19(1)	5(1)	-2(1)	-8(1)
P(5)	18(1)	23(1)	23(1)	-4(1)	-3(1)	-4(1)
P(6)	26(1)	15(1)	18(1)	2(1)	-6(1)	-6(1)
P(7)	18(1)	19(1)	26(1)	2(1)	-4(1)	-2(1)
P(8)	20(1)	21(1)	24(1)	-5(1)	-2(1)	-1(1)
P(9)	27(1)	26(1)	28(1)	-5(1)	-14(1)	2(1)
Pb(1)	15(1)	18(1)	19(1)	4(1)	-3(1)	-5(1)
Pb(2)	19(1)	16(1)	17(1)	3(1)	-3(1)	-2(1)
Pb(3)	23(1)	26(1)	21(1)	6(1)	-6(1)	-11(1)
Pb(4)	18(1)	19(1)	17(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
Pb(5)	20(1)	16(1)	30(1)	-2(1)	-8(1)	-1(1)
C(724)	68(7)	145(12)	60(6)	56(7)	-38(6)	-36(7)
C(2)	30(5)	83(9)	9(4)	9(5)	1(4)	-27(6)
O(2)	61(6)	59(6)	55(6)	8(5)	-6(5)	-16(5)
O(3)	34(7)	29(6)	24(6)	-3(5)	4(5)	0(5)
O(4)	28(2)	26(2)	38(3)	1(2)	-10(2)	-5(2)

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

	x	y	z	Ueq
C(111)	8034(4)	3950(4)	824(4)	26(2)
C(112)	7463(4)	4087(4)	600(4)	29(2)
C(113)	7215(5)	4471(4)	160(4)	35(2)
C(114)	7539(5)	4720(4)	-43(4)	41(3)
C(115)	8105(5)	4593(5)	181(4)	44(3)
C(116)	8363(4)	4202(5)	616(4)	35(2)
C(121)	8294(4)	2759(3)	1206(3)	21(2)
C(122)	7795(4)	2560(4)	753(4)	28(2)
C(123)	7702(4)	1983(4)	639(4)	34(2)
C(124)	8102(4)	1600(4)	978(4)	37(2)
C(125)	8600(4)	1777(4)	1434(4)	32(2)
C(126)	8695(4)	2360(4)	1547(3)	26(2)
C(211)	9781(4)	2765(4)	3897(3)	29(2)
C(212)	10189(5)	3194(4)	4072(4)	42(3)
C(213)	10444(5)	3376(5)	4616(4)	49(3)
C(214)	10321(5)	3127(5)	4990(4)	48(3)
C(215)	9921(4)	2691(5)	4821(4)	40(3)
C(216)	9644(4)	2513(4)	4270(4)	35(2)
C(221)	9287(4)	1833(3)	3117(4)	26(2)
C(222)	9666(4)	1509(4)	3026(4)	34(2)
C(223)	9626(5)	915(5)	2999(4)	44(3)
C(224)	9189(5)	651(4)	3065(5)	47(3)
C(225)	8816(6)	965(5)	3145(5)	49(3)
C(226)	8854(4)	1559(4)	3169(4)	32(2)
C(311)	9648(4)	4999(5)	3734(4)	33(3)
C(312)	10238(4)	5057(5)	4028(5)	49(4)
C(313)	10491(3)	5341(6)	4531(6)	61(5)
C(314)	10153(5)	5565(6)	4742(5)	63(5)
C(315)	9564(5)	5507(6)	4448(5)	60(5)
C(316)	9311(3)	5223(7)	3944(5)	42(4)
C(331)	9710(15)	5067(19)	3643(17)	42(9)
C(332)	10239(15)	5297(19)	3773(17)	50(9)
C(333)	10521(13)	5640(20)	4236(19)	54(9)
C(334)	10275(17)	5760(20)	4568(17)	58(9)
C(335)	9745(19)	5530(20)	4440(20)	53(8)
C(336)	9463(16)	5180(20)	3970(20)	50(9)
C(321)	9112(4)	5199(4)	2522(5)	36(2)
C(322)	9007(8)	5755(5)	2598(7)	77(5)
C(323)	8787(9)	6142(6)	2162(9)	93(6)
C(324)	8682(9)	5984(7)	1681(10)	99(7)
C(325)	8747(7)	5432(5)	1558(6)	62(4)
C(326)	8968(5)	5045(4)	1980(5)	48(3)
C(411)	8004(4)	1921(4)	3915(4)	34(2)
C(412)	8440(5)	1996(6)	4445(5)	50(3)
C(413)	8668(6)	1520(6)	4794(5)	65(4)
C(414)	8453(6)	987(6)	4603(6)	68(4)
C(415)	8028(7)	910(5)	4080(6)	66(4)
C(416)	7796(6)	1374(5)	3732(5)	48(3)
C(421)	6980(4)	2579(4)	3335(4)	32(2)
C(422)	6538(5)	2691(4)	2794(4)	40(2)
C(423)	5998(6)	2739(5)	2684(5)	56(3)
C(424)	5858(5)	2669(5)	3103(6)	50(3)
C(425)	6276(6)	2549(5)	3636(6)	55(3)
C(426)	6847(4)	2513(4)	3748(5)	37(2)

C(511)	6208(4)	3453(5)	643(4)	34(2)
C(512)	6368(4)	2995(5)	434(4)	41(3)
C(513)	6166(5)	2957(7)	-133(5)	56(4)
C(514)	5817(5)	3343(8)	-483(5)	67(5)
C(515)	5639(6)	3804(8)	-277(5)	71(5)
C(516)	5842(5)	3856(6)	280(4)	49(3)
C(521)	5940(4)	3675(4)	1530(4)	27(2)
C(522)	5421(4)	3385(5)	1240(4)	38(2)
C(523)	4998(4)	3469(6)	1387(4)	45(3)
C(524)	5089(5)	3817(4)	1821(4)	38(2)
C(525)	5606(4)	4095(4)	2114(5)	36(2)
C(526)	6030(4)	4027(4)	1968(4)	32(2)
C(611)	7022(4)	4743(4)	3419(4)	28(2)
C(612)	6659(4)	5202(4)	3341(4)	36(2)
C(613)	6232(4)	5158(4)	3495(4)	36(2)
C(614)	6167(5)	4653(5)	3717(5)	44(3)
C(615)	6517(5)	4186(5)	3787(4)	41(2)
C(616)	6952(5)	4234(4)	3645(5)	39(2)
C(621)	7818(4)	5521(4)	3346(4)	29(2)
C(622)	7812(4)	5848(4)	2923(4)	37(2)
C(623)	8026(5)	6400(4)	3013(5)	48(3)
C(624)	8260(4)	6629(4)	3541(4)	36(2)
C(625)	8251(5)	6310(5)	3964(4)	42(3)
C(626)	8041(4)	5758(4)	3873(4)	37(2)
O(1)	7862(2)	3604(2)	2639(2)	23(1)
O(11)	9015(3)	3626(3)	1701(3)	31(1)
O(12)	8078(3)	3560(2)	1754(2)	27(1)
O(21)	9706(3)	2767(3)	2888(3)	31(1)
O(22)	8797(3)	2868(3)	2983(3)	30(1)
O(31)	9750(3)	4263(3)	3031(3)	36(2)
O(32)	8772(3)	4395(3)	2980(3)	30(1)
O(41)	8027(3)	3058(3)	3754(3)	33(2)
O(42)	7670(3)	2386(3)	2911(3)	34(2)
O(51)	6863(2)	4096(3)	1522(2)	25(1)
O(52)	6842(3)	3021(3)	1680(3)	30(1)
O(61)	7333(3)	4665(3)	2623(3)	30(1)
O(62)	8059(3)	4404(3)	3624(3)	31(1)
P(1)	8394(1)	3493(1)	1421(1)	23(1)
P(2)	9379(1)	2596(1)	3169(1)	25(1)
P(3)	9330(1)	4660(1)	3056(1)	31(1)
P(4)	7701(1)	2522(1)	3457(1)	29(1)
P(5)	6522(1)	3556(1)	1383(1)	24(1)
P(6)	7580(1)	4790(1)	3233(1)	27(1)
Pb(4)	10000	3577(1)	2500	24(1)
Pb(2)	7841(1)	2735(1)	2198(1)	22(1)
Pb(3)	8642(1)	3681(1)	3540(1)	26(1)
Pb(1)	7793(1)	4407(1)	2096(1)	24(1)
O(3)	8568(5)	3480(5)	4822(4)	82(3)
C(31)	8219(8)	3819(9)	4951(9)	97(6)
C(32)	7765(9)	3498(10)	4990(8)	124(9)
O(2)	9431(5)	2830(5)	5710(4)	83(3)
C(21)	9852(12)	3218(11)	6192(11)	175(14)

C.6. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **4**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(111)	28(5)	24(4)	26(4)	6(3)	11(4)	2(4)
C(112)	31(5)	27(4)	22(4)	6(3)	8(4)	7(4)
C(113)	38(6)	30(5)	28(5)	1(4)	9(4)	4(4)
C(114)	49(6)	27(5)	27(5)	5(4)	4(4)	8(5)
C(115)	54(7)	43(6)	36(6)	13(5)	23(5)	-3(5)
C(116)	27(5)	44(6)	33(5)	6(4)	14(4)	-3(4)
C(121)	27(4)	16(4)	21(4)	-1(3)	11(3)	-3(3)
C(122)	30(5)	30(5)	21(4)	2(4)	9(4)	1(4)
C(123)	34(5)	31(5)	24(4)	-2(4)	3(4)	-12(4)
C(124)	34(5)	27(5)	42(6)	-5(4)	12(4)	-3(4)
C(125)	34(5)	29(5)	27(5)	-4(4)	10(4)	2(4)
C(126)	31(5)	24(4)	20(4)	-5(3)	8(3)	-2(4)
C(211)	32(5)	25(4)	20(4)	0(3)	5(3)	13(4)
C(212)	49(7)	33(5)	29(5)	-4(4)	8(5)	-5(5)
C(213)	62(8)	37(6)	31(5)	-8(5)	9(5)	-5(5)
C(214)	55(7)	45(6)	29(5)	-17(5)	9(5)	4(5)
C(215)	38(6)	55(7)	25(5)	-7(5)	13(4)	9(5)
C(216)	28(5)	38(5)	31(5)	-6(4)	10(4)	7(4)
C(221)	27(4)	15(4)	24(4)	0(3)	2(3)	5(3)
C(222)	36(5)	24(5)	38(5)	0(4)	14(4)	8(4)
C(223)	43(6)	36(6)	38(6)	-14(5)	8(5)	16(5)
C(224)	59(8)	21(5)	43(6)	-3(4)	11(5)	0(5)
C(225)	65(8)	30(5)	52(7)	5(5)	28(6)	-6(5)
C(226)	40(6)	25(5)	31(5)	2(4)	16(4)	5(4)
C(311)	19(5)	35(7)	37(7)	-18(6)	7(5)	-4(5)
C(312)	25(5)	41(8)	60(9)	-13(7)	2(6)	4(6)
C(313)	27(6)	60(10)	59(10)	-24(8)	-9(6)	5(7)
C(314)	39(8)	59(10)	60(10)	-27(8)	0(6)	1(8)
C(315)	37(8)	70(10)	51(8)	-35(7)	5(7)	11(8)
C(316)	31(7)	40(7)	42(7)	-20(6)	7(6)	6(7)
C(331)	18(12)	36(15)	46(14)	-18(13)	-6(12)	17(12)
C(332)	27(13)	46(18)	55(17)	-29(14)	3(13)	4(14)
C(333)	27(14)	57(19)	58(18)	-32(14)	5(12)	4(13)
C(334)	32(15)	67(19)	52(17)	-29(15)	4(13)	4(14)
C(335)	32(15)	57(16)	55(15)	-22(13)	9(12)	12(14)
C(336)	23(14)	52(16)	52(15)	-17(13)	0(12)	12(14)
C(321)	33(5)	14(4)	66(7)	4(4)	28(5)	4(4)
C(322)	137(15)	22(5)	103(12)	-6(7)	81(12)	22(7)
C(323)	147(18)	26(7)	122(16)	18(8)	77(15)	41(9)
C(324)	137(17)	48(9)	139(18)	56(11)	87(16)	47(10)
C(325)	90(11)	41(7)	62(8)	17(6)	41(8)	14(7)
C(326)	52(7)	22(5)	58(7)	8(5)	18(6)	2(5)
C(411)	36(5)	36(5)	28(5)	5(4)	15(4)	1(4)
C(412)	43(7)	52(7)	40(6)	4(5)	8(5)	-5(6)
C(413)	70(9)	66(9)	32(6)	22(6)	2(6)	6(7)
C(414)	73(10)	54(8)	59(8)	32(7)	17(7)	22(7)
C(415)	91(11)	35(6)	52(8)	15(6)	19(7)	3(7)
C(416)	71(8)	30(5)	31(5)	2(4)	16(5)	3(5)
C(421)	37(5)	16(4)	38(5)	-4(4)	15(4)	-1(4)
C(422)	43(6)	30(5)	38(5)	5(4)	12(5)	9(5)
C(423)	66(9)	51(7)	48(7)	6(6)	25(6)	14(7)
C(424)	29(6)	46(7)	74(9)	8(6)	26(6)	9(5)
C(425)	60(8)	45(7)	75(9)	1(6)	46(7)	-4(6)
C(426)	33(5)	36(5)	41(6)	4(4)	16(4)	0(4)

C(511)	23(5)	48(6)	21(4)	-2(4)	4(4)	-6(4)
C(512)	31(5)	58(7)	35(5)	-17(5)	17(4)	-22(5)
C(513)	40(7)	94(10)	35(6)	-20(7)	19(5)	-23(7)
C(514)	40(7)	139(14)	22(5)	-10(7)	16(5)	-32(8)
C(515)	49(8)	120(13)	31(6)	21(8)	10(6)	-17(8)
C(516)	42(6)	64(8)	31(5)	11(5)	10(5)	10(6)
C(521)	18(4)	33(5)	25(4)	4(4)	6(3)	8(4)
C(522)	23(5)	58(7)	22(4)	-5(4)	1(4)	7(5)
C(523)	19(5)	76(8)	34(5)	-1(5)	6(4)	4(5)
C(524)	37(6)	39(6)	45(6)	9(5)	25(5)	12(5)
C(525)	41(6)	24(5)	47(6)	6(4)	25(5)	5(4)
C(526)	31(5)	26(5)	39(5)	0(4)	17(4)	3(4)
C(611)	30(5)	21(4)	29(4)	-7(4)	12(4)	-1(4)
C(612)	38(6)	26(5)	38(5)	-3(4)	15(4)	-5(4)
C(613)	30(5)	29(5)	46(6)	-9(4)	16(4)	0(4)
C(614)	41(6)	44(6)	43(6)	-13(5)	17(5)	-12(5)
C(615)	48(6)	31(5)	40(6)	3(4)	19(5)	-6(5)
C(616)	40(6)	31(5)	47(6)	-2(5)	21(5)	7(4)
C(621)	27(5)	26(4)	26(4)	-8(4)	7(4)	-2(4)
C(622)	44(6)	21(4)	29(5)	0(4)	6(4)	1(4)
C(623)	57(7)	25(5)	52(7)	-6(5)	19(6)	-8(5)
C(624)	36(5)	21(4)	43(6)	-4(4)	12(5)	4(4)
C(625)	41(6)	41(6)	36(5)	-19(5)	12(5)	-6(5)
C(626)	42(6)	31(5)	33(5)	-11(4)	14(4)	-9(4)
O(1)	24(3)	21(3)	18(3)	1(2)	7(2)	4(2)
O(11)	23(3)	24(3)	36(4)	4(3)	7(3)	-3(3)
O(12)	37(4)	17(3)	26(3)	3(2)	15(3)	0(3)
O(21)	30(3)	31(3)	25(3)	0(3)	8(3)	-2(3)
O(22)	27(3)	24(3)	26(3)	-4(3)	4(3)	4(3)
O(31)	33(4)	23(3)	45(4)	-6(3)	14(3)	4(3)
O(32)	27(3)	29(3)	30(3)	-5(3)	9(3)	-10(3)
O(41)	39(4)	31(3)	28(3)	-7(3)	15(3)	-7(3)
O(42)	53(4)	25(3)	23(3)	0(3)	18(3)	-1(3)
O(51)	22(3)	24(3)	24(3)	2(2)	7(2)	5(2)
O(52)	31(3)	23(3)	28(3)	-2(3)	7(3)	0(3)
O(61)	32(4)	33(3)	26(3)	-12(3)	14(3)	1(3)
O(62)	36(4)	20(3)	32(3)	-6(3)	12(3)	1(3)
P(1)	22(1)	19(1)	21(1)	2(1)	6(1)	1(1)
P(2)	24(1)	22(1)	20(1)	0(1)	3(1)	4(1)
P(3)	24(1)	20(1)	43(1)	-6(1)	12(1)	0(1)
P(4)	39(1)	23(1)	24(1)	-1(1)	14(1)	-2(1)
P(5)	22(1)	27(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
P(6)	28(1)	20(1)	28(1)	-6(1)	10(1)	0(1)
Pb(4)	19(1)	19(1)	25(1)	0	4(1)	0
Pb(2)	26(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
Pb(3)	25(1)	23(1)	20(1)	-4(1)	4(1)	2(1)
Pb(1)	25(1)	17(1)	25(1)	0(1)	8(1)	2(1)
O(3)	86(8)	88(8)	59(6)	-35(6)	25(6)	0(6)
C(31)	95(14)	100(14)	111(16)	-41(12)	61(12)	-5(11)
C(32)	119(18)	170(20)	61(11)	30(13)	23(11)	-32(16)
O(2)	81(8)	106(9)	72(7)	11(7)	44(6)	9(7)
C(21)	180(30)	140(20)	150(20)	21(19)	40(20)	-100(20)

C.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 **5**.

	x	y	z	Ueq
Pb(1)	4794(1)	2121(1)	1946(1)	28(1)
P(1)	-1088(2)	39(1)	1734(1)	29(1)
P(2)	10807(2)	4054(1)	2579(1)	31(1)
O(21)	8567(4)	3237(2)	2392(1)	52(1)
O(11)	1132(4)	860(2)	1987(1)	34(1)
O(12)	-3309(4)	471(2)	1681(1)	34(1)
N(1)	4992(5)	1846(2)	3154(2)	29(1)
C(4)	4695(6)	905(3)	4342(2)	29(1)
C(3)	6545(6)	851(3)	3892(2)	35(1)
C(2)	6642(6)	1335(3)	3325(2)	33(1)
C(7)	4423(6)	372(3)	4941(2)	36(1)
C(5)	3081(6)	1510(3)	4189(2)	36(1)
C(6)	3254(6)	1950(3)	3596(2)	34(1)
C(221)	11171(7)	4928(3)	1953(2)	34(1)
C(111)	-671(6)	-829(3)	887(2)	30(1)
C(112)	1466(6)	-727(3)	569(2)	39(1)
C(116)	-2508(7)	-1618(3)	529(2)	41(1)
C(121)	-1546(6)	-881(3)	2337(2)	28(1)
C(122)	279(6)	-936(3)	2787(2)	38(1)
C(126)	-3711(7)	-1516(3)	2383(2)	44(1)
C(123)	-84(8)	-1601(4)	3268(2)	56(1)
C(211)	10543(6)	4944(3)	3427(2)	30(1)
C(216)	8434(7)	4898(3)	3764(2)	46(1)
C(212)	12465(7)	5709(3)	3763(2)	47(1)
C(214)	10246(9)	6344(4)	4755(2)	65(2)
C(213)	12337(8)	6408(4)	4423(3)	62(2)
C(215)	8306(8)	5606(4)	4430(2)	58(1)
C(222)	13018(8)	4967(4)	1526(2)	57(1)
C(226)	9545(8)	5571(4)	1890(3)	68(2)
C(223)	13205(10)	5603(5)	1020(3)	84(2)
C(224)	11567(13)	6235(5)	968(3)	99(2)
C(225)	9776(11)	6225(5)	1407(3)	103(2)
C(113)	1708(7)	-1368(3)	-94(2)	48(1)
C(114)	-130(8)	-2163(4)	-441(2)	55(1)
C(115)	-2269(8)	-2294(3)	-131(2)	51(1)
C(125)	-4070(8)	-2191(3)	2854(2)	55(1)
C(124)	-2262(8)	-2224(4)	3301(2)	60(1)
O(22)	13022(4)	3607(2)	2613(1)	37(1)

C.8. Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **5**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb(1)	29(1)	29(1)	28(1)	10(1)	3(1)	7(1)
P(1)	28(1)	27(1)	32(1)	4(1)	2(1)	7(1)
P(2)	28(1)	24(1)	38(1)	3(1)	3(1)	4(1)
O(21)	34(2)	40(2)	63(2)	-9(2)	2(1)	-14(1)

O(11)	32(2)	26(2)	38(2)	2(1)	-2(1)	-5(1)
O(12)	33(2)	32(2)	37(2)	2(1)	0(1)	16(1)
N(1)	25(2)	34(2)	28(2)	9(2)	4(1)	8(2)
C(4)	32(3)	30(2)	26(2)	8(2)	0(2)	8(2)
C(3)	32(2)	47(3)	32(3)	14(2)	1(2)	18(2)
C(2)	29(2)	42(3)	30(3)	6(2)	5(2)	15(2)
C(7)	44(3)	44(3)	24(2)	11(2)	8(2)	14(2)
C(5)	33(3)	48(3)	34(3)	14(2)	13(2)	17(2)
C(6)	27(3)	41(3)	38(3)	13(2)	3(2)	13(2)
C(221)	41(3)	26(3)	34(3)	6(2)	-2(2)	10(2)
C(111)	35(3)	29(2)	26(2)	3(2)	-2(2)	12(2)
C(112)	39(3)	40(3)	38(3)	9(2)	6(2)	10(2)
C(116)	42(3)	44(3)	38(3)	6(2)	6(2)	14(2)
C(121)	29(2)	23(2)	35(3)	7(2)	5(2)	9(2)
C(122)	33(3)	35(3)	50(3)	14(2)	0(2)	8(2)
C(126)	35(3)	45(3)	53(3)	13(2)	5(2)	8(2)
C(123)	60(4)	55(4)	59(4)	21(3)	-6(3)	22(3)
C(211)	30(3)	23(2)	39(3)	8(2)	1(2)	6(2)
C(216)	42(3)	50(3)	47(3)	9(3)	8(2)	15(2)
C(212)	42(3)	46(3)	48(3)	2(3)	2(2)	6(2)
C(214)	92(5)	68(4)	43(3)	0(3)	0(3)	52(3)
C(213)	76(4)	44(3)	61(4)	-7(3)	-21(3)	19(3)
C(215)	70(4)	73(4)	49(3)	28(3)	23(3)	42(3)
C(222)	77(4)	49(3)	54(4)	26(3)	14(3)	16(3)
C(226)	72(4)	78(4)	69(4)	27(3)	6(3)	37(3)
C(223)	112(5)	76(5)	62(4)	25(4)	19(4)	4(4)
C(224)	160(8)	79(5)	70(5)	45(4)	-9(4)	16(5)
C(225)	140(7)	85(5)	104(6)	44(4)	-23(4)	52(5)
C(113)	51(3)	59(3)	35(3)	6(3)	10(2)	18(2)
C(114)	88(4)	55(3)	25(3)	-2(2)	1(3)	34(3)
C(115)	59(4)	49(3)	38(3)	1(3)	-8(2)	4(2)
C(125)	52(3)	38(3)	75(4)	23(3)	15(3)	-1(2)
C(124)	81(4)	47(3)	64(4)	33(3)	17(3)	21(3)
O(22)	37(2)	32(2)	45(2)	4(1)	2(1)	16(1)

C.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 **7**.

	x	y	z	Ueq
C(1)	-1786(9)	3680(6)	4190(6)	37(2)
C(5)	-1333(8)	4355(5)	5619(5)	26(2)
C(2)	-2675(9)	4488(7)	4012(5)	36(2)
C(4)	-2189(8)	5212(5)	5506(5)	23(2)
C(3)	-2936(8)	5278(6)	4667(5)	27(2)
C(6)	-3908(9)	6145(6)	4471(5)	32(2)
C(7)	-4323(8)	6888(5)	5023(5)	22(2)
C(8)	3095(9)	-1413(7)	3837(5)	35(2)
C(9)	4002(8)	-2204(6)	3983(5)	29(2)
C(10)	4685(8)	-2265(6)	4815(5)	24(2)
C(11)	4392(8)	-1486(6)	5470(5)	27(2)
C(12)	3447(8)	-698(6)	5265(5)	28(2)
C(111)	264(8)	2529(6)	8126(5)	25(2)
C(112)	628(10)	2088(7)	8904(6)	42(2)
C(113)	152(10)	2543(7)	9639(6)	45(2)
C(114)	-665(9)	3429(7)	9632(5)	37(2)

C(115)	-1029(9)	3872(7)	8873(6)	38(2)
C(116)	-574(9)	3439(6)	8141(6)	33(2)
C(121)	2823(8)	1845(6)	7510(5)	29(2)
C(122)	3369(9)	798(6)	7456(5)	32(2)
C(123)	4842(9)	722(7)	7776(6)	38(2)
C(124)	5753(10)	1641(8)	8132(6)	45(2)
C(125)	5221(10)	2680(8)	8175(6)	43(2)
C(126)	3764(9)	2769(7)	7853(5)	35(2)
C(211)	477(8)	2344(6)	2265(5)	26(2)
C(212)	-754(8)	1595(6)	2174(5)	28(2)
C(213)	-2148(9)	1934(6)	1976(5)	31(2)
C(214)	-2289(9)	3035(6)	1896(5)	31(2)
C(215)	-1085(9)	3797(6)	1995(5)	30(2)
C(216)	319(8)	3467(6)	2184(5)	29(2)
C(221)	2705(8)	1379(6)	1437(5)	26(2)
C(222)	3735(9)	1950(7)	1075(5)	34(2)
C(223)	4057(9)	1527(7)	294(6)	39(2)
C(224)	3394(10)	558(8)	-136(6)	42(2)
C(225)	2312(10)	-24(7)	201(6)	38(2)
C(226)	2002(9)	386(7)	986(5)	34(2)
Hg(1)	339(1)	2158(1)	5131(1)	28(1)
Hg(2)	1213(1)	678(1)	4123(1)	26(1)
N(1)	-1108(7)	3592(5)	4971(4)	25(1)
N(2)	2784(6)	-654(5)	4460(4)	22(1)
O(11)	687(6)	2795(4)	6550(3)	31(1)
O(12)	178(6)	774(4)	6846(4)	44(2)
O(21)	3363(6)	2904(4)	2880(3)	33(1)
O(22)	2288(6)	908(4)	2963(3)	34(1)
P(1)	894(2)	1938(2)	7162(1)	29(1)
P(2)	2320(2)	1903(2)	2487(1)	26(1)
O(2W)	765(11)	-796(9)	1544(8)	38(3)
S(1)	5478(7)	4580(5)	228(5)	36(1)
O(1S)	5331(14)	4703(10)	1161(9)	46(3)
C(1S)	6709(19)	5747(15)	154(14)	43(5)
C(2S)	3870(30)	5010(20)	-310(20)	67(9)
O(1W)	4360(20)	4689(17)	2193(17)	47(6)
O(3W)	3857(18)	5017(13)	2556(11)	40(5)

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	52(6)	31(4)	30(5)	3(4)	7(4)	24(4)
C(5)	33(5)	24(4)	22(4)	9(3)	0(3)	13(3)
C(2)	47(5)	47(5)	17(4)	8(4)	-2(4)	30(4)
C(4)	34(4)	17(3)	15(4)	-4(3)	3(3)	0(3)
C(3)	28(4)	25(4)	29(4)	9(3)	4(3)	11(3)
C(6)	38(5)	34(4)	25(4)	9(3)	3(4)	19(4)
C(7)	24(4)	24(3)	19(4)	7(3)	2(3)	7(3)
C(8)	34(5)	50(5)	26(5)	13(4)	5(4)	23(4)
C(9)	32(5)	38(4)	19(4)	3(3)	-1(3)	20(3)
C(10)	22(4)	28(4)	25(4)	11(3)	6(3)	10(3)
C(11)	29(4)	33(4)	19(4)	5(3)	-3(3)	14(3)
C(12)	32(4)	31(4)	18(4)	3(3)	-8(3)	14(3)
C(111)	19(4)	28(4)	29(4)	10(3)	0(3)	3(3)

C(112)	52(6)	46(5)	32(5)	16(4)	2(4)	19(4)
C(113)	56(6)	55(6)	25(5)	14(4)	-1(4)	12(5)
C(114)	34(5)	56(5)	23(5)	8(4)	8(4)	11(4)
C(115)	42(5)	37(5)	36(5)	7(4)	4(4)	10(4)
C(116)	34(5)	26(4)	40(5)	10(4)	2(4)	4(3)
C(121)	29(4)	36(4)	24(4)	9(3)	2(3)	12(3)
C(122)	40(5)	31(4)	26(4)	4(3)	4(4)	13(4)
C(123)	33(5)	45(5)	46(6)	23(4)	16(4)	23(4)
C(124)	43(6)	67(6)	34(5)	25(5)	11(4)	23(5)
C(125)	35(5)	61(6)	37(6)	11(5)	10(4)	5(4)
C(126)	39(5)	34(4)	34(5)	7(4)	3(4)	12(4)
C(211)	30(4)	33(4)	19(4)	11(3)	5(3)	13(3)
C(212)	33(5)	25(4)	24(4)	6(3)	-4(4)	1(3)
C(213)	26(4)	30(4)	36(5)	10(4)	-1(4)	2(3)
C(214)	28(4)	35(4)	32(5)	15(4)	2(4)	14(3)
C(215)	38(5)	28(4)	29(4)	19(3)	5(4)	15(3)
C(216)	26(4)	31(4)	28(4)	10(3)	-3(3)	3(3)
C(221)	24(4)	29(4)	24(4)	12(3)	-6(3)	10(3)
C(222)	26(4)	45(5)	30(5)	9(4)	3(4)	4(4)
C(223)	33(5)	55(5)	34(5)	19(4)	10(4)	9(4)
C(224)	54(6)	53(5)	24(5)	12(4)	8(4)	24(5)
C(225)	46(6)	32(4)	35(5)	-4(4)	5(4)	16(4)
C(226)	35(5)	41(5)	29(5)	14(4)	3(4)	12(4)
Hg(1)	32(1)	24(1)	30(1)	4(1)	11(1)	10(1)
Hg(2)	29(1)	26(1)	26(1)	5(1)	8(1)	12(1)
N(1)	36(4)	25(3)	19(3)	9(3)	7(3)	13(3)
N(2)	21(3)	29(3)	18(3)	8(3)	4(3)	10(3)
O(11)	38(3)	30(3)	23(3)	4(2)	-2(2)	18(2)
O(12)	39(4)	28(3)	57(4)	0(3)	-14(3)	10(3)
O(21)	27(3)	45(3)	26(3)	4(3)	-2(2)	9(3)
O(22)	41(3)	44(3)	28(3)	20(3)	14(3)	25(3)
P(1)	32(1)	27(1)	28(1)	4(1)	-4(1)	12(1)
P(2)	28(1)	34(1)	20(1)	10(1)	3(1)	14(1)
O(2W)	16(6)	36(6)	61(9)	1(6)	6(5)	15(5)
S(1)	47(4)	29(3)	37(3)	9(3)	13(3)	14(2)
O(1S)	55(8)	43(7)	49(9)	23(6)	14(7)	14(6)
C(1S)	44(11)	42(10)	55(13)	31(10)	20(10)	10(8)
C(2S)	100(30)	50(20)	51(17)	10(17)	0(20)	41(17)
O(1W)	48(12)	44(10)	51(14)	11(9)	10(10)	1(8)
O(3W)	39(9)	49(8)	30(9)	8(6)	3(6)	3(6)

C.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 **9**.

	x	y	z	Ueq
C(11)	2378(5)	407(4)	858(3)	16(1)
C(12)	1153(5)	410(4)	854(3)	16(1)
C(13)	296(5)	409(4)	1429(3)	16(1)
C(14)	698(5)	425(5)	1998(3)	19(1)
C(15)	1941(5)	405(5)	1965(3)	19(1)
C(21)	7538(5)	-228(4)	993(3)	16(1)
C(22)	8756(5)	-204(5)	984(3)	18(1)
C(23)	8991(5)	386(4)	1440(3)	16(1)
C(24)	7975(5)	923(5)	1900(3)	19(1)
C(25)	6776(5)	877(5)	1881(3)	18(1)

C(111)	3802(5)	3730(4)	2126(3)	18(1)
C(112)	4796(6)	3402(5)	1605(3)	23(1)
C(113)	5528(6)	4061(5)	1333(3)	26(1)
C(114)	5265(6)	5052(5)	1574(3)	29(1)
C(115)	4283(6)	5394(5)	2097(3)	31(2)
C(116)	3563(6)	4730(5)	2374(3)	28(1)
C(121)	1535(5)	3065(5)	2146(3)	22(1)
C(122)	1665(6)	3052(5)	1487(3)	27(1)
C(123)	622(6)	3175(5)	1221(4)	33(2)
C(124)	-563(6)	3311(5)	1617(4)	36(2)
C(125)	-699(6)	3317(6)	2268(4)	39(2)
C(126)	342(6)	3204(5)	2537(4)	32(2)
C(211)	4188(6)	-2108(5)	3271(3)	26(1)
C(212)	3052(7)	-2160(6)	3148(3)	38(2)
C(213)	2334(9)	-2734(8)	3549(4)	59(3)
C(214)	2736(9)	-3253(7)	4060(4)	60(3)
C(215)	3857(9)	-3212(7)	4183(4)	54(2)
C(216)	4588(7)	-2636(5)	3797(3)	37(2)
C(221)	6682(6)	-2132(5)	2544(3)	27(1)
C(222)	6924(8)	-3085(6)	2230(4)	44(2)
C(223)	8124(11)	-3724(7)	2068(5)	69(3)
C(224)	9110(10)	-3421(9)	2209(5)	79(4)
C(225)	8899(8)	-2482(9)	2503(5)	72(3)
C(226)	7674(7)	-1825(6)	2680(4)	41(2)
C(311)	6217(5)	2043(4)	-458(3)	17(1)
C(312)	7011(5)	2072(4)	-46(3)	20(1)
C(313)	8191(5)	2232(5)	-286(3)	24(1)
C(314)	8579(5)	2386(5)	-933(3)	26(1)
C(315)	7794(6)	2360(5)	-1345(3)	26(1)
C(316)	6621(5)	2186(4)	-1113(3)	21(1)
C(321)	3586(5)	3115(5)	-185(3)	19(1)
C(322)	2595(6)	3247(5)	-491(3)	26(1)
C(323)	1708(6)	4226(6)	-470(4)	39(2)
C(324)	1837(6)	5048(5)	-154(4)	37(2)
C(325)	2828(6)	4939(5)	139(3)	32(2)
C(326)	3698(6)	3977(5)	123(3)	25(1)
C(411)	6503(6)	3217(5)	3782(3)	25(1)
C(412)	7364(6)	3419(5)	4101(3)	31(2)
C(413)	7680(7)	4351(6)	4024(4)	36(2)
C(414)	7140(7)	5100(6)	3625(4)	37(2)
C(415)	6285(7)	4907(5)	3303(3)	34(2)
C(416)	5968(6)	3971(5)	3382(3)	29(1)
C(421)	4699(7)	2193(5)	4537(3)	33(2)
C(422)	4612(8)	1391(6)	4974(3)	43(2)
C(423)	3521(9)	1452(7)	5436(4)	53(2)
C(424)	2527(10)	2310(7)	5471(4)	62(3)
C(425)	2595(10)	3113(7)	5043(4)	67(3)
C(426)	3687(9)	3050(6)	4581(4)	51(2)
Hg(1)	4702(1)	264(1)	1383(1)	14(1)
Hg(2)	4042(1)	1253(1)	3392(1)	22(1)
N(11)	2757(4)	398(4)	1406(2)	14(1)
N(21)	6568(4)	313(4)	1434(2)	15(1)
O(11)	3705(4)	1738(3)	2353(2)	20(1)
O(12)	2440(4)	3098(3)	3207(2)	29(1)
O(21)	4513(5)	-1031(4)	2204(2)	37(1)
O(22)	5158(4)	-452(3)	3183(2)	33(1)
O(31)	4593(4)	1626(3)	568(2)	19(1)
O(32)	4397(3)	1087(3)	-539(2)	19(1)
O(41)	5648(4)	1851(3)	3286(2)	26(1)
O(42)	7129(5)	1162(4)	4066(2)	37(1)
P(1)	2888(1)	2856(1)	2503(1)	20(1)
P(2)	5091(2)	-1316(1)	2774(1)	23(1)

P(3)	4669(1)	1848(1)	-131(1)	14(1)
P(4)	6086(2)	2004(1)	3894(1)	26(1)
N(31)	2497(5)	927(5)	4082(3)	21(3)
C(31)	1359(6)	1657(5)	4309(4)	25(3)
C(32)	390(5)	1358(4)	4727(3)	25(3)
C(33)	559(5)	327(4)	4918(2)	20(3)
C(34)	1697(5)	-404(4)	4690(3)	21(8)
C(35)	2666(5)	-104(5)	4272(3)	15(4)
C(36)	-494(5)	-39(4)	5327(2)	21(3)
C(37)	-1728(5)	430(5)	5283(3)	21(8)
C(38)	-2704(5)	74(6)	5652(3)	24(4)
N(32)	-2446(6)	-750(5)	6076(3)	19(3)
C(39)	-1212(6)	-1219(5)	6110(4)	27(3)
C(30)	-236(5)	-863(5)	5740(3)	27(3)
O(2)	975(8)	4769(6)	3920(4)	87(3)
C(2)	345(10)	5411(9)	3534(7)	91(4)
O(3W)	375(13)	5970(10)	4965(7)	65(4)
O(1W)	8897(13)	9775(10)	3276(6)	54(5)
O(4W)	9580(30)	9580(20)	3517(11)	122(12)

C.12. Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **9**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(11)	12(2)	21(3)	15(3)	1(2)	-2(2)	-7(2)
C(12)	11(2)	21(3)	17(3)	0(2)	-4(2)	-2(2)
C(13)	10(2)	18(3)	21(3)	-1(2)	-3(2)	-6(2)
C(14)	13(2)	31(3)	15(3)	-3(2)	-1(2)	-10(2)
C(15)	14(2)	27(3)	16(3)	0(2)	-3(2)	-8(2)
C(21)	13(2)	20(3)	18(3)	-2(2)	-4(2)	-5(2)
C(22)	9(2)	23(3)	19(3)	-3(2)	-1(2)	-3(2)
C(23)	9(2)	21(3)	17(3)	2(2)	-3(2)	-5(2)
C(24)	13(2)	25(3)	20(3)	-3(2)	-4(2)	-8(2)
C(25)	11(2)	23(3)	17(3)	-2(2)	-2(2)	-4(2)
C(111)	20(3)	18(3)	17(3)	2(2)	-4(2)	-7(2)
C(112)	26(3)	23(3)	22(3)	-3(2)	-2(2)	-11(3)
C(113)	29(3)	30(4)	23(3)	1(3)	-2(3)	-16(3)
C(114)	33(3)	28(4)	30(4)	7(3)	-7(3)	-18(3)
C(115)	37(4)	18(3)	39(4)	-2(3)	-3(3)	-12(3)
C(116)	30(3)	23(3)	29(3)	-1(3)	1(3)	-7(3)
C(121)	17(3)	16(3)	30(3)	-2(2)	3(2)	-4(2)
C(122)	18(3)	28(3)	32(4)	9(3)	-3(3)	-6(3)
C(123)	25(3)	35(4)	41(4)	11(3)	-10(3)	-9(3)
C(124)	19(3)	20(3)	66(5)	0(3)	-12(3)	-2(3)
C(125)	17(3)	32(4)	61(5)	-11(4)	7(3)	-5(3)
C(126)	24(3)	28(4)	39(4)	-11(3)	9(3)	-10(3)
C(211)	33(3)	20(3)	22(3)	1(3)	0(3)	-7(3)
C(212)	42(4)	47(5)	31(4)	0(3)	-3(3)	-25(4)
C(213)	60(6)	70(7)	55(6)	-5(5)	10(5)	-47(5)
C(214)	69(6)	47(5)	52(6)	1(4)	28(5)	-28(5)
C(215)	62(6)	44(5)	35(5)	17(4)	14(4)	-3(4)
C(216)	39(4)	30(4)	31(4)	6(3)	0(3)	1(3)
C(221)	32(3)	23(3)	20(3)	8(3)	1(3)	-5(3)
C(222)	66(5)	20(4)	39(4)	9(3)	3(4)	-10(4)
C(223)	89(8)	32(5)	50(6)	7(4)	26(5)	10(5)

C(224)	53(6)	63(7)	72(7)	25(6)	31(5)	27(5)
C(225)	23(4)	84(8)	90(8)	26(6)	9(4)	-3(5)
C(226)	30(4)	43(5)	45(5)	6(4)	0(3)	-8(3)
C(311)	15(2)	14(3)	21(3)	0(2)	-2(2)	-4(2)
C(312)	17(3)	18(3)	23(3)	-2(2)	-3(2)	-3(2)
C(313)	17(3)	18(3)	37(4)	-5(3)	-6(3)	-6(2)
C(314)	14(3)	24(3)	39(4)	1(3)	0(2)	-8(2)
C(315)	22(3)	24(3)	28(3)	5(3)	0(3)	-8(3)
C(316)	20(3)	17(3)	24(3)	3(2)	-3(2)	-6(2)
C(321)	14(2)	21(3)	18(3)	3(2)	2(2)	-3(2)
C(322)	21(3)	25(3)	32(3)	8(3)	-7(3)	-9(3)
C(323)	17(3)	45(5)	52(5)	23(4)	-10(3)	-6(3)
C(324)	25(3)	22(4)	51(5)	12(3)	3(3)	4(3)
C(325)	38(4)	17(3)	33(4)	3(3)	3(3)	0(3)
C(326)	29(3)	20(3)	23(3)	5(3)	-4(3)	-6(3)
C(411)	30(3)	25(3)	20(3)	1(3)	-3(2)	-11(3)
C(412)	31(3)	32(4)	28(3)	-2(3)	-5(3)	-9(3)
C(413)	32(4)	33(4)	45(4)	-8(3)	-6(3)	-15(3)
C(414)	40(4)	25(4)	49(5)	-1(3)	-1(3)	-17(3)
C(415)	39(4)	27(4)	36(4)	4(3)	-5(3)	-10(3)
C(416)	32(3)	25(3)	28(3)	4(3)	-6(3)	-9(3)
C(421)	53(4)	26(4)	21(3)	-2(3)	2(3)	-18(3)
C(422)	62(5)	43(5)	26(4)	10(3)	-3(4)	-23(4)
C(423)	80(7)	44(5)	30(4)	8(4)	7(4)	-25(5)
C(424)	84(7)	51(6)	33(5)	-7(4)	28(4)	-21(5)
C(425)	80(7)	45(5)	47(5)	-13(4)	33(5)	-1(5)
C(426)	75(6)	30(4)	32(4)	0(3)	17(4)	-13(4)
Hg(1)	6(1)	18(1)	17(1)	2(1)	-3(1)	-5(1)
Hg(2)	17(1)	22(1)	24(1)	5(1)	2(1)	-7(1)
N(11)	9(2)	17(2)	17(2)	-2(2)	-3(2)	-6(2)
N(21)	9(2)	19(2)	17(2)	2(2)	-3(2)	-6(2)
O(11)	20(2)	20(2)	20(2)	1(2)	0(2)	-7(2)
O(12)	37(3)	24(2)	20(2)	2(2)	5(2)	-9(2)
O(21)	41(3)	44(3)	35(3)	22(2)	-19(2)	-23(2)
O(22)	29(2)	21(2)	47(3)	-5(2)	-7(2)	-4(2)
O(31)	20(2)	17(2)	19(2)	4(2)	-3(2)	-7(2)
O(32)	14(2)	21(2)	24(2)	-4(2)	-2(2)	-7(2)
O(41)	30(2)	30(3)	21(2)	-2(2)	1(2)	-17(2)
O(42)	54(3)	26(3)	33(3)	6(2)	-13(2)	-11(2)
P(1)	20(1)	18(1)	20(1)	1(1)	2(1)	-6(1)
P(2)	24(1)	19(1)	26(1)	7(1)	-8(1)	-7(1)
P(3)	12(1)	14(1)	17(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
P(4)	38(1)	23(1)	19(1)	3(1)	-4(1)	-14(1)
N(31)	18(5)	27(6)	16(6)	2(5)	-2(4)	-5(5)
C(31)	22(6)	20(6)	32(7)	5(5)	1(5)	-7(5)
C(32)	18(5)	23(6)	28(7)	6(5)	1(5)	-1(5)
C(33)	15(5)	23(7)	21(7)	5(5)	-2(5)	-5(5)
C(34)	29(10)	18(16)	13(15)	9(13)	1(10)	-3(9)
C(35)	7(7)	29(10)	9(6)	5(7)	-5(5)	-1(7)
C(36)	17(5)	19(7)	27(7)	6(5)	-6(5)	-5(5)
C(37)	12(8)	22(17)	30(18)	5(14)	-4(10)	-7(9)
C(38)	26(9)	20(10)	24(9)	-5(7)	2(7)	-9(9)
N(32)	14(5)	20(6)	23(6)	1(5)	-2(4)	-8(4)
C(39)	19(5)	29(7)	30(7)	12(5)	0(5)	-7(5)
C(30)	13(5)	26(7)	39(7)	18(6)	-2(5)	-4(5)
O(2)	95(6)	60(5)	82(6)	-31(4)	22(5)	-10(5)
C(2)	54(7)	63(8)	145(13)	-45(8)	27(7)	-27(6)
O(3W)	57(9)	67(9)	65(9)	-9(7)	-8(7)	-10(7)
O(1W)	34(7)	74(9)	51(7)	-19(6)	18(5)	-31(6)
O(4W)	54(17)	250(30)	32(12)	-3(14)	32(11)	-19(16)

ANEXO D. Tabelas das densidades eletrônicas residuais.

Observações:

* O fator de ocupação de cada pico é igual a 1.

* Os átomos próximos aos picos incluem os átomos equivalentes por simetria.

D.1. Relação das densidades residuais e sua localização para o composto 1.

	x	y	z	Pico (e·Å ⁻³)	Distância em relação aos átomos próximos (Å)					
Q1	0,6488	0,0863	0,5021	2,77	0,68 Pb2	2,23 O31	2,37 O22	2,43 O5		
Q2	0,5707	0,2223	0,4530	2,19	0,69 Pb3	1,88 O21	2,11 O1	2,28 O61		
Q3	0,7692	0,1935	0,2388	1,35	0,46 Pb4	2,07 O62	2,18 O42	2,59 O52		
Q4	0,7719	0,2011	0,5782	1,30	0,68 Pb1	1,76 O32	2,03 O1	2,27 H1		
Q5	0,7731	0,1643	0,2577	1,27	0,65 Pb4	1,81 O62	1,97 O52	2,21 O71A		
Q6	0,7972	0,1715	0,2445	1,18	0,33 Pb4	2,08 O52	2,16 O71A	2,31 O62		
Q7	0,8590	0,0486	0,2899	1,11	1,48 H3	1,56 O3	1,96 H512	2,17 O71B		
Q8	0,4516	0,1728	0,6972	1,06	0,83 C212	0,98 C213	1,53 C211	1,69 C214		
Q9	0,7741	0,2407	0,5771	1,03	0,67 Pb1	1,80 O12	2,46 O1	2,55 O41		
Q10	0,7084	0,0852	0,5089	0,98	1,19 Pb2	2,30 O31	2,36 O51	2,37 C516		

D.2. Relação das densidades residuais e sua localização para o composto 2.

	x	y	z	Pico (e·Å ⁻³)	Distância em relação aos átomos próximos (Å)					
Q1	0,8830	0,5092	0,2532	5,47	0,73 Pb1	1,76 O31	2,29 O1	2,37 O51		
Q2	0,8716	0,6887	0,1385	2,69	0,74 Pb3	2,04 O61	2,47 O22	2,57 O1		
Q3	0,6457	0,6495	0,2045	2,19	0,72 Pb2	1,85 O21	1,96 O1	2,14 H1		
Q4	0,8930	0,6549	0,1093	1,96	0,76 Pb3	1,99 O22	2,31 O2	2,61 O32		
Q5	0,8779	1,2487	0,2385	1,91	0,87 Pb5	2,31 O72	2,44 O4	2,55 H312		
Q6	0,8702	1,2482	0,2998	1,46	0,76 Pb5	1,63 O91	2,04 O82	2,37 O72		
Q7	0,8539	0,8715	0,2672	1,43	0,75 Pb4	1,76 O62	2,02 O52	2,37 O42		
Q8	0,8464	0,5261	0,3223	1,22	1,12 Pb1	1,85 O92	2,64 O41	2,79 O11		
Q9	0,7080	0,6827	0,3306	1,20	0,77 P4	0,81 O41	1,97 C411	2,01 O42		
Q10	0,5759	0,6747	0,2208	1,17	0,76 Pb2	2,12 O21	2,54 O12	2,89 H525		

D.3. Relação das densidades residuais e sua localização para o composto 4.

	x	y	z	Pico (e·Å ⁻³)	Distância em relação aos átomos próximos (Å)							
Q1	0,8496	0,3588	0,3718	7,89	0,79	Pb3	1,80	O41	2,19	O62	2,43	H3
Q2	0,7711	0,4388	0,2321	5,16	0,76	Pb1	1,72	O61	1,99	O1	2,20	H1
Q3	0,7628	0,2694	0,2291	4,40	0,73	Pb2	1,81	O42	2,11	O52	2,30	O1
Q4	1,0094	0,3543	0,2277	4,40	0,77	Pb4	2,01	O21	2,02	O31	2,54	O11
Q5	0,8067	0,4464	0,2090	2,82	0,75	Pb1	2,28	O32	2,32	O12	2,74	O1
Q6	0,8900	0,3620	0,3474	2,34	0,81	Pb3	2,16	O22	2,20	O32	2,62	O1
Q7	0,5692	0,3586	0,1971	2,16	1,31	C525	1,38	C526	1,56	C524	1,66	C521
Q8	0,8101	0,2687	0,2111	2,02	0,85	Pb2	2,26	O12	2,27	O22	2,79	C121
Q9	0,6416	0,4403	0,3410	1,85	1,07	C615	1,32	C616	1,43	C614	1,80	C611
Q10	1,0000	0,5246	0,2500	1,69	2,41	C321	2,47	C326	2,56	H332	2,69	H326

D.4. Relação das densidades residuais e sua localização para o composto 5.

	x	y	z	Pico (e·Å ⁻³)	Distância em relação aos átomos próximos (Å)							
Q1	0,3574	0,2163	0,1995	1,50	0,73	Pb1	1,96	O11	2,02	O22	2,53	N1
Q2	0,6148	0,2179	0,1966	1,30	0,78	Pb1	1,80	O21	2,18	O12	2,50	N1
Q3	0,4662	0,1712	0,2033	1,11	0,57	Pb1	2,12	O11	2,13	O12	2,15	N1
Q4	0,4980	0,2557	0,1911	1,10	0,56	Pb1	2,16	O22	2,22	O21	2,76	N1
Q5	1,3565	0,2591	0,2495	0,87	1,35	O22	1,37	Pb1	2,01	N1	2,19	H6
Q6	0,6122	0,1591	0,2304	0,85	1,39	Pb1	1,72	O12	1,76	N1	1,91	H2
Q7	0,8617	0,6397	0,5904	0,79	1,74	H214	1,86	H6	2,41	C214	2,47	C211
Q8	0,6074	0,1608	0,1405	0,72	1,40	Pb1	1,74	O12	2,13	H113	2,66	O21
Q9	0,4964	0,2218	0,2281	0,72	0,64	Pb1	1,86	N1	2,22	O21	2,24	O22
Q10	-0,3849	0,1176	0,1776	0,70	0,98	O12	1,53	Pb1	2,34	P1	2,62	H2

D.5. Relação das densidades residuais e sua localização para o composto 7.

	x	y	z	Pico (e·Å ⁻³)	Distância em relação aos átomos próximos (Å)				
Q1	0,8245	0,8969	0,5425	3,69	0,85 Hg1	2,18 Hg2	2,34 N1	2,68 O12	
Q2	0,9094	0,7378	0,4535	2,41	0,82 Hg2	1,76 O22	2,39 N2	2,93 P2	
Q3	0,7913	1,0797	0,6923	1,39	0,95 H5	1,68 C5	1,85 H2WB	2,10 O12	
Q4	1,0576	0,6386	0,3874	1,30	0,90 H11	1,43 C11	1,71 O22	1,82 N2	
Q5	0,7384	0,6490	0,6715	1,13	1,26 O11	1,48 H10	1,86 H3WB	2,10 H6	
Q6	1,0978	0,7791	0,4984	0,94	1,21 Hg2	1,73 N2	2,46 C7	2,50 H7	
Q7	0,8004	0,6857	0,2487	0,94	1,37 H222	1,70 P2	1,76 C222	1,78 O22	
Q8	1,0102	0,7887	0,4229	0,89	1,17 Hg2	1,46 O22	2,30 P2	2,50 O21	
Q9	1,2145	0,5406	0,4723	0,88	0,80 C10	0,95 C11	1,50 C9	1,66 N2	
Q10	0,9254	0,7543	0,3883	0,86	0,77 O22	1,55 Hg2	1,84 P2	2,54 O21	

D.6. Relação das densidades residuais e sua localização para o composto 9.

	x	y	z	Pico (e·Å ⁻³)	Distância em relação aos átomos próximos (Å)			
Q1	0,9399	1,0600	0,3503	1,40	0,62 H4WA	0,85 H1WA	1,32 O4W	1,45 H4WB
Q2	0,7405	-0,3247	0,1837	1,20	0,90 C222	1,09 C223	1,33 H222	1,56 H223
Q3	0,6643	-0,2243	0,3795	1,09	1,62 H216	1,95 C623	1,99 C624	2,07 H623
Q4	0,4709	0,0729	0,1484	1,01	0,67 Hg1	2,01 N21	2,24 O11	2,26 O31
Q5	0,4532	0,0727	0,0653	0,97	1,22 O31	1,69 Hg1	2,06 H11	2,21 P3
Q6	0,1609	0,4310	0,2907	0,97	1,69 H2	1,81 O12	1,84 H2B	1,85 H116
Q7	0,2202	0,3329	0,0994	0,97	0,72 H122	1,19 C122	1,81 C123	1,91 H123
Q8	0,4095	0,1886	0,3433	0,94	0,87 Hg2	1,70 O61	2,25 O12	2,48 O11
Q9	0,4469	0,0633	0,1694	0,93	0,80 Hg1	1,97 O11	2,24 N21	2,26 N11
Q10	0,9857	0,9632	0,3628	0,93	0,43 H4WB	0,45 O4W	0,86 H4WA	1,03 H1WB