



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“ESTUDO CRISTALOGRÁFICO DE COMPOSTOS DE
PLATINA(II) E DE NÍQUEL(II) COM
DITIOCARBIMATO”

Eduardo de Faria Franca

SISBI/UFU



1000220661

Uberlândia – MG
2005



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

MON
54
F814e
TES/MEM

“ESTUDO CRISTALOGRAFICO DE COMPOSTOS DE
PLATINA(II) E DE NÍQUEL(II) COM
DITIOCARBIMATO”

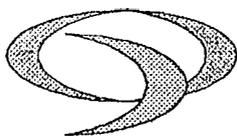
Dissertação apresentada ao programa de
Pós-graduação em Química como parte dos
requisitos para obtenção do título de mestre em
Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Eduardo de Faria Franca (Bolsista da Fundação CAPES).

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Guilardi.

Uberlândia – MG
2005



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

e-mail: cpgquimica@ufu.br

Fone/Fax: 3239-4385

ALUNO: EDUARDO DE FARIA FRANCA

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5031454-5

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Estudo cristalográfico de compostos de platina e de níquel com diitiocarbimatos”

ORIENTADORA: PROF^a. DR^a. SILVANA GUILARDI

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro da Biblioteca do Campus Santa Mônica no dia 11 de fevereiro de 2005 às 09:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

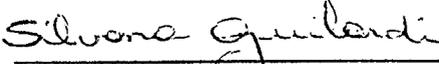
NOME:

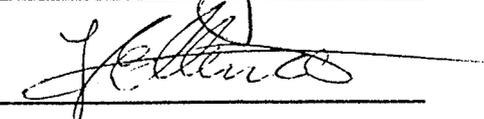
ASSINATURA:

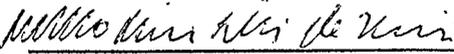
Prof^a. Dr^a. Silvana Guilardi
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. Javier Ellena
(USP/ São Carlos)

Prof. Dr. Marcelo Ribeiro Leite de Oliveira
(Universidade Federal de Viçosa)







Uberlândia, 11 de fevereiro de 2005.

A Deus

**Aos meus pais:
Sinval e Raimunda (in memoriam)**

Ao meu amor: Luciana

Agradecimentos

A Profa. Dra. Silvana Guilardi pela orientação, atenção, incentivo, confiança e amizade.

As Profas. Dras. Maria Tereza do Prado Gambardella (IQSC/USP) e Maria Lúcia Bento (IQ/UFU), membros da banca do exame de Qualificação, pela valiosa contribuição nas discussões e melhoria deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo R. L. Oliveira (DQ/UFV) pela colaboração e fornecimento das amostras.

Aos Profs. Drs. Eduardo Ernesto Castellano e Javier Ellena (IFSC/USP) pela coleta dos dados de intensidade, dos feixes de raios-X difratados, dos compostos em estudo e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Julien Françoise Coleta Boodts pela solicitude e amizade.

Aos amigos e professores do Instituto de Química, pela ajuda e momentos de descontração.

Aos amigos do Grupo de Cristalografia, pelo apoio e companheirismo.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

E um agradecimento especial:

A Deus, pela minha existência e capacidade de seguir minha jornada com sabedoria.

Ao meu pai, pelo apoio, compreensão e paciência.

Aos meus irmãos: Valéria e Sérgio pelo apoio, carinho e atenção.

E toda à minha família.

E ao meu amor: Luciana Pereira de Carvalho, pelo apoio, carinho e compreensão.

A busca do conhecimento é igual a uma longa jornada que possui infinitos caminhos. Esta jornada pode nunca ter um fim, mas o que importa é ajudar a humanidade a caminhar (Eduardo de Faria Franca).

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
I – Introdução.....	1
II - Objetivos.....	7
III – Fundamentos Teóricos.....	9
III.1 – Cristais.....	9
III.2 – Propriedades do Raios- X.....	15
III.3 – Difração de raios-x.....	21
III.3.1- Espalhamento Thomson ou Espalhamento por um elétron....	21
III.3.2 – A Lei de Bragg.....	24
III.3.3 – Espalhamento por um átomo (O Fator de Espalhamento Atômico)	25
III.3.4 – O fator de deslocamento térmico.....	27
III.3.5 – Espalhamento por uma cela unitária (Fator de estrutura)	28
III.3.6 – Lei de Friedel.....	32
III.3.7 – Equação da densidade eletrônica e o problema da fase.....	34
III.4 - Elucidação da Estrutura.....	35
III.4.1 - Coleta de Dados.....	36
III.4.2 - Redução de Dados.....	37
III.4.2.1 - O Fator de Polarização (p)	38
III.4.2.2 - O Fator de Lorentz (L)	39

III.4.2.3 - O Fator de Absorção.....	41
III.5 – Análise Estatística dos Módulos dos Fatores de Estrutura.....	43
III.6 - Métodos Diretos.....	47
III.6.1 – Invariantes e semi-invariantes de estrutura.....	50
III.6.2 – Métodos probabilísticos.....	51
III.6.3 – Fixação da origem e do enantiomorfo.....	56
III.6.4 – Obtenção do conjunto inicial de fases.....	60
III.6.5 – Figuras de Mérito.....	61
III.7 - Síntese de Fourier – Diferença.....	62
III.8 – Refinamento e Validação da Estrutura.....	63
IV – Metodologia.....	66
IV.1 – Determinação da Estrutura Cristalina e Molecular.....	66
IV.2 – Coleta de Dados.....	67
IV.3 – Redução de Dados.....	69
IV.4 – Resolução da Estrutura.....	72
IV.5 – Refinamento e Validação da Estrutura.....	73
IV.6 – Representação dos resultados.....	74
V – Resultados e Discussões.....	75
V.1 – Resultados.....	75
V.1.1 – Determinação da estrutura do composto bis(2,5-diclorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIDBU)	75
V.1.2 – Determinação da estrutura do composto bis(4-iodofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIBBU)	78
V.1.3 – Determinação da estrutura cristalina do composto bis(etilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIJBU)	81

V.1.4 – Determinação da estrutura cristalina do composto bis(fenilsufonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutylamônio (PTB)	84
V.1.5 – Determinação da estrutura cristalina do composto bis(4-bromofenilsufonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutylamônio (PT2F1)	86
V.2 – Comparação dos Dados Cristalográficos.....	88
V.3 – Discussões.....	90
V.4 – Conformação das cadeias carbônicas dos cátions e interações intermoleculares.....	105
V.5 – O fragmento N=CS ₂	114
V.6 – Influência da estereoquímica dos ligantes sobre o fragmento MS ₄	115
VI– Considerações Finais.....	119
Apêndice A:	
A.1 – O Espaço Recíproco.....	121
A.2 – A lei de Bragg no espaço Recíproco.....	127
Apêndice B:	
A transformada de Fourier.....	132
Apêndice C:	
Convolução.....	136
Apêndice D:	
Tabelas Adicionais das Estruturas Resolvidas.....	138
D.1 – Composto NIDBU.....	139
D.2 – Composto NIBBU.....	142
D.3 – Composto NIJBU.....	146
D.4 – Composto PTB.....	148
D.5 – Composto PT2F1.....	150

Apêndice E:

Tabelas de distâncias e ângulos de ligação dos compostos estudados.....	154
E.1 – Composto NIDBU.....	154
E.2 – Composto NIBBU.....	156
E.3 – Composto NIJBU.....	160
E.4 – Composto PTB.....	162
E.5 – Composto PT2F1.....	164

Apêndice F:

Produção Científica.....	167
F.1 – Trabalhos em Eventos (2003 – 2004)	167
F.2 – Artigos Publicados em Periódicos.....	168
F.3 – Artigo submetido.....	168
Referências Bibliográficas.....	169

Lista de Figuras

Figura 1	Dois exemplos de compostos metallocenos.....	2
Figura 2	<i>Clusters</i> constituídos de dois, três, quatro, cinco e seis átomos metálicos.	3
Figura 3	Representação do átomo de cobalto coordenado pela vitamina B12.....	4
Figura 4	Complexos com o fragmento MS ₄ e ligantes ditiocarbimato.....	7
Figura 5	Rota sintética dos complexos de níquel(II), com ligantes ditiocarbimato, em estudo.....	8
Figura 6	Rota sintética dos dois complexos de platina(II), com ligantes ditiocarbimato, em estudo.....	8
Figura 7	Representação de um retículo tridimensional com a cela unitária em negrito.....	10
Figura 8	Ilustração de uma cela unitária tridimensional genérica caracterizada por três vetores (a , b e c correspondentes aos lados e que caracterizam as direções principais de translação) e por três ângulos (α , β , γ) entre os lados.....	11
Figura 9	Os 14 Retículos de Bravais.....	13
Figura 10	(a) Descrição dos índices de Miller; (b) Índices de Miller de planos reticulares.....	15
Figura 11	Um feixe de raios-X incide sobre um cristal <i>C</i> . Feixes difratados fortalecidos aparecem em certas direções, formando um padrão de Laue no filme fotográfico <i>F</i>	16
Figura 12	Um padrão de difração de raios-X de Laue a partir de um cristal de cloreto de sódio.....	16
Figura 13	O espectro eletromagnético.....	17
Figura 14	Espectro de raios-X do Molibdênio.....	18
Figura 15	Diagrama das transições eletrônicas que originam os raios-X	19
Figura 16	Representação esquemática de um tubo de raios-X.....	20
Figura 17	Espalhamento de raios-X por um elétron mostrando que a intensidade da radiação espalhada é proporcional a $\text{sen}^2\alpha$	21

Figura 18	Espalhamento coerente de raios-X por um elétron.....	22
Figura 19	Representação gráfica das condições de difração segundo Bragg.....	24
Figura 20	Curvas típicas do fator de espalhamento f . (a) para dois átomos diferentes. (b) Para cinco íons. Para íons com o mesmo número de elétrons (Na^+ e F^- ; Ca^{2+} , K^+ e Cl^-), quanto maior for o volume do íon, mais rápida é a variação de f com $\sin\theta / \lambda$. Para cada íon, indica-se o número atômico e o raio iônico em Å.....	26
Figura 21	Representação do Diagrama de Argand contendo a contribuição de quatro átomos para o Fator de Estrutura.....	29
Figura 22	Relação do vetor r com as coordenadas fracionárias de $P(x,y,z)$	31
Figura 23	Representação dos vetores F_{hkl} e $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$	33
Figura 24	Esfera de Ewald.....	40
Figura 25	Curvas de distribuição de probabilidade de $ E $ para estruturas centrossimétricas e não-centrossimétricas.....	45
Figura 26	Gráfico de Wilson.....	46
Figura 27	Comparação das funções $\rho(r)$ e $\rho(r)^2$ para uma estrutura unidimensional, com átomos iguais e discretos, sendo r o vetor posição de um ponto qualquer da cela unitária.....	48
Figura 28	Distribuição de probabilidade dos tripletes de uma estrutura não-centrossimétrica para diferentes valores do parâmetro G_{HK}	52
Figura 29	Representação vetorial da combinação de cinco tripletes do tipo $\varphi_{\text{H}} \equiv \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{H-K}}$, envolvendo uma mesma reflexão H.....	54
Figura 30	Curva de $P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{tg}(x)$, em função de x	55
Figura 31	Posição dos oito centros de inversão numa cela $P\bar{1}$	57
Figura 32	Projeção ao longo do eixo y de uma cela $P2_1$ com os eixos helicoidais de ordem 2 paralelos ao eixo b	59
Figura 33	Fluxograma do processo de determinação das fases por Métodos Diretos.....	59
Figura 34	Ilustração do difratômetro Kappa CCD.....	68
Figura 35	Representação do detector CCD.....	68

Figura 36	Representação do grupo espacial $P\bar{1}$, com suas operações de simetria e posições equivalentes.....	76
Figura 37	Representação do grupo espacial $P2_1/c$, com suas operações de simetria e posições equivalentes.....	79
Figura 38	Representação do grupo espacial $P2_1/n$, com suas operações de simetria e posições equivalentes.....	82
Figura 39	Representação MERCURY do composto NIDBU, na cela unitária.....	90
Figura 40	Representação da unidade assimétrica, na cela unitária do composto NIBBU.....	91
Figura 41	Representação MERCURY da cela unitária do composto NIJBU.....	92
Figura 42	Representação da cela unitária do composto PTB.....	93
Figura 43	Representação do composto PT2F1 na cela unitária.....	94
Figura 44	Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto NIDBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x, -y, -z$	94
Figura 45	Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto NIBBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.....	95
Figura 46	Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto NIJBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x, -y, -z$	95
Figura 47	Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto PTB, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x, -y+1, -z+1$	96
Figura 48	Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto PT2F1, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade simetria $i = -x+1, -y+1, -z$	96
Figura 49	Representação ORTEP-3 da unidade assimétrica com desordem ocupacional do composto PT2F1. Os elipsóides foram desenhados com 30% de probabilidade.....	99
Figura 50	Representação ORTEP-3 do cátion tetrabutílamônio do composto NIDBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 30% de probabilidade.....	101

Figura 51	Representação ORTEP-3 dos dois cátions tetrabutilamônio do composto NIBBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.....	102
Figura 52	Representação ORTEP-3 do cátion tetrabutilamônio do composto NIJBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.....	102
Figura 53	Representação ORTEP-3 dos cátions tetrabutilamônio do composto PTB, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.....	103
Figura 54	Representação ORTEP-3 do cátion tetrabutilamônio do composto PT2F1, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.....	103
Figura 55	Interações repulsivas no final das cadeias carbônicas C16–C17–C18–C19 e C12–C13–C14–C15, presentes no cristal do composto NIDBU.....	108
Figura 56	Representação da vizinhança da cadeia representada pelos átomos C27,C28,C29 e C30, do cátion tetrabutilamônio presente no composto NIBBU.....	110
Figura 57	Interações intermoleculares envolvendo as cadeias carbônicas dos cátions tetrabutilamônio, no cristal do composto NIJBU.....	111
Figura 58	Representação de algumas interações intermoleculares ao redor do cátion tetrabutilamônio, presentes no cristal do composto PTB.....	112
Figura 59	Representação de algumas interações intermoleculares ao redor do cátion tetrabutilamônio (sem desordem), presentes no cristal do composto PT2F1.....	113
Figura 60	Comparação dos ângulos S1–C1–N1 e S2–C1–N1.....	116
Figura 61	Representação vetorial dos efeitos estéricos entre os ligantes e os átomos S1 e S2.....	116
Figura 62	Razão entre os comprimentos de ligação M–S1 e M–S2 em função da razão entre os ângulos de ligação α e β	118
Figura A.1	Relação entre o vetor recíproco a^* e os vetores a , b e c	121
Figura A.2	Cela ortorrômbica no espaço direto.....	122
Figura A.3	Cela direta e recíproca do sistema ortorrômbico.....	123
Figura A.4	(A) Cela monoclinica no espaço direto e (B) face ac da cela..	124
Figura A.5	Celas direta e recíproca do sistema monoclinico.....	125

Figura A.6	Celas direta e recíproca do sistema triclinico.....	126
Figura A.7	Difração em termos do espaço recíproco.(a) O espaço recíproco e a esfera de reflexão. (b) Plano direto.....	127
Figura A.8	Esfera de reflexão para dois comprimentos de onda.....	129
Figura A.9	A esfera de reflexão e a esfera limite.(a) para o espaço recíproco definido como $1/d$. (b)para o espaço recíproco definido como λ/d	129
Figura A.10	Esferas de reflexão e retículos recíprocos para dois comprimentos de onda.....	131
Figura B.1	Várias funções compostas envolvendo funções δ e suas transformadas de Fourier.....	134
Figura C.1	Convolução de $f(x)$ com a função δ fora da origem.....	137
Figura C.2	Convolução de $f(x)$ com um arranjo de funções delta (δ).....	137

Lista de Tabelas

Tabela 1	Sistemas Cristalinos e Retículos de Bravais.....	12
Tabela 2	Os 230 grupos espaciais tridimensionais agrupados nos sistemas cristalinos e nos 32 grupos pontuais.....	14
Tabela 3	Variações dos sinais das reflexões, divididas em grupos de paridade, para uma cela $P\bar{1}$	58
Tabela 4	Distâncias de ligação dos átomos de hidrogênio a 293K, geradas pelo programa SHELXL-97 (Sheldrick, 1997).....	73
Tabela 5	Dados cristalográficos do composto NIDBU.....	77
Tabela 6	Dados cristalográficos do composto NIBBU.....	80
Tabela 7	Dados cristalográficos do composto NIJBU.....	83
Tabela 8	Dados cristalográficos do composto PTB.....	85
Tabela 9	Dados cristalográficos do composto PT2F1.....	87
Tabela 10	Dados cristalográficos para os complexos de bisditiocarbimato $[M(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ em estudo e análogos da literatura.....	89
Tabela 11	Equações dos planos e desvio quadrático médio dos átomos ao plano formado pelos fragmentos MS_4 , $C1-N1-S3$ e $C1^i-N1^i-S3^i$ (i = centro de inversão) ou $C8-N2-S6$	97
Tabela 12	Comparação das distâncias interatômicas do grupo desordenado 4-bromofenil, com os valores esperados, para o composto PT2F1.....	100
Tabela 13	Comparação das distâncias interatômicas dos cátions tetrabutylamônio dos compostos em estudo, com os valores esperados.....	104
Tabela 14	Varição dos ângulos de ligação dos átomos do cátion tetrabutylamônio.....	105
Tabela 15	Ângulos diedros do cátion tetrabutylamônio, mostrando a conformação das cadeias carbônicas, dos compostos estudados.....	106
Tabela 16	Geometria das interações presentes no cristal do composto NIDBU.....	107
Tabela 17	Geometria das interações presentes no cristal do composto NIBBU.....	109

Tabela 18	Geometria das interações presentes no cristal do composto NIJBU.....	111
Tabela 19	Geometria das interações intermoleculares presentes no cristal do composto PTB.....	112
Tabela 20	Geometria das interações intermoleculares presentes no cristal do composto PT2F1.....	113
Tabela 21	Comparação dos comprimentos e ângulos de ligação do fragmento N=CS ₂ em sais de ditiocarbimato de potássio e compostos de níquel(II) e de platina(II) com ditiocarbimato.....	114
Tabela 22	Comparação dos ângulos S1-C1-N1 e S2-C1-N1 e das ligações M-S1 e M-S2, para compostos que apresentam o ligante N-Rsulfonilditiocarbimato.....	117
Tabela A.1	Tabela A.1 – Relações do espaço direto/ recíproco do sistema ortorrômbico.....	123
Tabela A.2	Relações do espaço direto / recíproco do sistema monoclinico.	125
Tabela A.3	Relações do espaço direto/recíproco do sistema triclinico.....	126
Tabela A.4	Valores limite de medida do espaço recíproco.....	130
Tabela D.1	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o composto NIDBU.....	139
Tabela D.2	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutylamônio do composto NIDBU.....	140
Tabela D.3	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do anion complexo NIDBU.....	141
Tabela D.4	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutylamônio do composto NIDBU.....	141
Tabela D.5	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIBBU.....	142
Tabela D.6	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutylamônio do composto NIBBU.....	143
Tabela D.7	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do anion complexo NIBBU.....	144

Tabela D.8	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio do composto NIBBU.....	145
Tabela D.9	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o anion complexo do composto NIJBU.....	146
Tabela D.10	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutilamônio do composto NIJBU.....	146
Tabela D.11	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do anion complexo NIJBU.....	147
Tabela D.12	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio.....	147
Tabela D.13	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto PTB.....	148
Tabela D.14	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutilamônio do composto PTB.....	148
Tabela D.15	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do anion complexo PTB.....	149
Tabela D.16	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio do composto PTB.....	149
Tabela D.17	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto PT2F1.....	150
Tabela D.18	Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutilamônio do composto PT2F1.....	151
Tabela D.19	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do anion complexo PT2F1.....	152

Tabela D.20	Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio do composto PT2F1.....	153
Tabela E.1	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIDBU.....	154
Tabela E.2	Ângulos interatômicos ($^\circ$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIDBU.....	154
Tabela E.3	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o contra-íon tetrabutilamônio do composto NIDBU.....	155
Tabela E.4	Ângulos interatômicos ($^\circ$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o cátion tetrabutilamônio do composto NIDBU.....	155
Tabela E.5	Distâncias interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIBBU.....	156
Tabela E.6	Ângulos interatômicos ($^\circ$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIBBU.....	157
Tabela E.7	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto NIBBU.....	158
Tabela E.8	Ângulos interatômicos ($^\circ$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os cátions tetrabutilamônio do composto NIBBU.....	159
Tabela E.9	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIJBU.....	160
Tabela E.10	Ângulos interatômicos ($^\circ$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para ânion complexo do composto NIJBU.....	160
Tabela E.11	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto NIJBU.....	161
Tabela E.12	Ângulos interatômicos ($^\circ$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os cátions tetrabutilamônio do composto NIJBU.....	161

Tabela E.13	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o anion complexo do composto PTB.....	162
Tabela E.14	Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para anion complexo do composto PTB.....	162
Tabela E.15	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutylamônio do composto PTB.....	163
Tabela E.16	Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os cátions tetrabutylamônio do composto PTB.....	163
Tabela E.17	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto PT2F1.....	164
Tabela E.18	Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para ânion complexo do composto PT2F1.....	165
Tabela E.19	Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-ions tetrabutylamônio do composto PT2F1.....	166
Tabela E.20	Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o cátion tetrabutylamônio do composto PT2F1.....	166

Lista de Abreviaturas e Siglas

Bu_4N^+ – Íon tetrabutilamônio

C_{ar} – Carbono aromático.

C_{sp^3} – Carbono com hibridação sp^3 .

DNA – Ácido Desoxirribonucléico.

NIDBU – bis(2,5-diclorofenilsufonilditiocarbimato) níquelato(II) de tetrabutilamônio.

NIBBU – bis(4-iodofenilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutilamônio.

NIJBU – bis(etilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutilamônio.

PTB – bis(fenilsufonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutilamônio.

PT2F1 – bis(4-bromofenilsufonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutilamônio.

Resumo

Sais e complexos de ditiocarbamato são compostos bem conhecidos por suas amplas e variadas aplicações. Por exemplo, ditiocarbamato e seus derivados são muito ativos como aceleradores de vulcanização da borracha. Muitos ânions e complexos de ditiocarbamato apresentam atividade biológica e são usados como fungicidas e bactericidas. Além de terem sido pouco estudados, o interesse na síntese e caracterização de complexos metálicos de ditiocarbimatos é devido às suas similaridades com compostos de ditiocarbamatos. Complexos de níquel(II) e de platina(II) com bisditiocarbimatos são espécies aniônicas e a possibilidade de variar os contra-íons pode melhorar sua atividade biológica.

No presente trabalho foi realizada a elucidação estrutural, por difração de raios-X, de cinco compostos inéditos, dois de platina(II) e três de níquel(II) com ditiocarbimato: bis(2,5-diclorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIDBU), bis(4-iodofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIBBU), bis(etilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIJBU), bis(fenilsufonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutylamônio (PTB) e bis(4-bromofenilsufonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutylamônio (PT2F1).

Todos os compostos estudados são constituídos por dois cátions tetrabutylamônio e um ânion complexo. O átomo metálico está coordenado por 4 átomos de enxofre de dois ligantes R-sufonilditiocarbimato, numa geometria quadrado planar distorcida. Com exceção do composto NIBBU, os demais cristalizam com o átomo metálico localizado em um centro de inversão. A geometria do ânion complexo depende, principalmente, do substituinte R do ligante R-sufonilditiocarbimato. No empacotamento cristalino dos 5 compostos estão presentes interações fracas do tipo $C_{sp^3}-H \cdots X$ ($X = O, N$ e/ou S e Cl) entre o cátion e o ânion complexo.

Abstract

Dithiocarbamate salts and its complexes are well known because of their wide range of applications. For example, dithiocarbamate and derivatives are very active accelerators in rubber vulcanization. Many dithiocarbamates, anions and complexes, show biological activity and are used as fungicides and bactericides. Besides being less investigated, interest in the synthesis and characterization of dithiocarbamate metal complexes is due to their similarity with dithiocarbamates. The nickel(II) and platinum(II) bisdithiocarbamate complexes are necessarily anionic species. Thus, the use of active counter ions could improve their biological activity.

In the present work, the structural elucidation, by X-ray diffraction, is presented of two novel platinum(II) and three novel nickel(II) compounds with the R-dithiocarbamate anion: tetra-n-butylammonium bis(2,5-dichlorophenylsulphonyldithiocarbimato) nickelate(II) (NIDBU), tetra-n-butylammonium bis(4-iodophenylsulphonyldithio carbimato)nickelate(II) (NIBBU), tetra-n-butylammonium bis(ethylsulphonyldithio carbimato)nickelate(II) (NIJBU), tetra-n-butylammonium bis(phenylsulphonyldithio carbimato)platinate(II) (PTB) and tetra-n-butylammonium bis(4-bromophenyl sulphonyldithiocarbimato)platinate(II) (PT2F1).

The compounds studied are constituted by two tetra-n-butylammonium cations and one complex anion. The metallic atom is coordinated by 4 sulfur atoms of two R-sulphonyldithiocarbimato ligands, in a distorted square-planar configuration. With the exception of NIBBU, in all other compounds the metallic atom crystallizes in an inversion center. The complex anion geometry mainly depends on the R group of the R-sulphonyldithiocarbimato ligand. The crystal packing of the 5 compounds presents weak interactions as $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X = O, N$ and/or S and Cl) between the cation and the complex anion.

I - INTRODUÇÃO

Um composto de coordenação ou complexo metálico pode ser definido como um composto formado entre um ácido e uma base de Lewis, sendo o ácido de Lewis um receptor de pares de elétrons, e a base de Lewis, uma espécie capaz de doar pares de elétrons. Às bases de Lewis ligadas ao íon metálico nestes compostos dá-se o nome de ligantes, os quais podem ser íons, espécies moleculares, ou até macromoléculas (Jones, 2002).

Os compostos de coordenação são estruturalmente caracterizados por um elemento metálico central envolvido pelos ligantes, distribuídos segundo direções bem definidas no espaço. O número de pares de elétrons provenientes dos átomos doadores dos ligantes, aos quais o metal se encontra ligado diretamente, define o número de coordenação, ou seja, o número de ligantes ou de átomos doadores ligados diretamente ao metal (Jones, 2002). A diversidade dos arranjos possíveis ao redor do íon central pode originar vários tipos de isomeria, tais como: isomeria de ligação, isomeria geométrica (cis e trans) e isomeria óptica (Felicíssimo et al., 1982).

As propriedades dos compostos de coordenação são determinadas conjuntamente, pelo íon metálico e pelos ligantes.

Compostos que contêm uma ou mais ligações metal-carbono são chamados de compostos organometálicos, os quais tornaram-se um tópico de grande interesse a partir da década de 50. A pesquisa nesta área rendeu frutos e resultou na concessão de dois prêmios Nobel. O primeiro deles foi concedido a K. Ziegler e G. Natta, em 1963, pelo trabalho realizado sobre a polimerização de alquenos usando catalisadores organometálicos. O segundo prêmio foi ganho por G. Wilkinson e E. O. Fisher, em 1973, pelo trabalho desenvolvido em química organometálica, especialmente de "compostos-sanduíche", ou metallocenos, nos quais o metal de transição é o "recheio" contido entre os dois alquenos cíclicos planos em uma estrutura do tipo sanduíche, como ilustrado na Figura 1 (Jones, 2002).

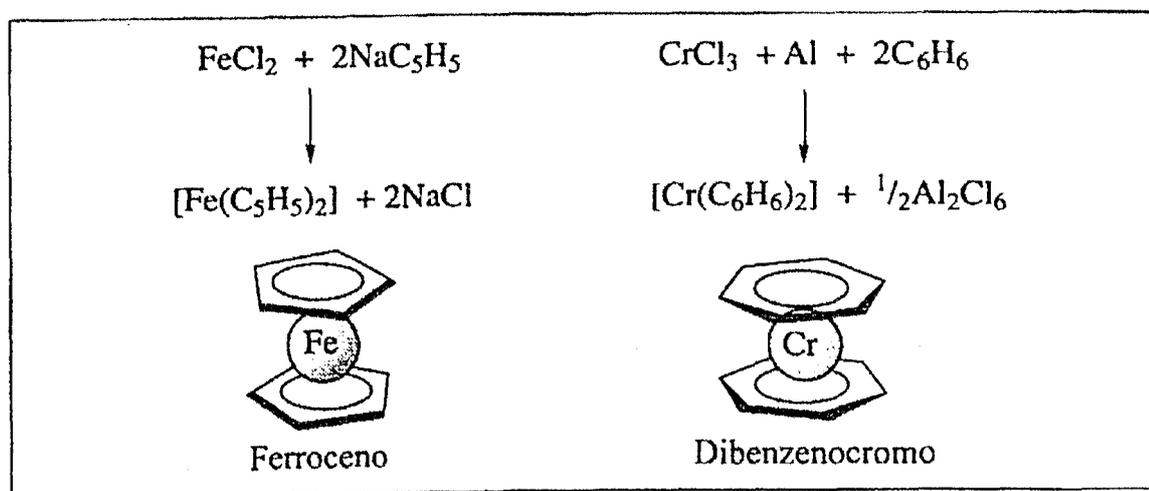


Figura 1 –Dois exemplos de compostos metalocenos.

Outro tópico de grande interesse a partir dos anos 50 diz respeito ao mecanismo de transferência de elétrons entre íons de metais de transição em solução. Por seu trabalho neste tópico, H. Taube ganhou o prêmio Nobel em 1983. Antes disto, o prêmio Nobel de 1981 foi concedido a K. Fukui e R. Hoffmann pelo trabalho sobre modelos teóricos da ligação e reatividade que incluíram estudos de compostos de elementos de transição. A capacidade dos metais de transição de formar ligações diretas entre si resultou em uma outra área de pesquisa bastante ativa. Foram sintetizados *clusters* metálicos contendo de dois até centenas de átomos metálicos ligados por ligações metal-metal. O interesse agora tem sido investigar o ponto em que um grupo de átomos metálicos se torna suficientemente pequeno e deixa de se comportar como um material metálico, passando a assumir as propriedades de uma entidade molecular.

Os estudos sobre os elementos de transição continuam dando importantes contribuições à ciência química e à tecnologia. O desenvolvimento de novos catalisadores e reagentes é uma área em intensa atividade. Exemplos de tópicos sob ativa investigação incluem a ativação de hidrocarbonetos saturados por complexos de ródio ou de lutécio, novas sínteses de produtos opticamente ativos empregando compostos metálicos quirais e a polimerização estereoespecífica de olefinas catalisada por compostos de metais de transição. A capacidade dos metais de transição em se ligar a várias moléculas orgânicas tem sido explorada na construção de novas arquiteturas moleculares bi- e tridimensionais.

O final do século XX testemunhou também o crescimento extraordinário do entendimento de sistemas biológicos contendo íons de metais de transição. As estruturas

cristalinas de várias proteínas foram determinadas, e até mesmo a estrutura de uma enzima nitrogenase, que havia sido investigada durante vários anos, foi elucidada. Este composto notável usa um *cluster* metálico (Figura 2) composto de ferro e molibdênio para converter o nitrogênio atmosférico em amônia nas condições ambientais (Jones, 2002).

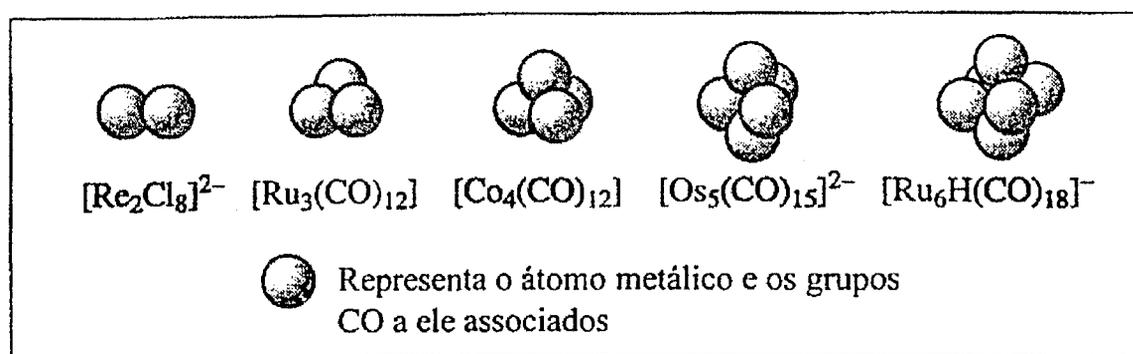


Figura 2 – Clusters constituídos de dois, três, quatro, cinco e seis átomos metálicos.

As propriedades dos elementos de transição são exploradas em uma variedade de aplicações. Alguns metais são empregados em grandes quantidades, particularmente o ferro, nos materiais estruturais, ao passo que outros são usados em pequenas quantidades em aplicações especializadas, como na síntese de compostos químicos de alto valor agregado.

Vários metais de transição são elementos-traços essenciais aos organismos vivos, de modo que uma das aplicações médicas dos metais de transição envolve o tratamento de doenças causadas pela deficiência destes metais. Por exemplo, são usados preparados de ferro para o tratamento de anemias e suplementos dietéticos contendo cobalto na forma da vitamina B12, cujo derivado ciano está mostrado na Figura 3. O tratamento oposto envolve a remoção do excesso de íons metálicos do corpo humano pelo uso de compostos, às vezes chamados de agentes seqüestrantes, que se ligam seletiva e fortemente a íons metálicos específicos, por exemplo ditiocarbamatos (Jones, 2002).

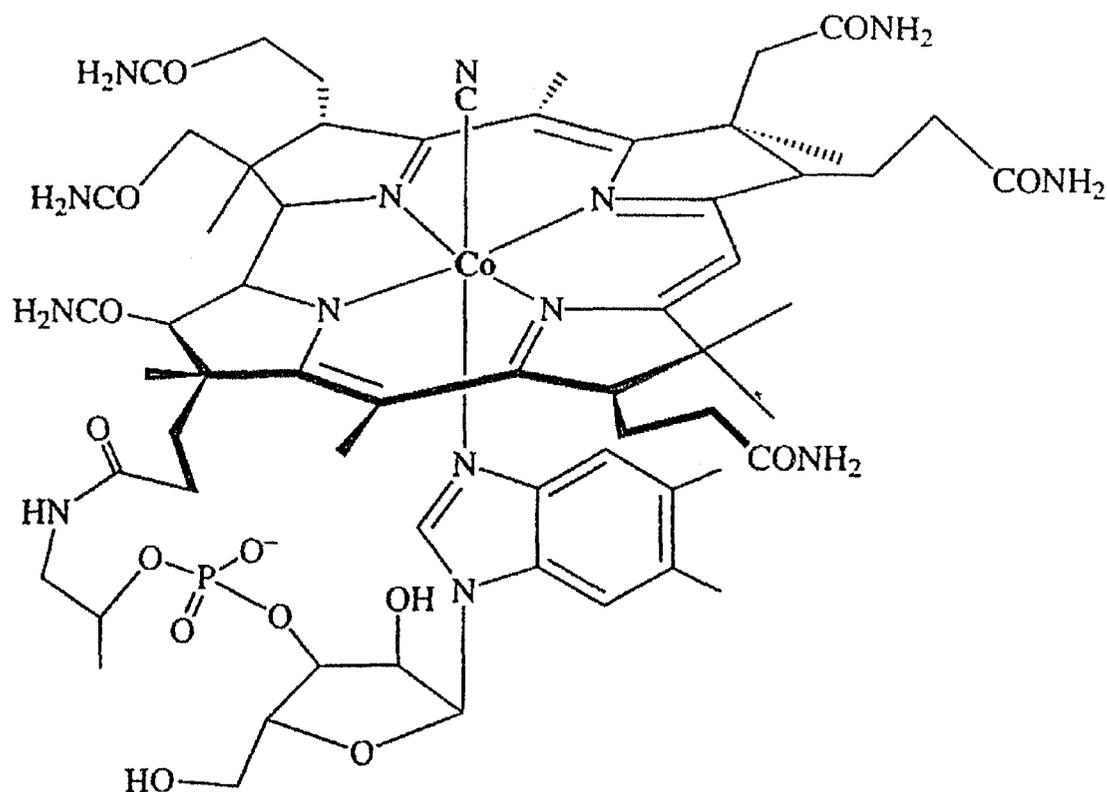


Figura 3 – Representação do átomo de cobalto coordenado pela vitamina B12.

Exemplos importantes deste tipo de tratamento é a remoção do excesso de cobre do organismo de pacientes que sofrem da doença de Wilson e a remoção de ferro dos pacientes que têm excesso deste metal no organismo, por causa de repetidas transfusões de sangue. Outras aplicações terapêuticas importantes dos compostos de metais de transição incluem o tratamento de câncer com drogas de platina como a *cis*-platina (*cis*-Pt), descoberta em 1965 por Rosenberg e colaboradores, que é altamente efetiva na inibição da divisão celular (Marzano et al., 2002). Até hoje, a *cis*-platina é uma das drogas mais amplamente utilizadas devido à sua elevada eficiência no tratamento de 70 a 90% dos tumores testiculares, e se combinada com outras drogas, ela se torna bastante efetiva no tratamento do câncer de cérebro, ovário, bexiga e de mama (Weiss & Christian, 1993). Entretanto, este composto possui vários efeitos colaterais, como náuseas, vomito e, particularmente, alta nefrotoxicidade.

Para reduzir a toxicidade de drogas baseadas em platina(II), compostos contendo átomos de enxofre como doadores de elétrons (especialmente ditiocarbamatos) tem sido administrados como antídotos (Hamers et al., 1993).

Recentemente, novos complexos de Pd(II), Pt(II) e Pt(IV) tem sido sintetizados, na tentativa de se combinar atividade anti-cancer e menores efeitos colaterais (Von

Nussbaum & Danishefsky, 2000). Dessa forma, aproximadamente 3.000 complexos de platina tem sido testados in-vitro e in-vivo, e apenas alguns mostraram propriedades quimioterapêuticas adequadas para tentativas clínicas. Entre estes, são conhecidas as carboplatinas (Stephen, 1996) e as oxaliplatinas (Kidani et al., 1996). Entretanto, esta nova geração de drogas é menos efetiva que a *cis*-platina.

Nos últimos anos, pesquisadores como Giovagnini e Fregona (Marzano et al., 2002), vem estudando e realizando a síntese de alguns complexos de platina(II) contendo ditiocarbamato (S_2C-NR_2). Estes compostos são menos tóxicos e mais efetivos que a *cis*-platina, de acordo com o estudo in-vitro realizado em células tumorais resistentes a *cis*-platina.

De forma geral, sais e complexos metálicos de ditiocarbamato vem sendo extensivamente estudados, devido às suas amplas e variadas aplicações. Por exemplo, complexos de ferro(II) de ditiocarbamato estão sendo utilizados para o monitoramento de óxido nítrico em sistemas biológicos, permitindo sua medida por espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) (Zweier et al., 1995; Mulsch et al., 1992). Ânions ditiocarbamatos podem agir como quelante terapêutico para retirar íons metálicos de meio intracelular (Jones et al., 1994; Kojima et al., 1994). Além disso, pode-se destacar a aplicação desses complexos em química analítica (Spek & Stari, 1966), síntese orgânica (Birko, 1984), medicina (Korablev, 1971), biologia (Thorn & Ludwig, 1962), como aceleradores do processo de vulcanização da borracha (Bloch, 1972; Coucouvanis, 1970), agente de flotação (Glembotskii et al., 1973), fungicidas e pesticidas (Coucouvanis, 1970), protetores de radiação (Tomson, 1964), antioxidantes (Scott, 1979) e fotoestabilizadores de polímeros (Goldfarb et al., 1982).

Complexos de platina(II) com bisditiocarbimato ($[Pt(S_2C=N)_2]$) são necessariamente espécies aniônicas. Então, o uso de contra-íons ativos, pode aumentar a atividade biológica, e a utilização de diferentes cátions também pode permitir a variação de solubilidade desses compostos.

Hadjkoslas e outros pesquisadores (Hadjkoslas et al., 1987; Tian et al., 1996), demonstraram que complexos de ditiocarbimato ($S_2C=NR$), similares aos de ditiocarbamato (S_2C-NR_2), podem ser obtidos tratando-se complexos de ditiocarbamato N-mono-substituídos, do tipo $[M(S_2CNHR)_2]$ ($M = Ni, Pd, Pt$), com bases fortes, que além de interagirem com o metal, também removem o próton do átomo de nitrogênio para formar ditiocarbimatos aniônicos M(II). Estes complexos desprotonados são isolados e usados para sintetizar compostos semelhantes que são difíceis ou impossíveis

de serem obtidos por preparação direta (Hadjikostas, 1989).

O interesse na síntese e caracterização de complexos metálicos de ditiocarbimato é devido às suas similaridades com compostos de ditiocarbamato e ao fato de terem sido pouco estudados (Nieuwenhuizen et al., 1997; Coucouvanis, 1969). Ditiocarbamatos de níquel(II) geralmente reagem com fosfinas para formar complexos com o cromóforo NiS_2P_2 (Thiuraman & Ramalingan, 2000). Complexos contendo o cromóforo $NiXS_2P$ ($X =$ halogênio) são usualmente obtidos reagindo NiX_2 com ditiocarbamato e PR_3 ($R =$ alquil/arila) (Manohar et al., 2001). Complexos contendo o cromóforo $NiXS_2P$ tem mostrado atividade catalítica, especialmente para oligomerização de olefinas (Cavell et al., 1998; Bennet & Thorton, 1992; Foulds et al., 1994). Muitos complexos que envolvem níquel(II), e ligantes do tipo fosfina e ditiocarbamato, como $[Ni(L)(PR_3)_2]^+$, $[Ni(L)(P-P)_2]^+$, $[NiX(L)(PR_3)_2]$ e $[NiX(L)(P-P)_2]$ ($L =$ muitos ditiocarbamatos, $R =$ grupos variados, $X =$ haletos e pseudo-haletos e $P-P =$ difosfinas) vem sendo caracterizados (Ramalingan et al., 1987; Pastorek et al., 2000).

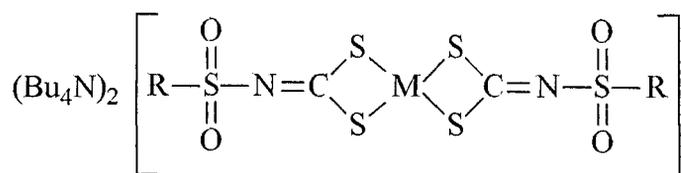
Ditiolatos do grupo VIII contendo cromóforos MS_4 planares mostram variações interessantes em suas reações com bases de Lewis (Chakravorty, 1966; Fackler & Sieidel, 1969). Ditiolatos de Pd(II) e Pt(II) moles interagem preferencialmente com fosfinas moles para dar origem a cromóforos MS_2P_2 planares (Lin et al., 1978; Alison & Stephenson, 1973). Em solução, o cromóforo MS_3P_2 com geometria pirâmide quadrada também tem sido reportado para $M = Pd(II), Pt(II)$. Estudos estruturais detalhados de uma variedade de cromóforos do tipo MS_2P_2 têm sido efetuados (Fackler et al., 1982; Anderson et al., 1982). Diferente de seus congêneres, o Ni(II) é um acceptor linear. Complexos de Ni(II) contendo cromóforos NiS_4 em ditiocarbamatos planares reagem preferencialmente com bases de Lewis moles tais como fosfinas, melhor do que com bases nitrogenadas duras como NH_3 e piridina (Jorgensen, 1964; Ramalingam et al., 1993).

Neste contexto, o grupo de pesquisa do Dr. Marcelo R. L. Oliveira, do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, vem efetuando a síntese e a caracterização estrutural de novos sais de níquel contendo o ligante ditiocarbimato com o grupo cromóforo NiS_4 : $(Bu_4N)_2[Ni(RSO_2N=CS_2)_2]$, ($R = CH_3; C_6H_5; 4-ClC_6H_4; 2-CH_3C_6H_4; 4-BrC_6H_4; 4-IC_6H_4; 2,5-ClC_6H_3; C_2H_5$ e $Bu_4N^+ =$ ion Tetrabutylamônio) (Oliveira et al., 1997; 2003) e o grupo cromóforo NiS_2P_2 : $[Ni(PPh_3)_2(RSO_2N=CS_2)]$, (sendo $R = 2-CH_3C_6H_4; 4-CH_3C_6H_4; 4-BrC_6H_4$ e $PPh_3 =$ Trifenilfosfina) (Oliveira et al., 2002). Além desses compostos, recentemente (Oliveira et al., 2004), foi realizada a

síntese de sais de platina(II) com bisditiocarbimato, contendo o fragmento PtS_4 : $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]$, ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ e $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$).

II - Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo determinar as estruturas cristalinas, por difração de raios-x, dos sais ilustrados na Figura 4, que contém ânions complexos de platina e de níquel com ligantes ditiocarbimato e tetrabutilamônio como contra-íon. Este estudo visa a análise da influência dos grupos R na geometria dos ânions complexos e no empacotamento cristalino.



($\text{M} = \text{Ni}$ e $\text{R} = 4\text{-IC}_6\text{H}_4$): bis(4-iodofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio.

($\text{M} = \text{Ni}$ e $\text{R} = 2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$): bis(2,5-diclorofenilsufonilditiocarbimato) níquelato(II) de tetrabutilamônio.

($\text{M} = \text{Ni}$ e $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$): bis(etilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutilamônio.

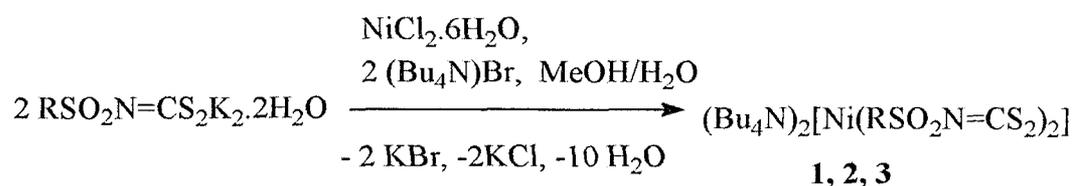
($\text{M} = \text{Pt}$ e $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$): bis(fenilsufonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutilamônio.

($\text{M} = \text{Pt}$ e $\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$): bis(4-bromofenilsufonilditiocarbimato)platino(II) de tetrabutilamônio.

Figura 4 – Complexos com o fragmento MS_4 e ligantes ditiocarbimato.

Os compostos níquel (Ni) e platina (Pt) foram obtidos de acordo com as rotas sintéticas ilustradas nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

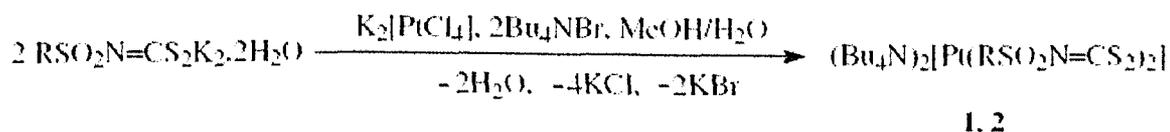
Os compostos de níquel (Figura 5) foram sintetizados, a temperatura ambiente, usando soluções de cloreto de níquel hexaidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), brometo de tetrabutilamônio (Bu_4NBr) e R-sufonilditiocarbimato de potássio ($\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2\text{K}_2$) nas proporções estequiométricas em uma mistura de metanol/água 1:1. A mistura reacional foi deixada sob agitação durante duas horas. O produto obtido foi filtrado, lavado com água e recristalizado em uma mistura de metanol, água e clorofórmio ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$) (Andrade et al., 2004).



1 (R = 4-IC₆H₄) 2 (R = 2,5-ClC₆H₃) 3 (R = C₂H₅)

Figura 5 – Rota sintética dos complexos de níquel(II), com ligantes ditiocarbimato, em estudo.

Os compostos de platina (Figura 6) foram obtidos, a temperatura ambiente, usando soluções de tetracloroplatinato(II) de potássio (K₂[PtCl₄]), brometo de tetrabutilamônio (Bu₄NBr) e R-sulfonilditiocarbimato de potássio (RSO₂N=CS₂K₂) nas proporções estequiométricas em uma mistura de metanol/água 1:1. A mistura reacional foi deixada sob agitação durante 3 horas. O sólido amarelo obtido foi filtrado, lavado com água destilada e secado à pressão reduzida por um dia. Monocristais foram obtidos por evaporação lenta de soluções dos compostos em metanol/água 4:1 (Oliveira et al., 2004).



1 (R = C₆H₅) 2 (R = 4-BrC₆H₄)

Figura 6 – Rota sintética dos dois complexos de platina(II), com ligantes ditiocarbimato, em estudo.

III – Fundamentos Teóricos

Até 1911 a Cristalografia tinha por objetivo o estudo dos cristais atendo-se à determinação da simetria, dos índices de Miller de suas faces, das dimensões relativas da cela unitária e de algumas propriedades físicas, tais como índices de refração e densidade.

Após 1911 a Cristalografia passou a ter por objetivo essencial o conhecimento da estrutura dos materiais (independentemente do seu estado físico e da sua origem) e das relações entre essa estrutura e suas propriedades (SBCr, 2004).

Na verdade, a cristalografia de raios-X é um método muito poderoso, pois possibilita determinar a localização detalhada dos átomos no cristal e proporciona, de maneira precisa, informações sobre distâncias interatômicas, ângulos de ligação, estereoquímica, parâmetros vibracionais, efeitos de conformação dos compostos, e até a presença de interações inter e intramoleculares, usando para isso, uma amostra cristalina de tamanho mínimo.

III.1 – Cristais

Os materiais sólidos apresentam basicamente três tipos de arranjos de átomos, íons ou moléculas: amorfos, semicristalinos e cristalinos.

Os materiais amorfos são absolutamente desorganizados, lembrando um sistema líquido, no qual as partículas tivessem perdido a mobilidade. Observa-se ordem à curta distância, devido a interações fortes partícula-partícula. Esta regularidade leva a efeitos de difração que permitem deduzir a natureza da ordem a curto alcance, principalmente quanto às distâncias médias existentes ao redor de um átomo; mas, não se pode identificar seqüências ordenadas de partículas. Um exemplo desses materiais é o vidro.

Os materiais semicristalinos possuem ordem parcial, em geral apenas em uma ou duas dimensões. Exemplos importantes são materiais biológicos (DNA e as proteínas fibrosas), polímeros vegetais (celulose) e vários polímeros sintéticos (SBCr, 2004).

O outro tipo de sólido é o **cristalino**, no qual se observa ordem à longa distância e, portanto, periodicidade na seqüência das partículas.

A espontaneidade de um processo, à pressão e temperatura constantes, é dada pela variação de energia livre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH é a variação de entalpia e $T\Delta S$ é o produto da temperatura pela variação de entropia. O processo será espontâneo se $\Delta G < 0$.

O estado organizado é muito estável, pois, apesar da baixa entropia ($\Delta S < 0$), o fator energético ΔH é altamente favorecido ($\Delta H < 0$), já que as interações observadas são multidirecionais, minimizam as repulsões e maximizam as atrações.

Um cristal é constituído por “motivos estruturais” que se repetem regularmente; estes motivos podem ser átomos, moléculas ou íons. Uma rede ou retículo espacial é um conjunto de pontos, de extensão infinita, cada qual com a vizinhança bem determinada e semelhante à dos outros pontos, e que define a estrutura do cristal, como ilustrado na Figura 7. A rede espacial é descrita por um paralelepípedo (cela unitária), que se repete periodicamente por translação ao longo de 3 direções. O tamanho e a forma da cela unitária são caracterizados pelos eixos cristalográficos (vetores **a**, **b** e **c**) ou pelos parâmetros de cela (comprimento das arestas a , b , c e ângulos α , β , γ), como pode ser visto na Figura 8 (Cullity & Stock, 2001).

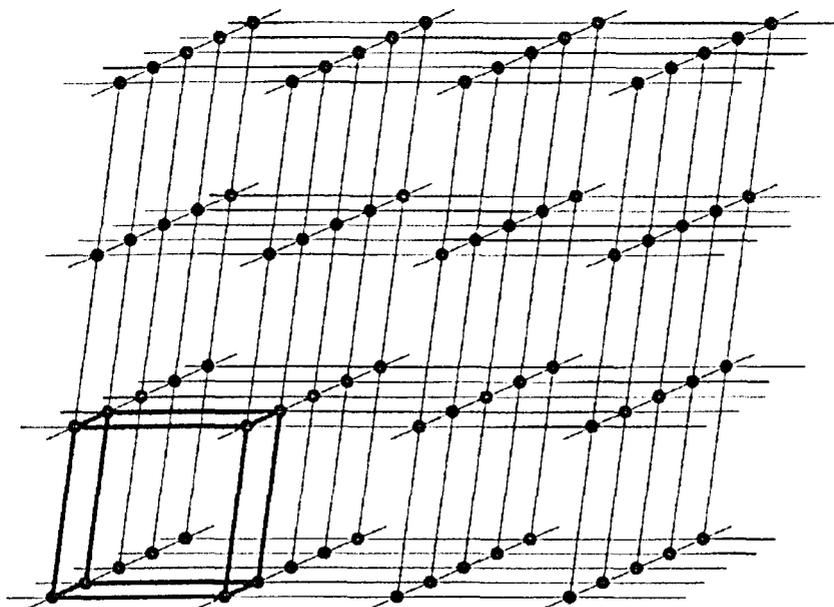


Figura 7 – Representação de um retículo tridimensional com a cela unitária em negrito.

A espontaneidade de um processo, à pressão e temperatura constantes, é dada pela variação de energia livre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde ΔH é a variação de entalpia e $T\Delta S$ é o produto da temperatura pela variação de entropia. O processo será espontâneo se $\Delta G < 0$.

O estado organizado é muito estável, pois, apesar da baixa entropia ($\Delta S < 0$), o fator energético ΔH é altamente favorecido ($\Delta H < 0$), já que as interações observadas são multidirecionais, *minimizam as repulsões e maximizam as atrações*.

Um cristal é constituído por “motivos estruturais” que se repetem regularmente; estes motivos podem ser átomos, moléculas ou íons. Uma rede ou retículo espacial é um conjunto de pontos, de extensão infinita, cada qual com a vizinhança bem determinada e semelhante à dos outros pontos, e que define a estrutura do cristal, como ilustrado na Figura 7. A rede espacial é descrita por um paralelepípedo (cela unitária), que se repete periodicamente por translação ao longo de 3 direções. O tamanho e a forma da cela unitária são caracterizados pelos eixos cristalográficos (vetores **a**, **b** e **c**) ou pelos parâmetros de cela (comprimento das arestas *a*, *b*, *c* e ângulos α , β , γ), como pode ser visto na Figura 8 (Cullity & Stock, 2001).

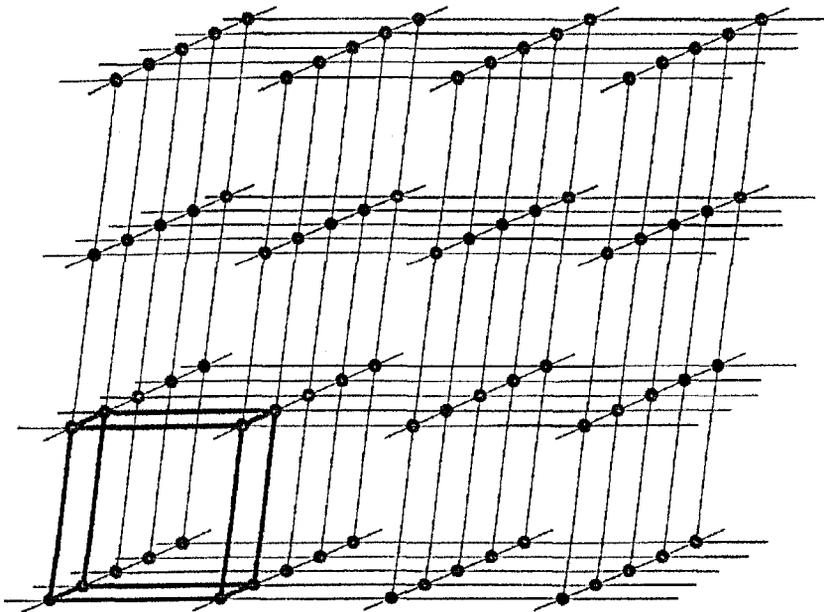


Figura 7 – Representação de um retículo tridimensional com a cela unitária em negrito.

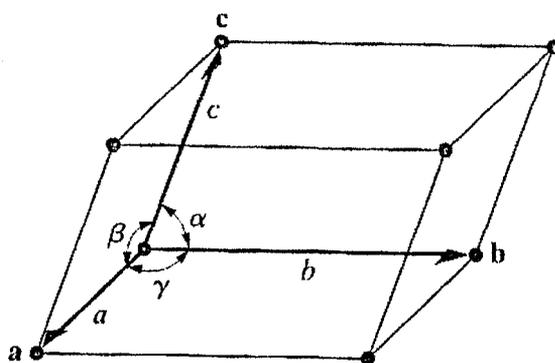


Figura 8 – Ilustração de uma célula unitária tridimensional genérica caracterizada por três vetores (\mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} correspondentes aos lados e que caracterizam as direções principais de translação) e por três ângulos (α , β , γ) entre os lados.

Existem sete tipos de poliedros (celas unitárias) possíveis. Eles correspondem aos 7 sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal ou romboédrico, hexagonal e cúbico. Quando a cela unitária contém apenas um ponto reticular (um vértice é compartilhado por 8 celas unitárias vizinhas), ela é Primitiva (P). A cela é corpo-centrada (I) quando o centro do poliedro for equivalente a um dos vértices. Ela é base-centrada (A, B ou C) quando os centros de um par de faces opostas forem idênticos aos vértices. A cela é face-centrada (F) quando os centros de todas as faces forem equivalentes aos vértices.

A combinação dos 7 sistemas cristalinos com as possibilidades de centragem geram os 14 Retículos de Bravais, que receberam o nome do matemático francês que demonstrou haver somente 14 retículos compatíveis com o estado cristalino.

As características geométricas dos 7 sistemas cristalinos estão mostrados na Tabela 1. A Figura 9 ilustra os sete sistemas cristalinos e os 14 retículos de Bravais (Giacovazzo et al., 1992).

Tabela 1 – Sistemas Cristalinos e Retículos de Bravais

Sistema cristalino	Parâmetros de cela	Simetria Essencial	Retículos de Bravais	Símbolo de Bravais
Triclínico	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Nenhuma	Primitivo	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \gamma = 90^\circ,$ $\beta \neq 90^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 2	Primitivo Base Centrada	P C
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Três eixos de rotação de ordem 2 perpendiculares	Primitivo Corpo Centrado Base Centrada Face Centrada	P I C F
Trigonal ou Romboédrico	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 3	Primitivo	P/R
Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 4	Primitivo Corpo Centrado	P I
Hexagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	Um eixo de rotação de ordem 6	Primitivo	P
Cúbico	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quatro eixos de rotação de ordem 3 ao longo das diagonais de corpo do cubo	Primitivo Corpo Centrado Face Centrada	P I F

O empacotamento regular dos “motivos estruturais” no retículo cristalino, freqüentemente, leva à coexistência de eixos de simetria próprios ou impróprios, com ou sem componentes translacionais, resultando em 230 grupos espaciais tridimensionais, ilustrados na Tabela 2 (Hahn, 1996).

A combinação dos 32 grupos pontuais tridimensionais de simetria (obtidos pelas combinações de eixos próprios e impróprios que se interceptam em um ponto) com os 14 retículos de Bravais gera somente 73 grupos espaciais. Os demais podem ser obtidos

substituindo-se os eixos de simetria por eixos de rotação com translação e os planos de simetria por planos de simetria com translação.

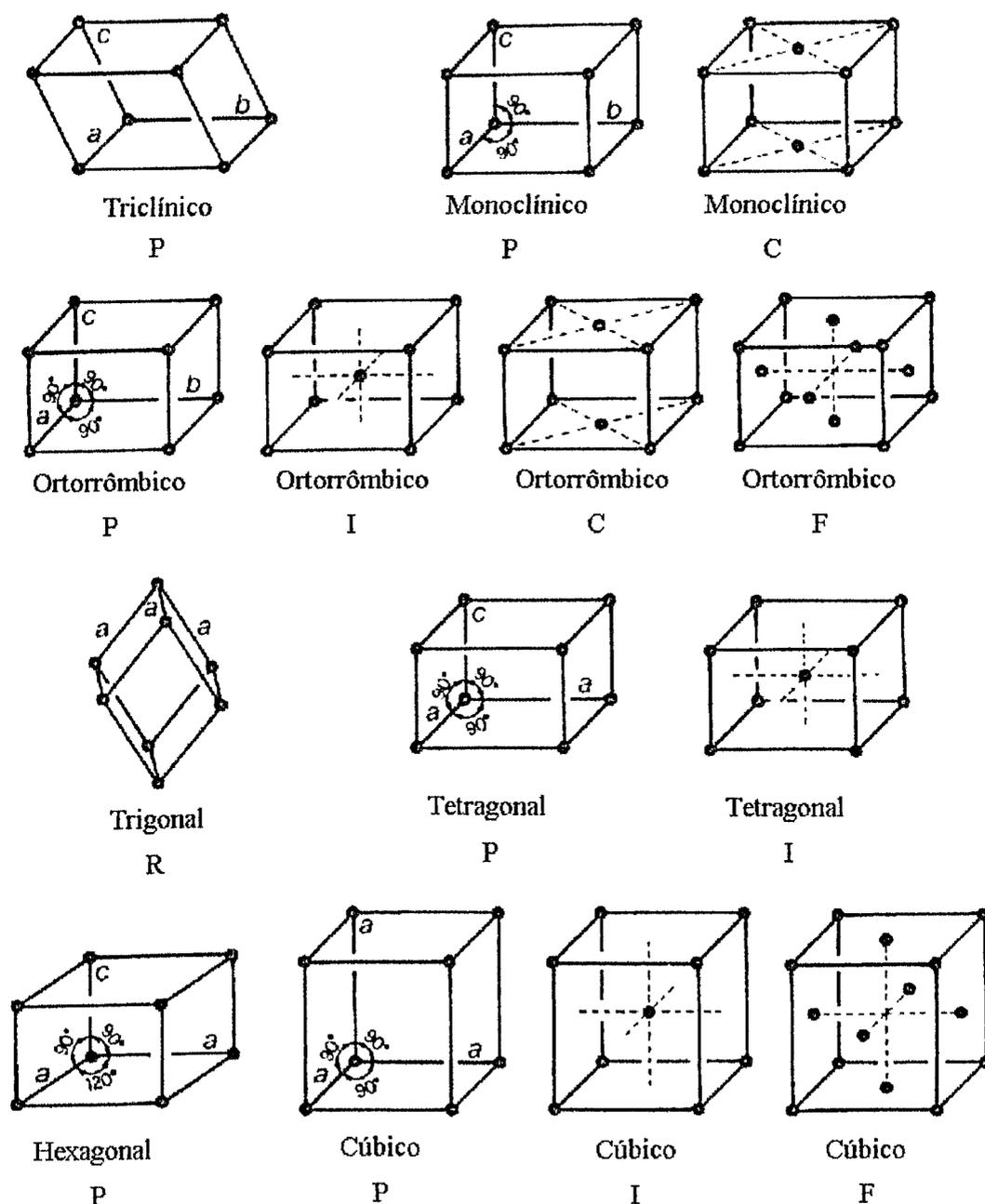


Figura 9 – Os 14 Retículos de Bravais.

Como consequência da presença de elementos de simetria, vários “motivos estruturais” equivalentes por simetria coexistirão dentro da cela unitária. Desta forma, a menor parte da cela unitária, que gerará a cela toda por aplicação das operações de simetria, é chamada unidade assimétrica (Giacovazzo et al., 1992).

Tabela 2 – Os 230 grupos espaciais tridimensionais agrupados nos sistemas cristalinos e nos 32 grupos pontuais

Sistema Cristalino	Grupo Pontual	Grupo Espacial
Triclínico	1	P1
	$\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoclínico	2	P2, P2 ₁ , C2
	m	Pm, Pc, Cm, Cc
	2/m	P2/m, P2 ₁ /m, C2/m, P2/c, P2 ₁ /c, C2/c
Ortorrômbico	222	P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222 ₁ , C222, F222, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
	mm2	Pmm2, Pmc2 ₁ , Pcc2, Pma2 ₁ , Pca2 ₁ , Pnc2 ₁ , Pmn2 ₁ , Pba2, Pna2 ₁ , Pnn2, Cmm2, Cmc2 ₁ , Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2
	mmm	Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnmm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Cccm, Cmna, Ccca, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma
Tetragonal	4	P4, P4 ₁ , P4 ₂ , P4 ₃ , I4, I4 ₁
	$\bar{4}$	$P\bar{4}$, $I\bar{4}$
	4/m	P4/m, P4 ₂ /m, P4/n, P4 ₂ /n, I4/m, I4 ₁ /a
	422	P422, P42 ₁ 2, P4 ₁ 22, P4 ₁ 2 ₁ 2, P4 ₂ 22, P4 ₂ 2 ₁ 2, P4 ₃ 22, P4 ₃ 2 ₁ 2, I422, I4 ₁ 22
	4mm	P4mm, P4bm, P4 ₂ cm, P4 ₂ nm, P4cc, P4nc, P4 ₂ mc, P4 ₂ bc, I4mm, I4cm, I4 ₁ md, I4 ₁ cd
	$\bar{4}m$	$P\bar{4}2m$, $P\bar{4}2c$, $P\bar{4}2_1m$, $P\bar{4}2_1c$, $P\bar{4}m2$, $P\bar{4}c2$, $P\bar{4}b2$, $P\bar{4}n2$, $I\bar{4}m2$, $I\bar{4}c2$, $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}2d$
	4/mmm	P4/mmm, P/mcc, P4/nbm, P4/nnc, P4/mbm, P4/mmc, P4/nmm, P4/ncc, P4 ₂ /mmc, P4 ₂ /mcm, P4 ₂ /nbc, P4 ₂ /nnn, P4 ₂ /mbc, P4 ₂ /mmm, P4 ₂ /nmc, P4 ₂ /ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4 ₁ /amd, I4 ₁ /acd
Trigonal/ Romboédrico	3	P3, P3 ₁ , P3 ₂ , R3
	$\bar{3}$	$P\bar{3}$, $R\bar{3}$
	32	P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12, P3 ₂ 21, R32
	3m	P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c
	$\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}c1$, $P\bar{3}1c$, $R\bar{3}m$, $R\bar{3}c$
Hexagonal	6	P6, P6 ₁ , P6 ₂ , P6 ₃ , P6 ₄ , P6 ₅
	$\bar{6}$	$P\bar{6}$
	6/m	P6/m, P6 ₃ /m
	622	P622, P6 ₁ 22, P6 ₂ 22, P6 ₃ 22, P6 ₄ 22, P6 ₅ 22
	6mm	P6mmm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc
	$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$
6/mmm	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc	
Cúbico	23	P23, P23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3
	$m\bar{3}$	$Pm\bar{3}$, $Pn\bar{3}$, $Fm\bar{3}$, $Im\bar{3}$, $Pa\bar{3}$, $Ia\bar{3}$
	432	P432, P4 ₃ 2, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32, P4 ₁ 32, I4 ₁ 32
	$\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$, $F\bar{4}3m$, $I\bar{4}3m$, $P\bar{4}3n$, $F\bar{4}3c$, $I\bar{4}3d$
	$m\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m$, $Pn\bar{3}n$, $Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$, $Fm\bar{3}m$, $Fm\bar{3}c$, $Fd\bar{3}m$, $Fd\bar{3}c$, $Im\bar{3}m$, $Ia\bar{3}d$

Em qualquer sistema cristalino há conjuntos de planos reticulares equivalentes relacionados por simetria. A forma usual de expressar as famílias de planos no cristal é através dos índices de Miller (hkl), definidos como os inversos dos interceptos fracionários que o plano faz com os eixos cristalográficos, reduzidos aos menores números inteiros (Cullity & Stock, 2001).

Por exemplo, um plano com índice de Miller (hkl) intercepta os eixos cristalográficos nos pontos a/h , b/k , c/l , como mostrado na Figura 10(a).

Quanto menor for o valor de h no índice (hkl), mais paralelo ao eixo a estará o plano. O mesmo vale para k no que se refere ao eixo b e para l no que se refere ao eixo c . Quando $h = 0$, os planos cortam o eixo a no infinito, e então os planos ($0kl$) são paralelos ao eixo a . Os planos ($h0l$) são paralelos ao eixo b e os planos ($hk0$) ao eixo c (Figura 10(b)).

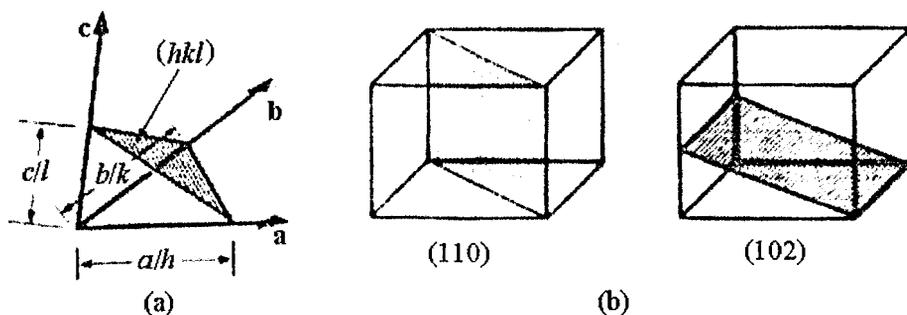


Figura 10 – (a) Descrição dos índices de Miller; (b) Índices de Miller de planos reticulares.

III.2 - Propriedades dos Raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen, quando trabalhava com um tubo de raios catódicos. Ele verificou que o tubo emitia raios que passavam por materiais opacos à luz e ativavam anteparos fluorescentes ou filmes fotográficos. Observou, também, que todos os materiais eram transparentes a estes raios, em maior ou menor grau, dependendo da densidade do material, e isso levou à utilização dos raios-X em medicina. Com seu feito, Röntgen foi premiado com o primeiro prêmio Nobel de Física (Bleicher & Sasaki, 2000).

Em 1912 von Laue raciocinou que, se os cristais são formados por arranjos regularmente espaçados de partículas, então eles podem ser usados como centros

espalhadores de raios-X (redes de difração), uma vez que o comprimento de onda dos raios-X e a distância interatômica no cristal são da mesma ordem de grandeza. A Figura 11 mostra que se um feixe colimado de raios-X, com uma distribuição contínua de comprimentos de onda, incidir sobre um cristal, como cloreto de sódio, feixes intensos (correspondentes à interferência construtiva de muitos centros de difração de que o cristal é feito) aparecem em direções bem definidas. Se esses feixes atingem um filme fotográfico, formam um arranjo chamado de "manchas de Laue". A Figura 12 mostra um exemplo destas manchas, demonstrando que a hipótese de Laue estava realmente correta. O arranjo atômico do cristal pode ser deduzido com um cuidadoso estudo das posições e intensidades das manchas de Laue (Halliday et al., 1996).

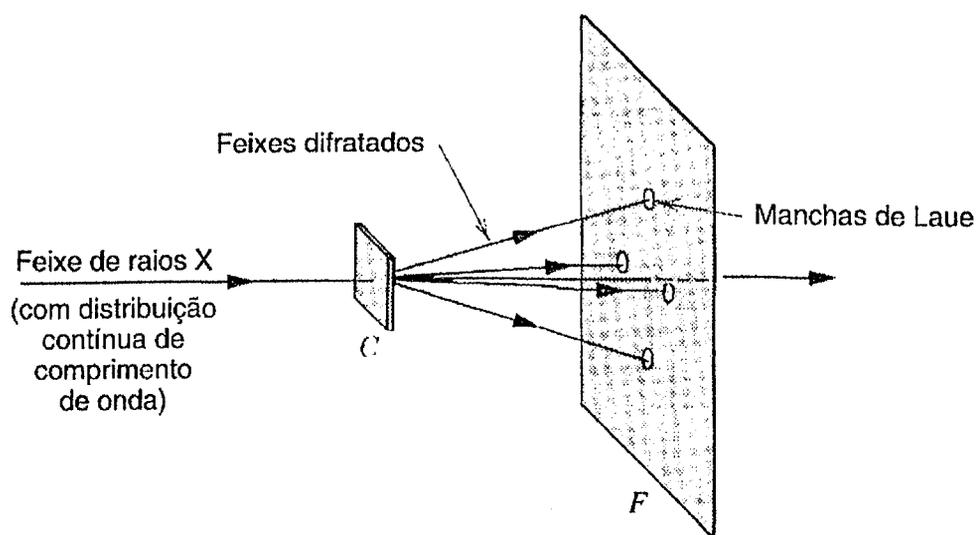


Figura 11 – Um feixe de raios-X incide sobre um cristal *C*. Feixes difratados fortalecidos aparecem em certas direções, formando um padrão de Laue no filme fotográfico *F*.

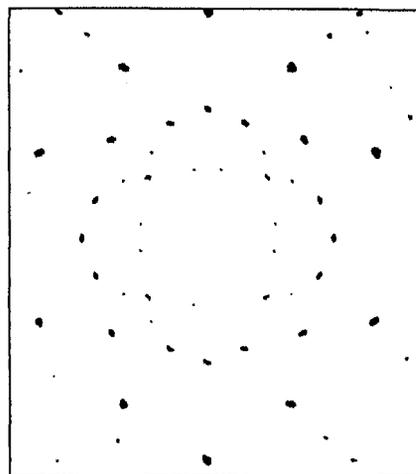


Figura 12 – Um padrão de difração de raios-X de Laue a partir de um cristal de cloreto de sódio.

Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-X para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912 (Bleicher & Sasaki, 2000).

Os raios-X fazem parte de espectro eletromagnético (Figura 13) na região compreendida entre os raios gama e ultravioleta; essa região situa-se numa faixa de comprimento de onda entre 10^{-5} a 10^{-9} cm.

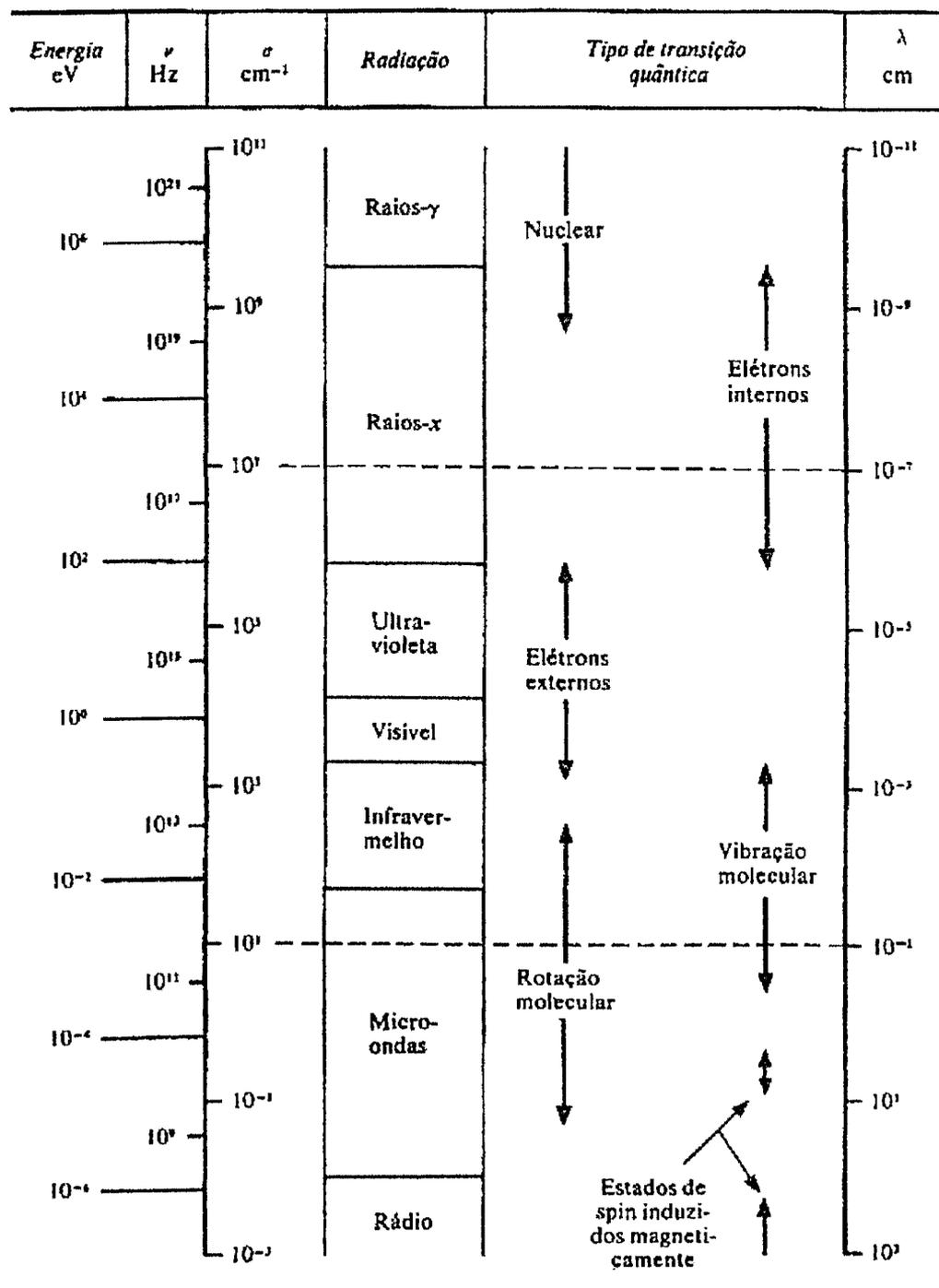


Figura 13 – O espectro eletromagnético.

Os raios-X podem ser produzidos quando elétrons de alta energia cinética são rapidamente desacelerados após a colisão com um alvo metálico. Os elétrons são desacelerados ao penetrarem no metal e geram radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda, crescente a partir de um valor mínimo, designada por radiação branca (Figura 14). Superposto ao espectro contínuo surgem alguns máximos estreitos de elevada intensidade e comprimentos de onda bem característicos (radiação característica).

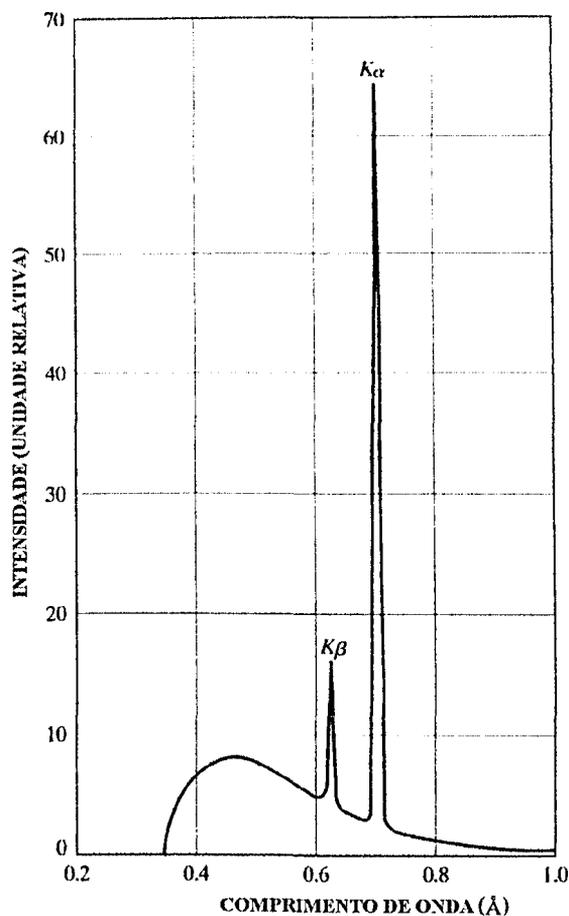


Figura 14 – Espectro de raios-X do Molibdênio.

Ao nível atômico, um elétron pode atingir o alvo com energia suficiente para que um elétron da camada K de um átomo do material seja liberado, deixando uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K, liberando energia na forma de um fóton de raio-X (Radiação característica). Se o elétron ocupa um sítio na camada K (isto é, na camada com $n = 1$), os raios-X são conhecidos como radiação K, como ilustrado na Figura 15 (Bleicher & Sasaki, 2000; Borges, 1982).

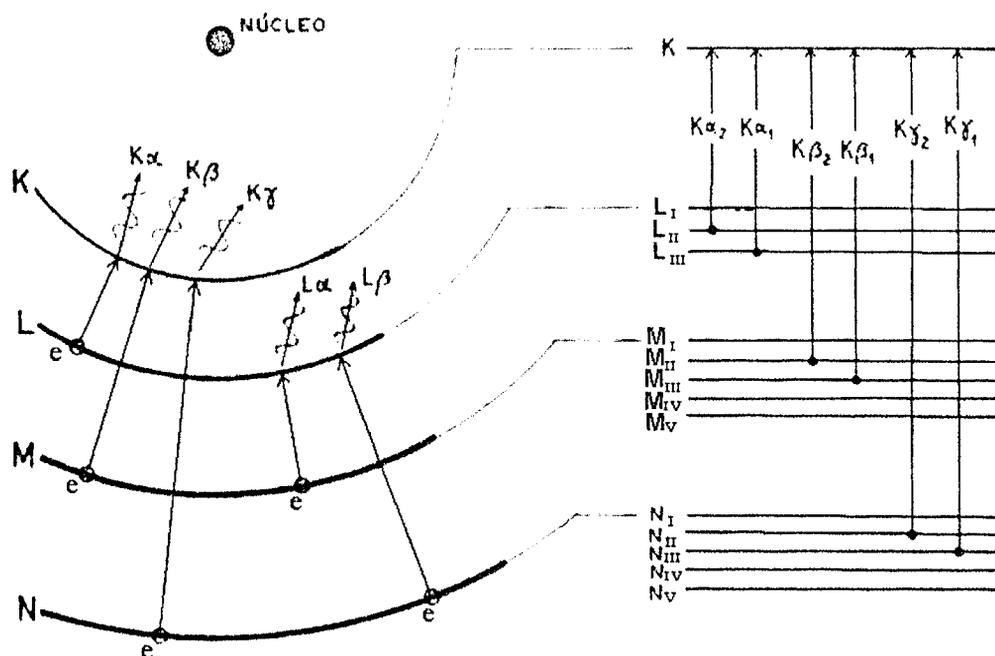


Figura 15 – Diagrama das transições eletrônicas que originam os raios-X.

O comportamento do espectro de raios-X é explicado através das transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia, um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação $K\alpha_1$ é produzida quando um elétron transita da camada L_{III} para a camada K , enquanto a radiação $K\beta_1$ é gerada quando o elétron transita da camada M_{III} para K (Bleicher & Sasaki, 2000).

A energia do fóton emitido corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação $K\alpha_1$, teríamos $E_{\text{fóton}} = \phi_K - \phi_{L_{III}}$, o que possibilita calcular o comprimento de onda através da equação $\lambda = hc/E_{\text{fóton}}$. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda.

Um comprimento de onda, normalmente o de maior intensidade, é selecionado através do uso de filtros adequados ou de cristais monocromadores. Em tubos de raios-X de molibdênio, geralmente, os monocromadores são de cristal de grafite que permitem a passagem somente da radiação $K\alpha$. A Figura 16 ilustra uma representação esquemática de um tubo de raios-X (Cullity & Stock, 2001).

Um tubo de raios-X é constituído por um recipiente de vidro e uma base de cobre, em cujo interior tem-se uma pequena chapa metálica (ânodo, que é o alvo emissor dos raios-X) e um filamento de tungstênio (cátodo), que é um material com alto

ponto de fusão. Como o W (tungstênio) tem número atômico alto ($Z = 74$) e rápido poder de dissipação térmica, isto permite maior eficiência na produção de raios-X. A rápida desaceleração no ponto de impacto produz raios-X que são irradiados em todas as direções e a janela de berílio permite a saída desses raios.

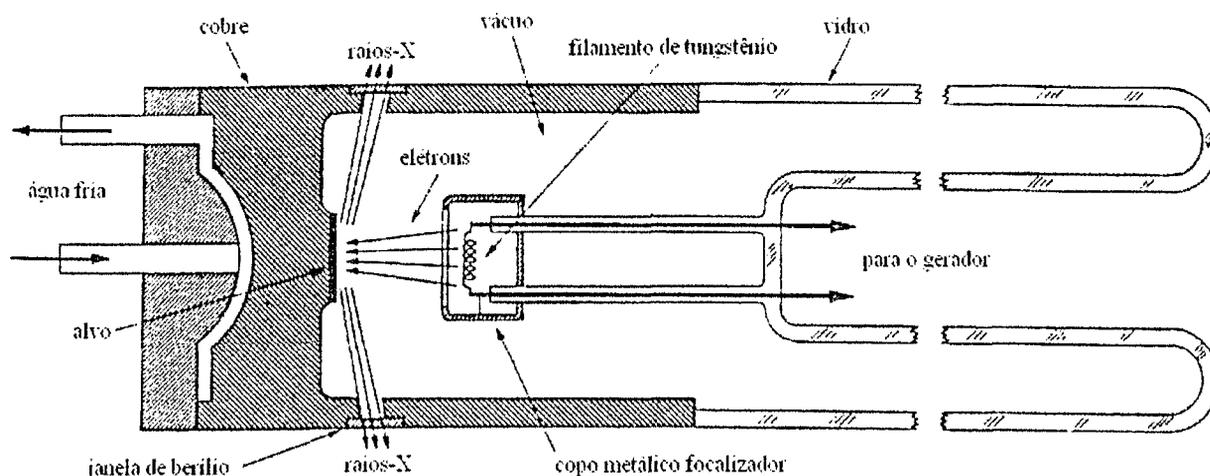


Figura 16 – Representação esquemática de um tubo de raios-X.

Geralmente, num tubo de raios-X, a eficiência na produção de raios-X é menos que 1%, já que a maior parte da energia é dissipada na forma de calor, logo, a intensidade dos raios-X é extremamente baixa. Assim, a utilização de tubos com anodo rotatório é uma maneira de se aumentar a intensidade dos raios-X e evitar o aquecimento excessivo do anodo. Neste tubo, a rotação do anodo fornece um alvo metálico “novo” a cada colisão de elétrons, o que por sua vez diminui o aquecimento do anodo. Isto permite a obtenção de maiores intensidades a partir do aumento da potência em 5 a 10 vezes em relação a tubos de anodo fixo (Cullity & Stock, 2001).

Outra forma de gerar raios-X é em aceleradores de partículas *sincrotron*. A radiação *sincrotron* é produzida quando elétrons ou pósitrons são acelerados e desviados ao longo de uma trajetória circular. Esta radiação cobre ampla faixa de frequências, que envolve o ultravioleta remoto e vai até os raios-X. Em geral, a radiação é muito mais intensa do que a gerada por fontes convencionais, tornando-a ideal para o uso em cristalografia de proteínas. Em muitos tipos de equipamento é necessário gerar um campo magnético intenso pra produzir a radiação *sincrotron*. Assim, magnetos curvos são periodicamente situados ao redor do anel para “forçarem” os elétrons ou pósitrons a circularem no interior do mesmo.

III.3 - Difração de raios-x

III.3.1- Espalhamento Thomson ou Espalhamento por um elétron

Quando os raios-X atuam sobre um elétron, este oscila em torno de uma posição de equilíbrio com a mesma frequência do campo elétrico. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, quando uma partícula carregada é acelerada, a mesma emite radiação eletromagnética. Assim, esse processo de aceleração e desaceleração pode ser considerado como absorção e emissão da radiação, a qual é espalhada em todas as direções. Estes feixes espalhados apresentam o mesmo comprimento de onda e frequência do feixe incidente (espalhamento coerente ou elástico) e suas intensidades dependem do ângulo de espalhamento. J. J. Thomson demonstrou que a intensidade (I_{eTh}) do feixe difratado por um elétron de carga (e) e massa (m), a uma distância (r) do elétron é dada por (Cullity & Stock, 2001):

$$I_{eTh} = I_o \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) \text{sen}^2 \alpha = I_o \frac{K}{r^2} \text{sen}^2 \alpha \quad (1)$$

sendo: I_o a intensidade do feixe incidente;

μ_0 igual a $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ m. kg. C}^{-2}$;

K uma constante;

α o ângulo entre a direção de espalhamento e a direção de oscilação do elétron, como ilustrado na Figura 17.

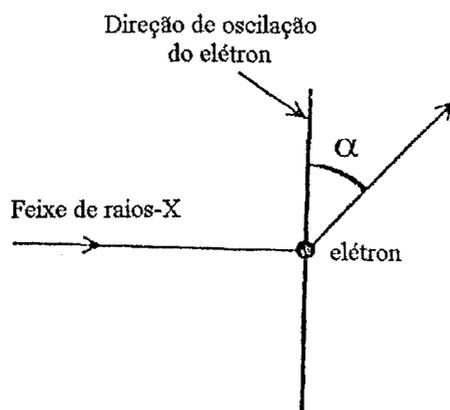


Figura 17 – Espalhamento de raios-X por um elétron, mostrando que a intensidade da radiação espalhada é proporcional a $\text{sen}^2 \alpha$.

A Figura 18 ilustra o espalhamento coerente de raios-X por um elétron onde, o feixe incidente está segundo a direção xO e o elétron está em O . A intensidade espalhada encontra-se no ponto P no plano xz , onde OP está inclinado por um ângulo de 2θ , que corresponde ao ângulo entre os feixes incidente e difratado.

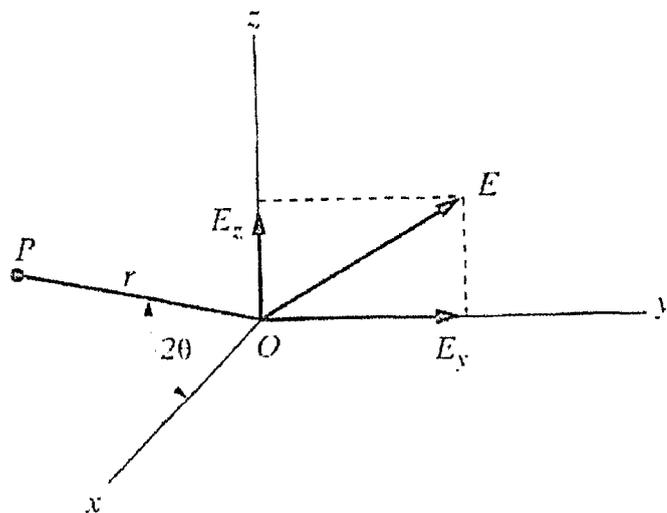


Figura 18 – Espalhamento coerente de raios-X por um elétron.

Um raio incidente não polarizado, como o raio produzido por um tubo de raios-X, tem seu vetor campo E em uma direção randômica no plano yz . Este raio pode ser dividido em duas componentes plano polarizadas, tendo os vetores elétricos E_y e E_z , onde:

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2$$

Tomando-se a média, E_y será igual a E_z , uma vez que a direção de E é completamente randômica. Então:

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2$$

Se E mede a amplitude da onda e sua intensidade é proporcional ao quadrado de sua amplitude ($I_0 \propto E^2$), então

$$I_{0y} = I_{0z} = \frac{1}{2} I_0$$

A componente y do feixe incidente acelera o elétron na direção Oy . A intensidade do feixe espalhado em P é:

$$I_{Py} = I_{oy} \frac{K}{r^2} \text{sen}^2 \alpha = I_{oy} \frac{K}{r^2} \quad (2)$$

sendo α o ângulo y OP = $\pi/2$. Similarmente, para a componente z:

$$I_{Pz} = I_{oz} \frac{K}{r^2} \cos^2 2\theta \quad (3)$$

Portanto, a intensidade total espalhada em P é:

$$I_p = I_{Py} + I_{Pz} = \frac{K}{r^2} (I_{oy} + I_{oz} \cos^2 2\theta)$$

$$I_p = \frac{1}{2} \frac{I_0 K}{r^2} (1 + \cos^2 2\theta)$$

$$I_{eTh} = \frac{I_0 K}{r^2} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (4)$$

sendo θ o ângulo de espalhamento da radiação.

Esta é a equação de Thomson para o espalhamento de raios-X por um elétron. A equação mostra que a intensidade espalhada decresce com o inverso do quadrado da distância do elétron espalhador e, que a direção de maior intensidade é quando $\theta = 0^\circ$.

Além do espalhamento Thomson, outro tipo de processo realizado pelo elétron é o espalhamento Compton, o qual é incoerente devido à variação do comprimento de onda; assim, não há relação de fase entre a radiação incidente e a radiação espalhada, o que torna impossível calcular efeitos de interferência para a radiação Compton.

III.3.2 - A Lei de Bragg

Um método quantitativamente simples para a obtenção da condição de difração foi descrita em 1912, por W. L. Bragg. Ele considerava a difração como o produto das “reflexões” produzidas por camadas de átomos (planos do cristal), os quais formariam verdadeiros “espelhos atômicos” (Giacovazzo, 1992; Cullity & Stock, 2001).

A Figura 19 ilustra a difração por dois planos reticulares, pertencentes à família de planos (hkl), espaçados por uma distância (d) e com orientação relativa ao feixe de raios-X incidente expressa pelo ângulo de incidência (θ).

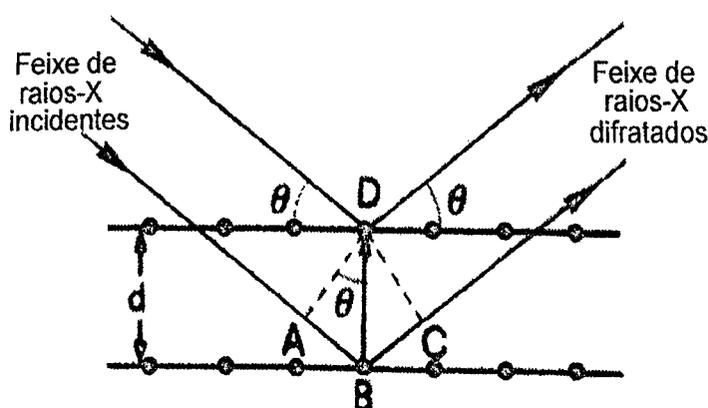


Figura 19 – Representação gráfica das condições de difração segundo Bragg.

A diferença de percurso entre os dois raios espalhados (“refletidos”) em D e B é:

$$AB + BC = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (5)$$

Para a maioria dos raios difratados, a diferença de percurso não é um número inteiro de comprimento de onda e a interferência das ondas é destrutiva. Quando a diferença de percurso é um número inteiro de comprimento de onda ($AB + BC = n\lambda$), as ondas refletidas estão em fase e interferem construtivamente umas nas outras. Observa-se então, uma reflexão intensa quando o ângulo de incidência com a superfície obedece a Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (6)$$

sendo n um número inteiro positivo chamado ordem de difração.

III.3.3 - Espalhamento por um átomo (O Fator de Espalhamento Atômico)

Quando um feixe de raios-X incide sobre um átomo, cada elétron do mesmo espalha parte da radiação coerentemente, de acordo com a equação de Thomson. O núcleo atômico possui uma massa bem superior a do elétron, e isso faz com que ele não participe do fenômeno de espalhamento, já que sua amplitude de oscilação não é apreciável sobre a influência de um feixe de raios-X.

Quando um feixe de raios-X interage com um átomo contendo Z elétrons, é de se esperar que a amplitude seja Z vezes a amplitude espalhada por um único elétron. Entretanto, isto só é verdadeiro quando o ângulo de espalhamento 2θ for igual a 0° , pois somente nesta direção todas as ondas espalharão em fase. Para o espalhamento em outras direções, a diferença de fase entre as ondas espalhadas pelos elétrons situados em diferentes pontos do espaço, resultam em interferências destrutivas, as quais se tornam maiores a medida que o ângulo de espalhamento aumenta.

Dessa forma, o fator de espalhamento atômico (f) é usado para descrever a “eficiência” do espalhamento de um dado átomo em uma dada direção. Ele pode ser definido como a razão entre a amplitude da onda difratada por um átomo e a amplitude da onda difratada por um elétron (Cullity & Stock, 2001):

$$f = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por um átomo}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (7)$$

De forma geral, o fator (f) depende do número atômico, da vibração térmica do átomo, do ângulo de difração e do comprimento de onda da radiação utilizada. A Figura 20 ilustra a variação do fator de espalhamento, de diferentes átomos e íons, em função do $\sin\theta/\lambda$. Em cada curva o valor máximo de f é igual a Z (em $\sin\theta/\lambda=0$) e decresce com o aumento de $\sin\theta/\lambda$ (Giacovazzo et al., 1992).

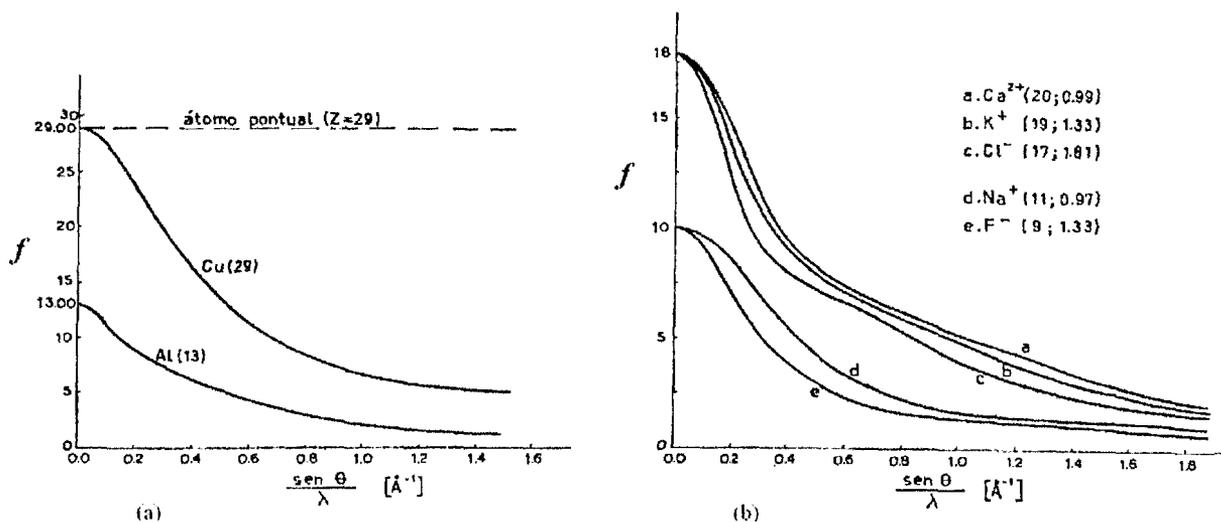


Figura 20 – Curvas típicas do fator de espalhamento f . (a) para dois átomos diferentes. (b) Para cinco íons. Para íons com o mesmo número de elétrons (Na^+ e F^- ; Ca^{2+} , K^+ e Cl^-), quanto maior for o volume do íon, mais rápida é a variação de f com $\sin \theta / \lambda$. Para cada íon, indica-se o número atômico e o raio iônico em \AA .

Os fatores de espalhamento tabelados são calculados admitindo que cada elétron do átomo se comporta como um elétron livre. Entretanto, seu poder de espalhamento pode ser maior ou menor que o de um elétron livre e a fase da onda espalhada pode ser diferente da fase da onda incidente. Para levar em consideração estes efeitos, é necessário introduzir correções: uma real (f'), que leva em consideração a modificação do poder de espalhamento, e outra, imaginária (if''), que considera a mudança de fase da onda espalhada com relação à onda incidente. O fator de espalhamento será, então:

$$f = f_0 + f' + if''$$

sendo f_0 o fator de espalhamento tabelado.

Essas correções dependem do comprimento de onda dos raios-X e do ângulo de Bragg mas, sua variação com $(\sin \theta) / \lambda$ é bem menos acentuada do que a observada para f_0 .

Como as correções de espalhamento são pequenas e seus efeitos tendem a anular-se quando se considera a totalidade dos átomos do motivo estrutural, elas são

desprezadas. Desta forma, os fatores de espalhamento são, geralmente, expressos por números reais.

Entretanto, quando o comprimento de onda da radiação incidente é próximo de uma descontinuidade de absorção de um átomo do motivo estrutural, ocorre uma interação (ressonância) com a frequência de vibração dos elétrons desse átomo, resultando em uma modificação acentuada da fase da amplitude da radiação por ele dispersada (fenômeno de dispersão ou espalhamento anômalo).

Neste caso, o fator de espalhamento do átomo deve ser expresso por um número complexo, uma vez que a sua componente imaginária, que apresenta a diferença de fase introduzida, não pode ser desprezada (Borges, 1982).

III.3.4 - O fator de deslocamento térmico

Na estrutura cristalina, um átomo está ligado a outros por forças de ligação de vários tipos, cujo arranjo corresponde a um mínimo de energia. Se os átomos são perturbados, eles retornarão à sua situação de mínima energia, pela oscilação em torno de sua posição de equilíbrio. A magnitude da vibração depende da temperatura, da massa do átomo e do tipo de ligação (Giacovazzo et al., 1992).

Em geral, quanto maior a temperatura, maior será a vibração. O deslocamento térmico tem como efeito o aumento de volume ocupado pelo átomo, de tal forma que o fator de espalhamento do átomo real (f) decai mais rapidamente com $(\sin \theta)/\lambda$ do que o fator de espalhamento do átomo ideal (Stout & Jensen, 1968).

Dessa forma, para o caso isotrópico, o fator de espalhamento atômico é afetado por um fator $\exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$ sendo B o parâmetro térmico, dado por:

$$B = 8 \pi^2 \bar{U}^2 \quad (8)$$

onde \bar{U}^2 é a amplitude quadrática média da vibração atômica.

Todas as considerações feitas podem ser combinadas de maneira que o fator de espalhamento do átomo real assume a forma:

$$f = f_0 \exp\left(\frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (9)$$

sendo f_0 o fator de espalhamento do átomo estacionário e isolado.

O deslocamento térmico de cada átomo é, em geral, representado por um elipsóide, centrado na posição média do átomo, caracterizado por seis parâmetros (U_{11} , U_{22} , U_{33} , U_{12} , U_{13} , U_{23}). Desta maneira, a equação (9) pode ser reescrita como (Drenth, 1994):

$$f = f_0 \exp\left[-2\pi^2 \left(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + \right. \right. \\ \left. \left. + U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^* \right) \right] \quad (10)$$

sendo a^* , b^* e c^* os eixos da cela recíproca*.

Os parâmetros U_{11} , U_{22} , U_{33} possuem valor de \bar{U}^2 ao longo de a^* , b^* e c^* , respectivamente.

III.3.5 - Espalhamento por uma cela unitária (Fator de estrutura)

O arranjo tridimensional ordenado dos átomos em um cristal, limita a radiação espalhada em direções definidas. Estas direções dos feixes difratados são fixadas pela lei de Bragg, a qual é satisfeita em função das posições atômicas.

A onda espalhada ou difratada em relação a cada átomo individual pode ser representada por um vetor com amplitude igual ao fator de espalhamento atômico f_i e fase $\exp(2\pi i \cdot \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j)$ com relação a uma determinada origem. Assim, para todos os átomos da cela unitária (definida por planos hkl), a resultante das ondas espalhadas na direção da reflexão (hkl) é descrita pelo fator F_{hkl} , denominado Fator de Estrutura. Este pode ser escrito como:

* Ver apêndice A.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i s \cdot r_j) \quad (11)$$

sendo s o vetor posição de um ponto no espaço recíproco* e r o vetor posição dos átomos dentro da cela unitária com relação à uma dada origem.

A Figura 21 ilustra o Fator de Estrutura como a resultante de vetores do tipo $[f_j \exp(2\pi i s \cdot r_j)]$, em um diagrama de Argand, para uma estrutura com 4 átomos (Woolfson, 1997).

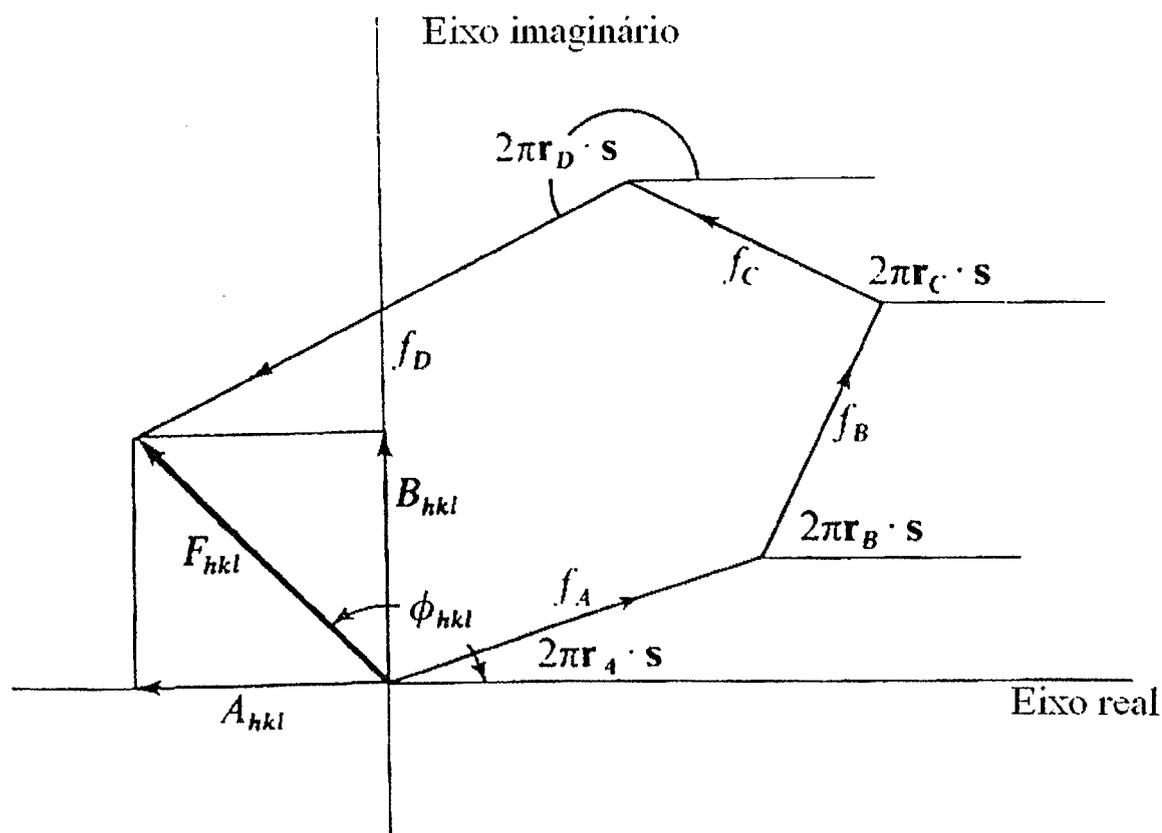


Figura 21 – Representação do Diagrama de Argand contendo a contribuição de quatro átomos para o Fator de Estrutura.

O Fator de Estrutura (F_{hkl}) é, em geral, uma grandeza complexa que expressa a amplitude e a fase da onda resultante, ou seja:

* Ver Apêndice A.

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\phi_{hkl}) = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (12)$$

ou

$$F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl} \quad (13)$$

sendo

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos(2\pi \text{ s.r.}_j) \quad (14)$$

e

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \text{ sen}(2\pi \text{ s.r.}_j) \quad (15)$$

O ângulo da fase ϕ_{hkl} associado a F_{hkl} , é dado por:

$$\tan\phi_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \quad (16)$$

sendo que B_{hkl} e A_{hkl} possuem os sinais de $\text{sen}\phi_{hkl}$ e $\text{cos}\phi_{hkl}$, respectivamente.

O valor absoluto do Fator de Estrutura, $|F_{hkl}|$, dá a razão entre a amplitude da onda resultante espalhada (por toda cela unitária) e a amplitude da onda espalhada por um único elétron. Assim, como para o fator de espalhamento atômico f , $|F_{hkl}|$ é dado por (Cullity & Stock, 2001):

$$|F_{hkl}| = \frac{\text{amplitude da onda espalhada por todos os átomos da cela unitária}}{\text{amplitude da onda espalhada por um elétron}} \quad (17)$$

A intensidade do feixe difratado, que obedece a Lei de Bragg, é proporcional a $|F_{hkl}|^2$ (o quadrado da amplitude do feixe resultante), sendo que $|F_{hkl}|^2$ é obtido multiplicando-se a expressão de F_{hkl} , dada pela equação (13), pelo seu complexo conjugado:

$$|F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2 \quad (18)$$

Para uma cela unitária centrossimétrica com a origem sobre um centro de simetria, a expressão do fator de estrutura apresenta somente a parte real (fase restrita a 0 ou π). Logo, $F_{hkl} = A_{hkl}$:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos(2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (19)$$

Para se expressar o fator de estrutura em termos dos índices das reflexões, é conveniente escrever o vetor posição dos átomos na cela unitária em coordenadas fracionárias (x,y,z) , ou seja:

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

como ilustrado para o ponto P na Figura 22.

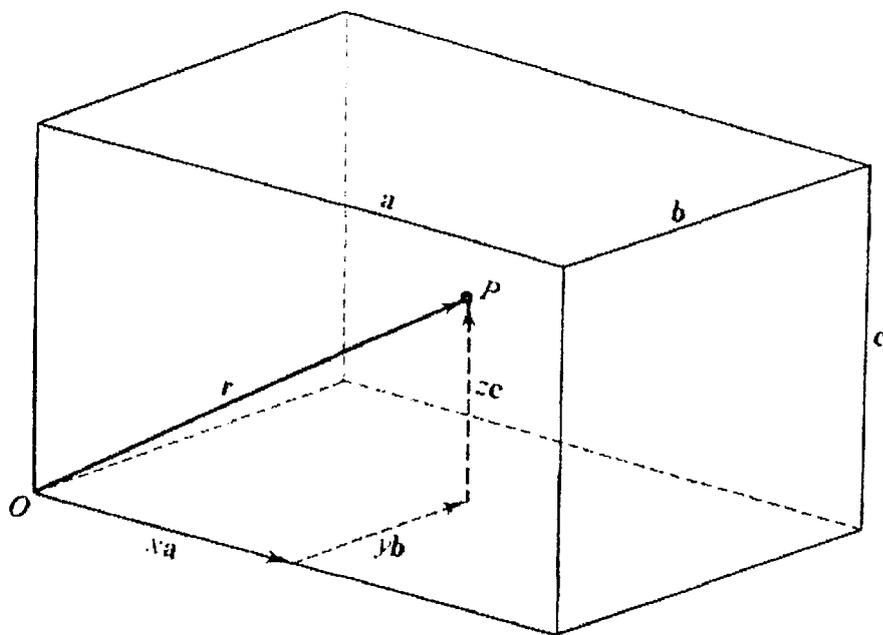


Figura 22 – Relação do vetor \mathbf{r} com as coordenadas fracionárias de $P(x,y,z)$.

De forma similar, a expressão para o vetor posição \mathbf{s} na cela recíproca* é:

* Ver Apêndice A.

$$\mathbf{s} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$$

Assim, a equação (11) pode ser escrita como:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_j) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c})] \quad (20)$$

Da relação (A.2), do apêndice A, obtém-se:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (21)$$

Para estruturas centrossimétricas, a equação do Fator de Estrutura fica:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (22)$$

III.3.6 - Lei de Friedel

No cristal, os planos (hkl) e $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ são indistinguíveis geometricamente (têm o mesmo espaçamento e orientação), satisfazendo a lei de Bragg da mesma maneira (Borges, 1982; Giacovazzo et al., 1992). Como o Fator de Estrutura do plano (hkl) , descrito pela equação (11), pode ser escrito como $F_{hkl} = A_{hkl} + i B_{hkl}$, então o Fator de Estrutura para o plano $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ pode ser escrito como $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = A_{hkl} - i B_{hkl}$, ou

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= |F_{hkl}| \exp i\phi \\ &e \\ F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} &= |F_{hkl}| \exp(-i\phi) \end{aligned}$$

o que, conseqüentemente, implica em:

$$\phi_{hkl} = -\phi_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (23)$$

Ou seja, as duas difrações têm a mesma amplitude mas diferem em fase, como mostra a Figura 23. Sabendo que as intensidades I_{hkl} e $I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ dependem de $|F_{hkl}|^2$ e $|F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}|^2$, respectivamente, então:

$$I_{hkl} \propto (A_{hkl} + iB_{hkl})(A_{hkl} - iB_{hkl}) = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

$$I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \propto (A_{hkl} - iB_{hkl})(A_{hkl} + iB_{hkl}) = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

Assim, pode-se deduzir que as intensidades das reflexões dos raios-X nas duas faces de um mesmo plano reticular são iguais, pois a simetria da difração sempre inclui um centro de inversão (centro de simetria), independente da estrutura cristalina o admitir ou não; logo, todo padrão de difração de um cristal é centrossimétrico (**Lei de Friedel**).

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} \quad (24)$$

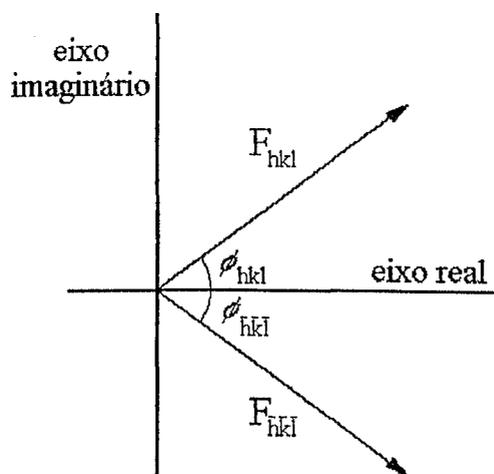


Figura 23 – Representação dos vetores F_{hkl} e $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$.

A Lei de Friedel só é estritamente válida para estruturas com centro de simetria. Entretanto, dentro dos limites do erro experimental, ela é observada em qualquer estrutura cristalina, desde que o comprimento de onda da radiação usada seja diferente do comprimento de onda das discontinuidades de absorção de todos os átomos presentes na estrutura, ou seja, não ocorra espalhamento anômalo.

III.3.7 - Equação da densidade eletrônica e o problema da fase

O fator de estrutura pode também ser considerado como a soma das ondas espalhadas pelos elementos infinitesimais de densidade eletrônica: $\rho(x,y,z) dv = \rho(x,y,z) V dx dy dz$ (Stout & Jensen, 1989). Dessa maneira, o fator de estrutura descreve o cristal como sendo uma função de densidade contínua, integrando-se todos os elétrons da cela unitária, como mostra a equação:

$$F_{hkl} = \int_v \rho(x,y,z) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] dv \quad (25)$$

ou

$$F_{hkl} = V \int_{x=0}^1 \int_{y=0}^1 \int_{z=0}^1 \rho(x,y,z) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] dx dy dz \quad (26)$$

sendo V o Volume da cela unitária.

Sabendo-se que $hx_j + ky_j + lz_j = \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}$, a equação (25) pode ser comparada com a equação (B.9), do apêndice B e, portanto, pode-se dizer que a densidade eletrônica, $\rho(xyz)$, é a Transformada de Fourier de F_{hkl} :

$$\rho(xyz) = \int_v F_{hkl} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] dv^* \quad (27)$$

sendo que a integração é feita sobre todo volume do espaço recíproco.

De acordo com a teoria da convolução^φ, a densidade eletrônica de um cristal pode ser considerada como a convolução da densidade eletrônica de uma cela unitária com um retículo tridimensional real; portanto, a equação (27) pode ser escrita como a Transformada de Fourier do Fator de Estrutura (F_{hkl}), como:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (28)$$

^φ Ver apêndice C.

Para uma estrutura centrossimétrica, os fatores de estrutura apresentam somente a parte real, e desde que $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = F_{hkl}$, então:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} \cos\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (29)$$

As expressões do Fator de Estrutura e da densidade eletrônica para cada um dos 230 grupos espaciais são dadas na *Tabela Internacional para Cristalografia de raio-X* (*International Tables for X-ray Crystallography*).

A partir da equação (28) é possível construir um mapa de densidade eletrônica e obter as posições atômicas. Para isso, deve-se conhecer os valores dos módulos dos Fatores de Estrutura ($|F_{hkl}|$) e as fases (ϕ_{hkl}) das ondas espalhadas. Entretanto, somente os módulos dos Fatores de Estrutura podem ser derivados a partir das intensidades dos feixes de raios-X difratados medidos experimentalmente, pois:

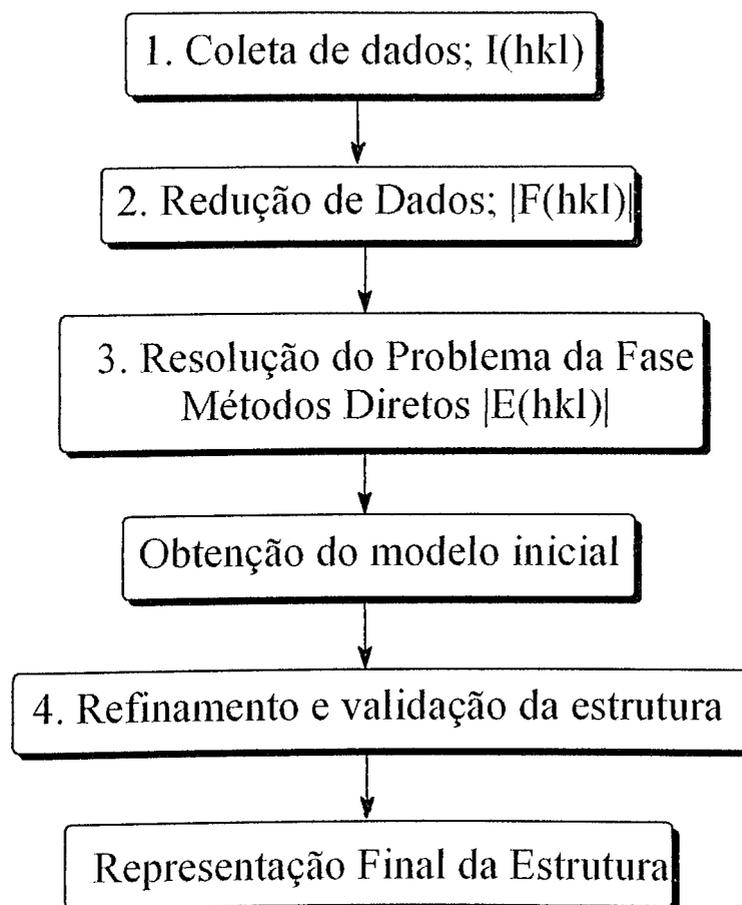
$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (30)$$

As informações a respeito das fases são perdidas devido ao valor da frequência dos raios-X. Por exemplo, um feixe de raios-X com comprimento de onda 1,5 Å possui frequência de $2 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ e, para medir a fase de duas ondas, com diferença de fase de 1/5 do ciclo, seria necessário um equipamento com sensibilidade da ordem de 10^{-19} s .

Desta forma, a determinação dos valores das fases dos fatores de estrutura constitui o ***problema fundamental na resolução de estruturas cristalinas***.

III.4 - Elucidação da Estrutura

O fluxograma que segue ilustra as etapas subseqüentes, usadas na determinação das estruturas.



III.4.1 - Coleta de Dados

Para a determinação de estruturas é conveniente registrar as intensidades das reflexões das amostras monocristalinas de forma automática, através dos fótons coletados em detectores. As medidas das intensidades dos feixes de raios-X difratados são feitas utilizando-se um difratômetro automático, cuja radiação é geralmente monocromatizada por cristal de grafite.

O difratômetro automático utilizado na coleta dos dados, usados nesta dissertação, foi um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD (Nonius, 2004).

No padrão de difração, reflexões relacionadas por simetria terão a mesma intensidade e, somente uma porção dos dados totais é única em termos de intensidade e são usadas para a determinação da estrutura. A porção de dados que são únicos é usualmente discutida em termos da porção da esfera de reflexão que o representa.

Se considerarmos a esfera de reflexão com sendo uma esfera rígida, cujo volume representa todas as intensidades hkl (I_{hkl}), pode-se supor, pela Lei de Friedel ($I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$), que não será necessário investigar mais do que um hemisfério da esfera de reflexão. Se a simetria do grupo espacial for maior do que a do sistema triclinico, elementos adicionais de simetria podem ser obtidos na figura de difração; ou seja, para um cristal monoclinico, cuja simetria de Laue $2/m$, somente um quadrante da esfera de reflexão corresponde aos dados únicos (reflexões independentes). O mesmo raciocínio pode ser feito para o sistema ortorrômbico (simetria de Laue mmm), cujos dados únicos correspondem a um octante da esfera de reflexão. Dessa maneira, cristais de alta simetria podem possuir dados únicos que consistem em menos do que um octante da esfera de reflexão.

Difratômetros mais modernos, como o Kappa-CCD, possuem detectores de área que são capazes de medir muitas reflexões ao mesmo tempo, proporcionando a medida de toda a esfera de reflexão. Este procedimento permite obter dados mais precisos e mais confiáveis, pois se trabalha com a média estatística das intensidades das reflexões relacionadas por simetria.

III.4.2 - Redução de Dados

Os dados de intensidade coletados, a partir dos feixes de raios-x difratados pelo cristal, constituem a principal ou a única informação física útil para se determinar a estrutura cristalina de um composto. Estas intensidades são diretamente proporcionais à amplitude quadrática dos fatores de estrutura $|F_{(hkl)}|$, ou seja:

$$|F_{(hkl)}| \propto \sqrt{I_{hkl}} \quad (31)$$

Entretanto, para se obter os módulos dos fatores de estrutura adequados para o cálculo estrutural, deve-se efetuar correções pelos fatores de Lorentz, polarização e absorção, que afetam as intensidades das ondas difratadas. Este processo é chamado de redução de dados (Stout & Jensen, 1968).

Os fatores que afetam as intensidades e que constituem um fator de correção para a relação entre $|F_{(hkl)}|$ e $(I)^{1/2}$, são decorrentes da geometria do equipamento, da colimação da radiação incidente, do tamanho, forma e elementos constituintes do cristal. Estes fatores são descritos em detalhes a seguir.

III.4.2.1 - O Fator de Polarização (p)

Em experimentos de difração de raios-X, verifica-se que os raios provenientes da fonte (raios incidentes) não são polarizados, enquanto os raios difratados pelo cristal são polarizados. Isto faz com que as intensidades espalhadas sejam afetadas por um fator p, denominado fator de polarização. A explicação para este efeito deve-se ao fato do elétron não espalhar a radiação ao longo da sua direção de vibração, o que resulta na divisão do feixe incidente em dois feixes polarizados em planos perpendiculares (Stout & Jensen, 1968).

O fator de polarização depende do estado de polarização do raio-X incidente e do ângulo de Bragg(θ). Assim, assumindo que o cristal difratante seja um mosaico ideal, o fator (p) pode ser dado por:

$$p = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) \quad (32)$$

sendo: θ o ângulo de Bragg.

Entretanto, quando o método utiliza monocromador na radiação incidente, o feixe, que é incidido sobre o cristal já é parcialmente polarizado, e o fator p que corrige os dados de intensidade é modificado para incorporar esse efeito. Assim, a fórmula geral para a correção por polarização é:

$$p = \frac{(\cos^2 2\theta \cos^2 \rho + \sin^2 \rho) |\cos^n 2\theta_M| + \cos^2 2\theta \sin^2 \rho + \cos^2 \rho}{1 + |\cos^n 2\theta_M|} \quad (33)$$

sendo:

θ o ângulo de Bragg da reflexão produzida pela amostra e θ_M o ângulo de Bragg da reflexão produzida pelo cristal monocromador;

ρ o ângulo entre o plano de incidência e a projeção da normal do plano de reflexão sobre o plano perpendicular ao feixe de raio-X monocromático incidente;

n depende das características do cristal monocromador.

Para o síncrotron, cuja radiação incidente é totalmente polarizada, a expressão para o fator de polarização é dada por:

$$p = p_0 - p' = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta) - \frac{1}{2}\xi' \cos 2\rho \sin^2 2\theta \quad (34)$$

sendo:
$$\xi' = \frac{E'_\sigma{}^2 - E'_\pi{}^2}{E'_\sigma{}^2 + E'_\pi{}^2};$$

E'_σ a amplitude do campo óptico no plano de incidência dos raios-X;

E'_π o componente perpendicular ao plano anterior;

ρ o ângulo entre a projeção da normal ao plano de reflexão, sobre o plano perpendicular ao feixe incidente, e o plano de incidência.

III.4.2.2 - O Fator de Lorentz (L)

Durante a coleta de dados, de acordo com a técnica experimental utilizada, há fatores geométricos que afetam a intensidade do feixe refletido. Durante a redução de dados, é utilizado o fator de Lorentz, que corrige o efeito devido ao fato dos pontos do espaço recíproco atravessarem a esfera de reflexão (esfera de Ewald) com velocidades diferentes (Stout & Jensen, 1968).

A Figura 24 mostra a esfera de Ewald para um experimento de difração no qual o cristal é rotacionado em torno de um eixo normal ao plano definido pelos feixes de raios-X incidente e refletido (Giacovazzo et al., 1992).

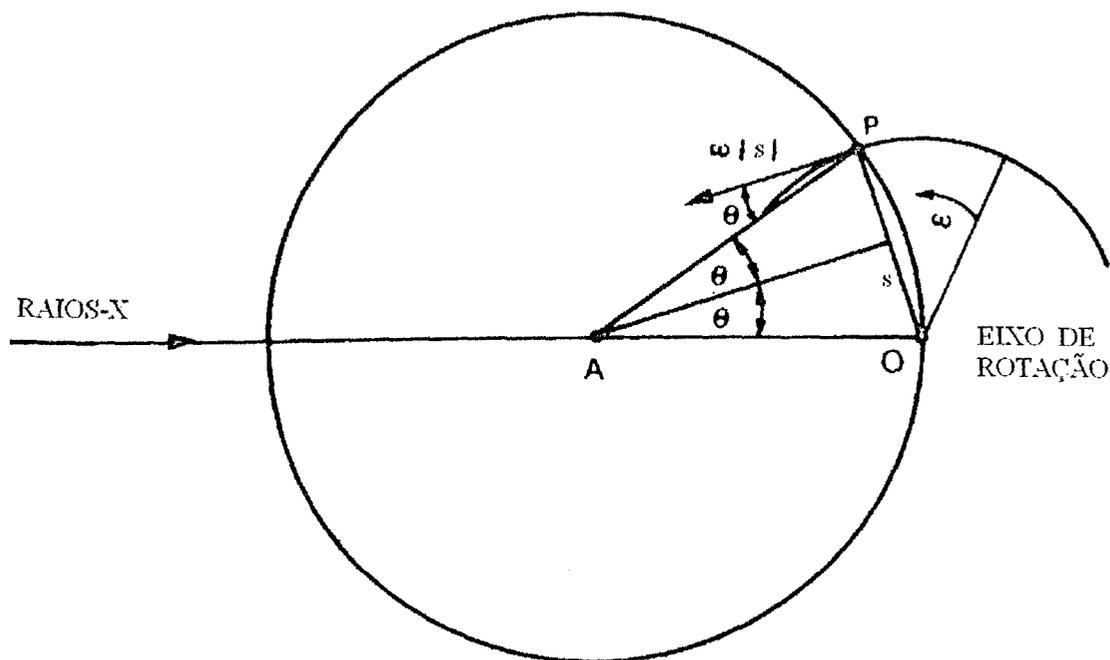


Figura 24 – Esfera de Ewald.

Assumindo que o cristal e, portanto, o retículo recíproco, é rotacionado com uma velocidade angular ω e que V_n é a componente da velocidade linear do ponto do espaço recíproco que está situado no raio da esfera de reflexão, o fator de Lorentz é definido como:

$$L = \omega / V_n \lambda$$

que é de fato, proporcional ao tempo em que a difração é válida para um ponto do espaço recíproco.

A velocidade linear do ponto P é

$$V = |s| \omega$$

e sua componente ao longo da esfera de Ewald é

$$V_n = |s| \omega \cos \theta$$

desde que θ seja o ângulo formado pela velocidade linear (V) e o raio da esfera de reflexão passando pelo ponto P como mostrado na Figura 24.

Substituindo $|s|$ escrito em termos da Lei de Bragg, como:

$$|s| = 1/d = (2 \operatorname{sen} \theta) / \lambda$$

na equação de V_n , obtém-se:

$$V_n = (\omega / \lambda) 2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta$$

Assim, o fator de Lorentz, para nível zero de reflexão, é reduzido à seguinte expressão:

$$L = \frac{1}{(2 \operatorname{sen} \theta \cos \theta)} = \frac{1}{\operatorname{sen} 2\theta} \quad (35)$$

Cabe salientar que a expressão do fator de Lorentz varia de acordo com a geometria dos diferentes equipamentos usados na coleta de dados (Henry & Landsdale, 1969).

III.4.2.3 - O Fator de Absorção

Quando os raios-X atravessam a matéria, sua intensidade é atenuada por absorção, isto é, ocorre conversão da energia eletromagnética em térmica. Numa dada substância e para um dado comprimento de onda da radiação, a absorção aumenta exponencialmente com a espessura do material atravessado, sendo possível definir um coeficiente de absorção linear (μ) tal que (Cullity & Stock, 2001):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (36)$$

sendo: I a intensidade dos feixes de raios-X transmitido;

I_0 a intensidade dos feixes de raios-X incidente;

x a espessura da substância atravessada.

A capacidade de um elemento absorver raios-X é expressa pelo coeficiente de absorção de massa (μ_m), definido como:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (37)$$

sendo: μ o coeficiente de absorção linear;

ρ a densidade do elemento.

Portanto a expressão (36) torna-se:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho \cdot x} \quad (38)$$

Verifica-se que, numa mistura ou num composto, a absorção depende dos elementos presentes e das proporções em que se encontram, independente do seu estado de combinação. O coeficiente de absorção de massa de um composto pode ser obtido como:

$$\mu_m = \sum_i p_i \mu_{mi} \quad (39)$$

sendo p_i a composição relativa em massa do componente i ;

μ_{mi} o coeficiente de absorção de massa do componente i do composto.

O cálculo da intensidade relativa, para um difratômetro automático, levando em consideração a absorção da radiação pela superfície do cristal é dado por (Cullity & Stock, 2001):

$$I_D = \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{I_0 a b}{\text{sen } \theta} e^{-2\mu x / \text{sen } \theta} dx \quad (39)$$

Simplificando:

$$I_D = \int_{x=0}^{x=\infty} dI_0 = \frac{I_0 a b}{2 \mu} \quad (40)$$

sendo: a uma constante que representa a fração do volume da espécie, que contém as partículas em orientação correta para a reflexão do feixe incidente;

b uma constante que representa a fração da energia incidente que é difratada por uma unidade de volume.

Assim, levando em consideração os fatores descritos acima, pode-se contornar os fatores físicos e do equipamento, e transformar a proporcionalidade descrita na equação (31) numa igualdade, que pode ser expressa por:

$$|F_{hkl}| = \left(\frac{kI_{(hkl)}}{ALp} \right)^{1/2} \quad (42)$$

sendo: L o fator de Lorentz;

p o fator de polarização;

A corresponde a correção pela absorção dos raios-X no cristal;

k o fator que escala a intensidade do feixe difratado, uma vez que o registro é feito na escala do aparelho (detector), a qual é igual a 1.

Dessa forma o resultado obtido é definido por:

$$|F_{rel}| = k|F_{obs}| = \left(\frac{I_{(hkl)}}{ALp} \right)^{1/2} \quad (43)$$

sendo: F_{obs} o fator de estrutura observado;

$I_{(hkl)}$ a intensidade observada.

III.5 - Análise Estatística dos Módulos dos Fatores de Estrutura

A análise estatística dos módulos dos Fatores de Estrutura observados fornece indicações sobre a presença de elementos de simetria, que não são dados pelas ausências sistemáticas, além de possibilitar a obtenção do fator de escala (k) e do parâmetro térmico (B).

O problema do decaimento do fator de espalhamento atômico com o aumento de $\sin\theta/\lambda$ é resolvido introduzindo o Fator de Estrutura Unitário e o Fator de Estrutura Normalizado.

O Fator de Estrutura Unitário, U_{hkl} , é dado por:

$$|U_{hkl}| = \frac{|F_{hkl}|}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (44)$$

e o Fator de Estrutura Normalizado, E_{hkl} , definido de maneira que $\langle |E_{hkl}|^2 \rangle = 1$,

$$|E_{hkl}| = \frac{|F_{hkl}|}{\sqrt{\langle |F_{hkl}|^2 \rangle}} = \frac{|F_{hkl}|}{\sqrt{\varepsilon \left(\sum_{j=1}^N f_j \right)^2}} \quad (45)$$

sendo ε o fator de multiplicidade, que depende da simetria do grupo espacial (Cullity & Stock, 2001).

Os valores de $|U_{hkl}|$ e de $|E_{hkl}|$ são independentes do ângulo de espalhamento θ e os átomos da estrutura são considerados como pontuais.

A presença de elementos de simetria, como um centro de inversão, é feita de acordo com a distribuição de probabilidade de $|E|$.

A distribuição teórica do fator de estrutura baseia-se na hipótese de que as posições atômicas são variáveis randômicas com distribuição por toda cela unitária, ou seja, todos os pontos da cela unitária têm a mesma probabilidade de hospedar um átomo.

Os valores médios de $|E_{hkl}|^2$ são independentes da estrutura, mas sua distribuição de probabilidade varia com a presença ou não de um centro de simetria. Desta forma, as distribuições de probabilidade de $|E|^2$ para estruturas centrossimétricas (46) e não-centrossimétricas (47) são diferentes e dadas por (Giacovazzo et al., 1992):

$$P_{\bar{1}}(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(\frac{-|E|^2}{2}\right) \quad (46)$$

$$P_1(|E|) = 2|E|\exp(-|E|^2) \quad (47)$$

Estas distribuições são independentes da complexidade da estrutura e são representadas pelas curvas dadas na Figura 25.

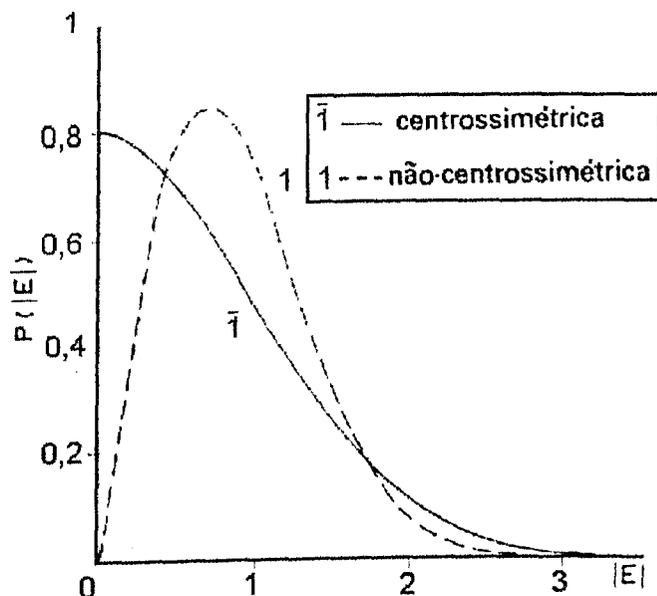


Figura 25 – Curvas de distribuição de probabilidade de $|E|$ para estruturas centrossimétricas e não-centrossimétricas.

Em geral, os valores dos módulos dos Fatores de Estrutura observados ($|F|_{\text{obs}}$), obtidos das intensidades medidas (I_{hkl}), estão em escala relativa e são afetados pela movimentação térmica dos átomos (equação 9). Entretanto, para a resolução da estrutura necessita-se dos mesmos em escala absoluta.

O fator de escala k pode ser definido como a razão das intensidades médias:

$$k = \frac{\langle I_{hkl(\text{obs})} \rangle}{\langle I_{hkl(\text{abs})} \rangle} = \frac{\langle |F_{hkl}|^2_{(\text{obs})} \rangle}{\langle |F_{hkl}|^2_{(\text{abs})} \rangle} \quad (48)$$

Assumindo que o deslocamento térmico é isotrópico e igual para todos os átomos, o valor médio do módulo do Fator de Estrutura em escala absoluta pode ser escrito como:

$$\langle |F_{hkl}|^2_{(\text{abs})} \rangle = \sum_{j=1}^N f_{o_j}^2 \exp\left(-2B \left\langle \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \right)^2 \right\rangle\right) \quad (49)$$

sendo f_o , o fator de espalhamento atômico tabelado para o átomo.

A equação (49) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\langle |F_{hkl}|^2_{(obs)} \rangle = k \left(\sum_{j=1}^N f_{o_j}^2 \right) \exp \left(-2B \left\langle \left(\frac{\text{sen} \theta}{\lambda} \right)^2 \right\rangle \right) \quad (50)$$

Linearizando a função, tem-se:

$$\ln \left(\frac{\langle |F_{hkl}|^2_{(obs)} \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{o_j}^2} \right) = \ln k - 2B \left\langle \left(\frac{\text{sen} \theta}{\lambda} \right)^2 \right\rangle \quad (51)$$

Portanto, do gráfico de $\ln \left(\frac{\langle |F_{hkl}|^2_{(obs)} \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{o_j}^2} \right)$ em função $\left\langle \left(\frac{\text{sen} \theta}{\lambda} \right)^2 \right\rangle$ obtêm-se da

inclinação da reta o valor do parâmetro térmico isotrópico (B) e do intercepto com o eixo y o fator de escala (k). Esta determinação indireta dos fatores de escala e temperatura é conhecida como gráfico de Wilson (Figura 26).

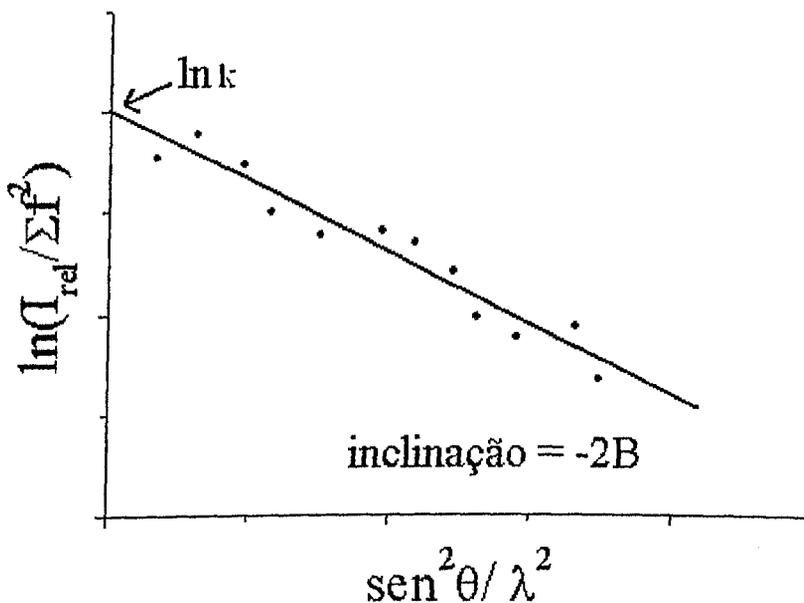


Figura 26 – Gráfico de Wilson.

O Fator de Estrutura Normalizado, em escala absoluta, pode ser calculado da seguinte maneira:

$$|E_{hkl}|_{(abs)} = \left(\frac{|F_{hkl}|_{(obs)}^2}{k \varepsilon \sum_{j=1}^N f_{o_j}^2 \exp\left(-2B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2\right)} \right)^{1/2} \quad (52)$$

III.6 - Métodos Diretos

Métodos Diretos são aqueles que procuram derivar as fases dos fatores de estrutura diretamente das amplitudes observadas, através de relações matemáticas (Giacovazzo et al., 1992).

O princípio físico básico no qual estes métodos estão apoiados, é que a função de distribuição de densidade eletrônica dentro da cela unitária deve ser sempre positiva. Isto significa que a densidade eletrônica é diferente de zero somente nos locais onde existem átomos, sendo os mesmos discretos e considerados esfericamente simétricos, como primeira aproximação.

Partindo da condição de atomicidade, Sayre (1952), obteve outra importante relação. Considerando que a estrutura é formada por átomos discretos e iguais, a função densidade eletrônica $[\rho(\mathbf{r})]$ e a função quadrática da densidade eletrônica $[\rho(\mathbf{r})^2]$ são similares e apresentam máximos em posições coincidentes, como mostra a Figura 27.

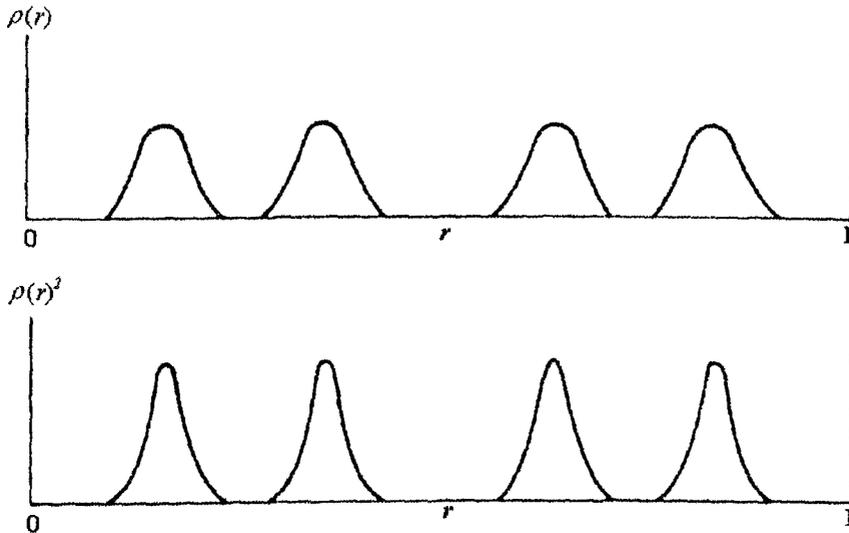


Figura 27 - Comparação das funções $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})^2$ para uma estrutura unidimensional, com átomos iguais e discretos, sendo r o vetor posição de um ponto qualquer da cela unitária.

Os fatores de espalhamento para as funções $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho(\mathbf{r})^2$, representadas na Figura 27, são diferentes (f e g , respectivamente) de tal modo que o Fator de Estrutura para uma mesma reflexão \mathbf{H}^α , será:

$$F_{\mathbf{H}} = f_{\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (53)$$

e o fator de estrutura definido para $\rho(\mathbf{r})^2$ é dado por

$$G_{\mathbf{H}} = g_{\mathbf{H}} \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (54)$$

A transformada de Fourier da função $\rho(\mathbf{r})$ é $(1/V)F_{\mathbf{H}}$ e da função $\rho(\mathbf{r})^2$ é $(1/V)G_{\mathbf{H}}$.

Segundo o Teorema da Convolução^φ, $\rho(\mathbf{r})^2$, ou $(1/V)G_{\mathbf{H}}$ podem ser escritos como:

$$\frac{1}{V}G_{\mathbf{H}} = \frac{1}{V}F_{\mathbf{H}} * \frac{1}{V}F_{\mathbf{H}} = G_{\mathbf{H}} = \frac{1}{V}F_{\mathbf{H}} * F_{\mathbf{H}} \quad (55)$$

^α $\mathbf{H} = hkl$

^φ Ver apêndice C.

e portanto,

$$G_H = \frac{1}{V} F_H * F_H = \int_{-\infty}^{+\infty} F_K \cdot F_{H-K} dK \quad (56)$$

como F_H é uma função discreta definida somente sobre o *nós* do espaço recíproco, então a integral de convolução se torna um somatório:

$$G_H = \frac{1}{V} \sum_K F_K F_{H-K} \quad (57)$$

A razão entre as funções (53) e (54) é dada por:

$$F_H = \frac{f_H}{g_H} G_H = \theta_H G_H \quad (58)$$

Substituindo a equação (57) em (58) tem-se:

$$F_H = \frac{\theta_H}{V} \sum_K F_K F_{H-K} \quad (59)$$

Multiplicando os dois lados da equação (59) por F_H , obtém-se a forma geral da equação de Sayre:

$$|F_H|^2 = \frac{\theta_H}{V} \sum_K |F_H F_K F_{H-K}| e^{i(\varphi_H + \varphi_K + \varphi_{H-K})} \quad (60)$$

A equação (60) é válida para estruturas centrossimétricas e não-centrossimétricas e define um conjunto de equações não lineares nas quais as fases são as incógnitas. Para altos valores de $|F_H|$, $|F_H|^2$ será um número real, elevado e positivo. O somatório dos termos a direita da equação (60) também será real e positivo, se os valores de $|F_K|$ e $|F_{H-K}|$ forem elevados:

- Para estruturas não-centrossimétricas

$$\Phi_{\mathbf{H}\mathbf{K}} = \varphi_{-\mathbf{H}} + \varphi_{\mathbf{K}} + \varphi_{\mathbf{H}-\mathbf{K}} \cong 0 \quad (61)$$

- Para estruturas centrossimétricas, com o centro de simetria na origem, os Fatores de Estrutura são reais e, pode-se analisar o sinal do Fator de Estrutura ($S_{\mathbf{H}}$), onde $\varphi_{\mathbf{H}} = 0$ corresponde $S_{\mathbf{H}} = +1$ e $\varphi_{\mathbf{H}} = \pi$ corresponde $S_{\mathbf{H}} = -1$, ou seja:

$$S_{-\mathbf{H}} \cdot S_{\mathbf{K}} \cdot S_{\mathbf{H}-\mathbf{K}} \cong +1 \quad (62)$$

As relações (61) e (62) são expressas em forma probabilística, indicando a necessidade da aplicação de métodos de probabilidade para se estimar sua confiabilidade.

A equação (60) não pode ser resolvida diretamente uma vez que não existe método matemático para isso, mas métodos iterativos podem ser usados para prover uma solução aproximada. Nos casos de determinação de fases em que não se conhece nenhuma solução aproximada, devem ser usados métodos probabilísticos.

III.6.1 - Invariantes e semi-invariantes de estrutura

Como mencionado anteriormente, o objetivo dos métodos diretos é obter as fases diretamente das intensidades observadas. Estas intensidades são valores que independem da escolha da origem, enquanto as fases, em geral, dependem. Desta forma, dos módulos dos Fatores de Estrutura observados pode-se obter somente informações das fases ou combinações lineares de fases que são independentes da origem escolhida. Tais valores dependem somente da estrutura e, por isso são chamados *Invariantes Estruturais*. Um *Invariante Estrutural* pode ser representado pelo produto

$$F_{\mathbf{H}_1} F_{\mathbf{H}_2} F_{\mathbf{H}_3} \cdots F_{\mathbf{H}_m} = \left| F_{\mathbf{H}_1} F_{\mathbf{H}_2} F_{\mathbf{H}_3} \cdots F_{\mathbf{H}_m} \right| e^{i(\varphi_{\mathbf{H}_1} + \varphi_{\mathbf{H}_2} + \varphi_{\mathbf{H}_3} \cdots \varphi_{\mathbf{H}_m})} \quad (63)$$

quando

$$\mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3 + \cdots + \mathbf{H}_m = 0 \quad (64)$$

Os invariantes estruturais mais simples são:

1. $F_{000} = \sum_{j=1}^N Z_j$, que fornece o número de elétrons da cela unitária; sua fase é sempre zero;
2. Amplitudes dos feixes difratados ($F_{\text{H}} F_{-\text{H}} = |F_{\text{H}}|^2$), que não contêm informações sobre as fases das reflexões;
3. Tripletes Invariantes ($F_{\text{H}} F_{\text{K}} F_{\text{H-K}}$ com fase $\varphi_{\text{H}} + \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{H-K}}$), que são combinações lineares dos vetores de espalhamento de três reflexões diferentes;
4. Quartetos Invariantes ($F_{\text{H}} F_{\text{K}} F_{\text{L}} F_{\text{H-K-L}}$ com fase $\varphi_{\text{H}} + \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{L}} + \varphi_{\text{H-K-L}}$).

Semi-Invariantes Estruturais são fases ou combinações lineares de fases que são invariantes com relação à uma mudança de origem, desde que a posição da origem esteja restrita a pontos da cela unitária que possuam a mesma simetria pontual (“origens permitidas”). A propriedade básica dos *Semi-Invariantes Estruturais* é a capacidade de serem transformados em *Invariantes Estruturais* pela adição de um ou mais pares de fases com simetria equivalente.

III.6.2 - Métodos probabilísticos

As combinações de fases descritas pelas relações (61) e (62) expressam a necessidade da utilização de métodos probabilísticos nos Métodos Diretos. Estes utilizam os Fatores de Estrutura Normalizados, uma vez que os mesmos não dependem do ângulo de difração (Giacovazzo et al., 1992).

A distribuição de probabilidade para os tripletes invariantes de estruturas não-centrossimétricas, associada à equação (61), derivada por Cochran, é dada por:

$$P(\Phi_{\text{HK}}) = \frac{1}{L} e^{G_{\text{HK}} \cos \Phi_{\text{HK}}} \quad (65)$$

onde L é igual a $2\pi I_0(G_{\text{HK}})$, $I_0(x)$ a função de Bessel modificada e

$$(1) \quad G_{\text{HK}} = \left(\frac{2}{\sqrt{N}} |E_{\text{H}} E_{\text{K}} E_{\text{H-K}}| \right), \text{ para átomos iguais;}$$

$$(2) \quad G_{\text{HK}} = \left(2\sigma_3\sigma_2^{-3/2} |E_{-\text{H}}E_{\text{K}}E_{\text{H-K}}| \right), \text{ para átomos diferentes. } \sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n, Z_j \text{ sendo}$$

o número atômico do j -ésimo átomo e N o número de átomos da cela unitária.

Na equação (65), L é o termo de normalização que depende somente de G_{HK} . $P(\Phi_{\text{HK}})$ é chamada de distribuição de *Von Mises* e G_{HK} são os parâmetros de concentração.

A distribuição de probabilidade para diferentes valores de G_{HK} , ilustrada na Figura 28, é similar a uma gaussiana. Todas as curvas têm máximo em $\Phi_{\text{HK}} \cong 0$ ($\varphi_{\text{H}} \cong \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{H-K}}$). O aumento de G_{HK} provoca o estreitamento da curva de probabilidade e uma diminuição da variância da relação φ_{H} , indicando uma maior confiabilidade na indicação das fases com maiores valores de G_{HK} .

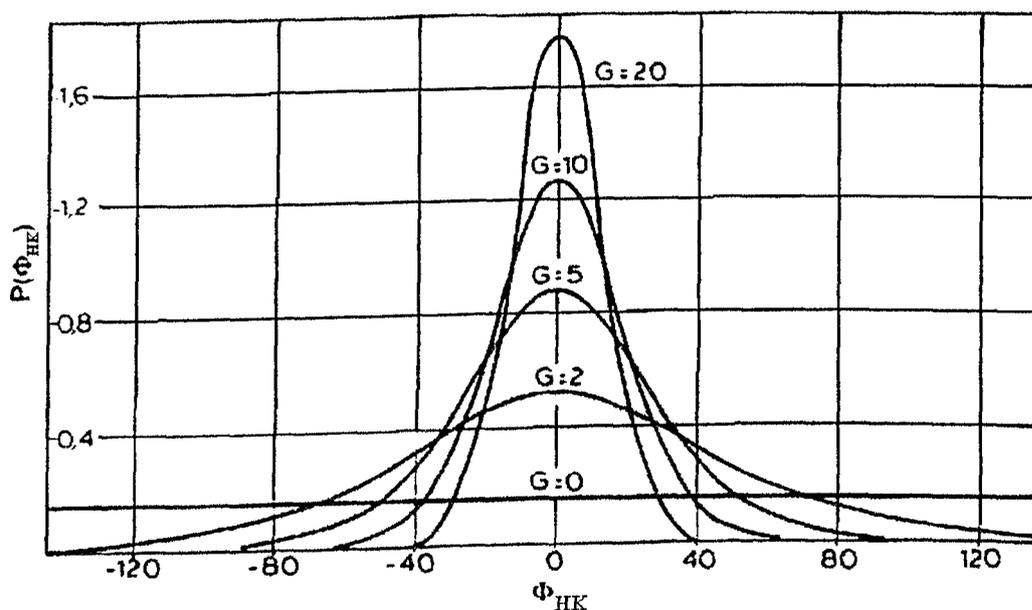


Figura 28 – Distribuição de probabilidade dos tripletes de uma estrutura não-centrossimétrica para diferentes valores do parâmetro G_{HK} .

As relações tripletes permitem que a fase φ_{H} seja obtida a partir de duas fases φ_{K} e $\varphi_{\text{H-K}}$. Quando um conjunto de j pares de fases φ_{K_j} e $\varphi_{\text{H-K}_j}$ é conhecido (com seus respectivos $|E_{\text{K}_j}|$ e $|E_{\text{H-K}_j}|$), a distribuição de probabilidade total para φ_{H} é dada por:

$$P(\varphi_{\text{H}}) = \prod_j P(\varphi_{\text{H}}) = A \exp \left(\sum_j G_{\text{HK}_j} \cos(\varphi_{\text{H}} - \varphi_{\text{K}_j} - \varphi_{\text{H-K}_j}) \right) \quad (66)$$

sendo A o fator de normalização. O expoente da equação (66) pode ser desenvolvido como

$$\begin{aligned} \sum_j G_{\text{HK}j} \cos(\varphi_{\text{H}} - \varphi_{\text{K}j} - \varphi_{\text{H-K}j}) &= \sum_j G_{\text{HK}j} \cos[\varphi_{\text{H}} - (\varphi_{\text{K}j} + \varphi_{\text{H-K}j})] = \\ &= \cos \varphi_{\text{H}} \sum_j G_{\text{HK}j} \cos(\varphi_{\text{K}j} + \varphi_{\text{H-K}j}) + \text{sen } \varphi_{\text{H}} \sum_j G_{\text{HK}j} \text{sen}(\varphi_{\text{K}j} + \varphi_{\text{H-K}j}) = \\ &= \alpha_{\text{H}} \cos(\varphi_{\text{H}} - \beta_{\text{H}}) \end{aligned} \quad (67)$$

sendo

$$\alpha_{\text{H}} = \left[\left(\sum_j G_j \cos \omega_j \right)^2 + \left(\sum_j G_j \text{sen } \omega_j \right)^2 \right]^{1/2} \quad (68)$$

e

$$\text{tg } \beta_{\text{H}} = \frac{\left(\sum_j G_j \text{sen } \omega_j \right)}{\left(\sum_j G_j \cos \omega_j \right)} \quad (69)$$

com G_j igual a $G_{\text{HK}j}$ e ω_j igual a $\varphi_{\text{K}j} + \varphi_{\text{H-K}j}$.

A equação (69) fornece os valores mais prováveis da fase φ_{H} , e é conhecida como *fórmula da tangente*, que constitui a base do método da multissolução usado para determinação das fases.

As equações (67) e (69) podem ser entendidas quando relações do tipo ($\varphi_{\text{H}} \cong \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{H-K}}$) são plotadas, em um diagrama de Argand, como vetores de módulo G_j e fase ω_j . Isto pode ser visto na Figura 29, onde se observa um caso de expansão utilizando cinco pares de fases $\varphi_{\text{K}j} + \varphi_{\text{H-K}j}$ conhecidos, sendo β_{H} o valor mais provável da fase φ_{H} .

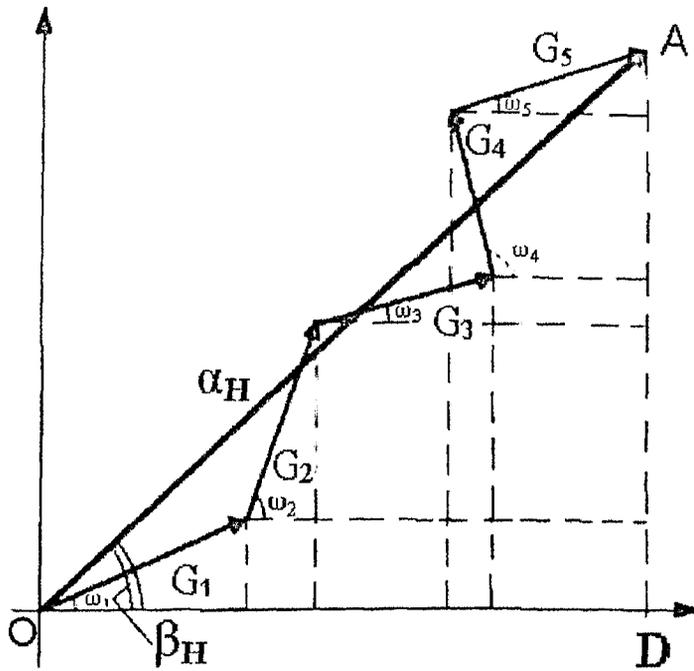


Figura 29 – Representação vetorial da combinação de cinco tripletes do tipo $\varphi_{\text{H}} \cong \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{H-K}}$, envolvendo uma mesma reflexão H.

Na Figura 29 pode ser visto que

$$AD = \alpha_{\text{H}} \operatorname{sen} \beta_{\text{H}} = \sum_j G_j \operatorname{sen} \omega_j$$

e

$$OD = \alpha_{\text{H}} \operatorname{cos} \beta_{\text{H}} = \sum_j G_j \operatorname{cos} \omega_j$$

Portanto,

$$P(\varphi_{\text{H}}) = A \exp[\alpha_{\text{H}} \operatorname{cos}(\varphi_{\text{H}} - \beta_{\text{H}})] \quad (70)$$

Para estruturas centrossimétricas, a probabilidade da relação de sinais, dada pela equação (62), estar correta é:

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh}(\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_{\text{H}} E_{\text{K}} E_{\text{H-K}}|) \quad (71)$$

Pode-se observar que $P^+ > \frac{1}{2}$ quando $S_{\text{K}} S_{\text{H-K}} = +1$ e $P^+ < \frac{1}{2}$ quando $S_{\text{K}} S_{\text{H-K}} = -1$.

Quando existem várias relações para o mesmo S_{H}

$$S_{\text{II}} \cong S_{\text{Kj}} S_{\text{II-Kj}} \quad j = 1, 2, \dots \quad (72)$$

a probabilidade P^+ é dada por:

$$P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \left(\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_{\text{II}}| \sum_j E_{\text{Kj}} E_{\text{II-Kj}} \right) \quad (73)$$

A Figura 30 mostra que a probabilidade de se determinar sinais corretos aumenta usando-se reflexões que tenham as maiores magnitudes de E e tantos termos quanto possível no somatório.

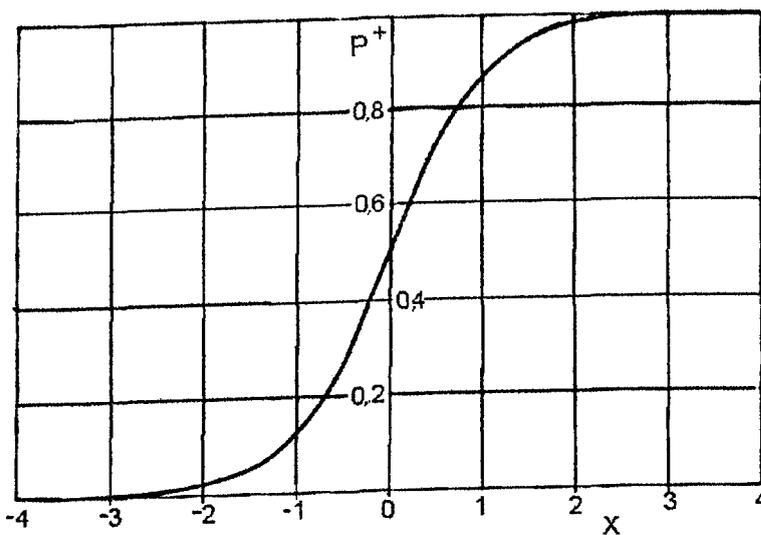


Figura 30 – Curva de $P^+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tg} (x)$, em função de x .

A equação (65) pode ser expandida para o caso de *invariantes estruturais* de quatro fases (quartetos), considerando $\Phi_{\text{IIK}} = Q$, dado por:

$$Q = \varphi_{\text{II}} + \varphi_{\text{K}} + \varphi_{\text{L}} + \varphi_{\text{II-K-L}} \quad (74)$$

A distribuição de probabilidade para este caso indica que $Q \cong 0$ com variância dependente de

$$B = (2/N) |E_{\text{II}} E_{\text{K}} E_{\text{L}} E_{\text{II+K+L}}| \quad (75)$$

sendo N o número de átomos da cela unitária.

Devido ao fator $1/N$, algumas estruturas de tamanho razoável terão um valor de B muito pequeno; desta forma, a estimativa dos quartetos não poderá ser usada na prática. A solução encontrada por Schenk foi considerar os quartetos como a soma de dois tripletes, ou seja:

$$T_1 = \varphi_{\text{H}} + \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{H+K}} \quad (76)$$

e

$$T_2 = \varphi_{\text{L}} + \varphi_{\text{H-K-L}} + \varphi_{\text{H+K}} \quad (77)$$

Se $|E_{\text{H+K}}|$ é grande, teremos $T_1 \cong 0$ e $T_2 \cong 0$ e desta forma $Q = T_1 + T_2 \cong 0$, com maior confiabilidade do que a indicada pela equação (75). Similarmente, o mesmo quarteto pode ser escrito como a soma de outros dois pares de tripletes, com Q dependendo de $|E_{\text{H+L}}|$ e $|E_{\text{K+L}}|$. Assim, pode-se dizer que o quarteto não depende apenas das *quatro magnitudes básicas* ($|E_{\text{H}}|$, $|E_{\text{K}}|$, $|E_{\text{L}}|$ e $|E_{\text{H+K+L}}|$), mas também das *três magnitudes combinadas* ($|E_{\text{H+K}}|$, $|E_{\text{H+L}}|$ e $|E_{\text{K+L}}|$). Se os três últimos módulos são também elevados, a indicação de que $Q \cong 0$ é confiável. Empiricamente, foi descoberto que, quando as magnitudes combinadas têm valores pequenos, $Q \approx \pi$ ($\cos Q \approx -1$ e por isso, chamados de *quartetos negativos*).

III.6.3 - Fixação da origem e do enantiomorfo

Para se determinar os semi-invariantes estruturais é necessário que a origem da cela unitária seja fixada. Se o grupo espacial é não-centrossimétrico, será necessário fixar o enantiomorfo, ou seja, escolher qual enantiomorfo é mais compatível com as amplitudes observadas (Giacovazzo et al., 1992).

A simetria do grupo espacial impõe algumas restrições sobre os pontos onde a origem pode estar localizada. Somente os lugares com mesma simetria pontual serão apropriados e representam as chamadas "*origens possíveis*".

Para fixar a origem, define-se a fase de três Fatores de Estrutura correspondentes a três vetores do espaço recíproco que cumpram as seguintes condições:

- sejam linearmente independentes;

- não sejam coplanares;
- possuam valor elevado do módulo do Fator de Estrutura Normalizado (condição necessária em função das relações de probabilidade).

Para grupos centrossimétricos, a origem é escolhida preferencialmente sobre um centro de simetria. Por exemplo, no grupo espacial $P\bar{1}$ as origens permitidas ficam sobre os oito centros de inversão distintos da cela unitária, ilustrados na Figura 31 [(0,0,0); (0,0,1/2); (0,1/2,0); (0,1/2, 1/2); (1/2,0,0); (1/2,0,1/2); (1/2,1/2,0); (1/2,1/2,1/2)]. Quando a origem é transladada de (0,0,0) para (1/2,0,0), por exemplo, a fase $\varphi_{\mathbf{H}}$ da reflexão $\mathbf{H} = (hkl)$ mudará por $-\pi h$; isto equivale a dizer que o sinal da reflexão mudará ou não, dependendo se h for ímpar (i) ou par (p).

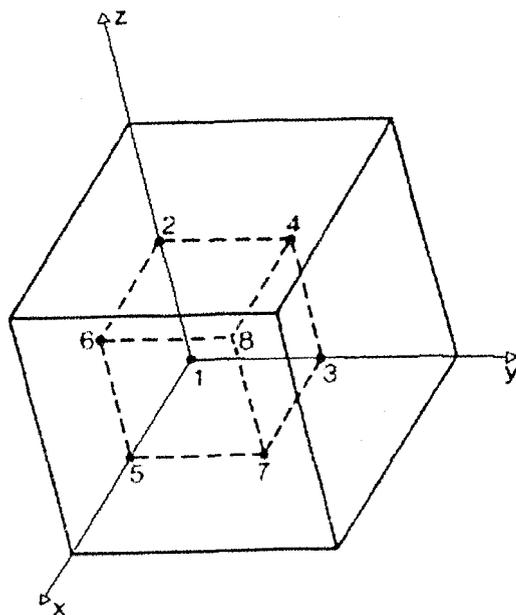


Figura 31 – Posição dos oito centros de inversão numa cela $P\bar{1}$.

A Tabela 3 ilustra as variações de sinais das reflexões, divididas em grupos de paridade, quando a origem é escolhida sobre um dos 8 centros de inversão distintos em uma cela $P\bar{1}$. Reflexões do tipo ppp são semi-invariantes estruturais e não podem ser usadas para distinguir entre as origens possíveis. Se uma reflexão ppi de sinal positivo é escolhida, as origens possíveis ficam restritas a quatro centros de inversão (origens 1, 3, 5, 7 da Tabela 3). Para reduzir a ambigüidade, é necessário fixar o sinal de uma outra reflexão de paridade distinta, por exemplo, uma reflexão ipp de sinal positivo restringirá

as origens possíveis aos pontos 1 e 3. Finalmente, para fixar inequivocamente a origem, o sinal de uma terceira reflexão deverá ser fixado. Neste caso, a escolha de um sinal positivo para a reflexão iip fixa a origem em $(0,0,0)$.

Tabela 3 – Variações dos sinais das reflexões, divididas em grupos de paridade, para uma cela $P\bar{1}$

Origem	Paridade da reflexão							
	ppp	ppi	pip	pii	ipp	ipi	iip	iii
(1) 0, 0, 0	+	+	+	+	+	+	+	+
(2) 0, 0, $\frac{1}{2}$	+	-	+	-	+	-	+	-
(3) 0, $\frac{1}{2}$, 0	+	+	-	-	+	+	-	-
(4) 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	+	-	-	+	+	-	-	+
(5) $\frac{1}{2}$, 0, 0	+	+	+	+	-	-	-	-
(6) $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$	+	-	+	-	-	+	-	+
(7) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0	+	+	-	-	-	-	+	+
(8) $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$	+	-	-	+	-	+	+	-

Procedimentos similares podem ser adotados para outros grupos espaciais. Para o grupo espacial não centrossimétrico $P2_1$, com o eixo b paralelo ao eixo helicoidal de ordem 2, as origens permitidas são todos os pontos sobre os 4 eixos 2_1 em $(0, y, 0)$, $(\frac{1}{2}, y, 0)$, $(0, y, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, y, \frac{1}{2})$, como ilustrado na Figura 32. A escolha dos eixos helicoidais de ordem 2 corresponde àquela de um dos 4 centros de inversão sobre a projeção ao longo de y ; as reflexões $h0l$ projetadas tem fases restritas a 0 ou π . As fases φ_{p0p} são semi-invariantes e de fato os planos cristalinos de paridade ($p0p$) passam através das origens permitidas. Por outro lado, as fases φ_{i0p} terão, por exemplo, um valor zero se a origem for escolhida em $(0, y, 0)$ ou $(0, y, \frac{1}{2})$, e um valor π se a origem está sobre os outros dois eixos helicoidais. Fixando a fase $\varphi_{i0p} = 0^\circ$ as origens ficam restritas aos dois primeiros eixos 2_1 . Uma segunda fase do tipo φ_{p0i} (ou φ_{i0i}) assumirá um valor zero em $(0, y, 0)$ e um valor π em $(0, y, \frac{1}{2})$. Fixando $\varphi_{p0i} = 0^\circ$ as origens ficam restritas sobre o primeiro eixo helicoidal. Para a fixação inequívoca da origem ao longo do eixo y , temos

que fixar uma fase do tipo φ_{h1l} , pois os planos $(h1l)$ interceptam o eixo y somente uma vez.

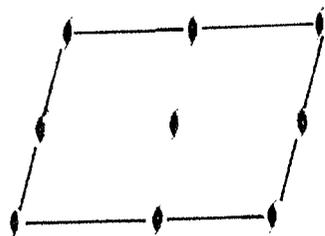


Figura 32 – Projeção de uma célula $P2_1$ ao longo do eixo y , com os eixos helicoidais de ordem 2 paralelos ao eixo b .

Para grupos espaciais centrados, o número de fases utilizadas para fixar a origem é menor, pois algumas origens permitidas estão relacionadas por simetria translacional e são indistinguíveis.

Em grupos não-centrossimétricos é necessário também escolher entre as duas formas enantioméricas possíveis. A mudança de uma forma enantiomérica para a outra, provoca uma mudança no sinal das fases individuais e, como consequência, nos sinais de todas as combinações lineares de fases. Em geral, a fixação do enantiomorfo consiste na restrição adequada dos invariantes ou semi-invariantes estruturais num intervalo entre 0 e π .

A Figura 33 resume as etapas envolvidas no processo de determinação das fases usando os Métodos Diretos.

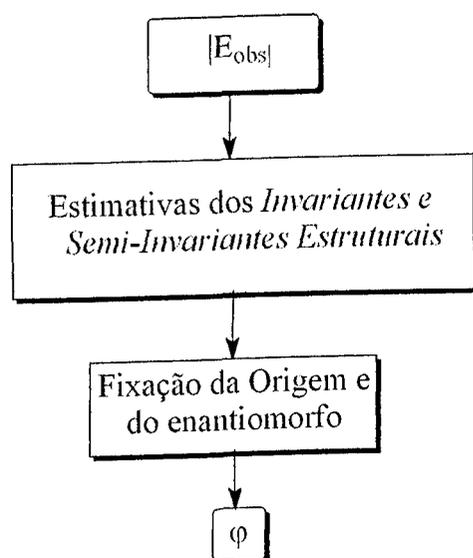


Figura 33 – Fluxograma do processo de determinação das fases por Métodos Diretos.

III.6.4 - Obtenção do conjunto inicial de fases

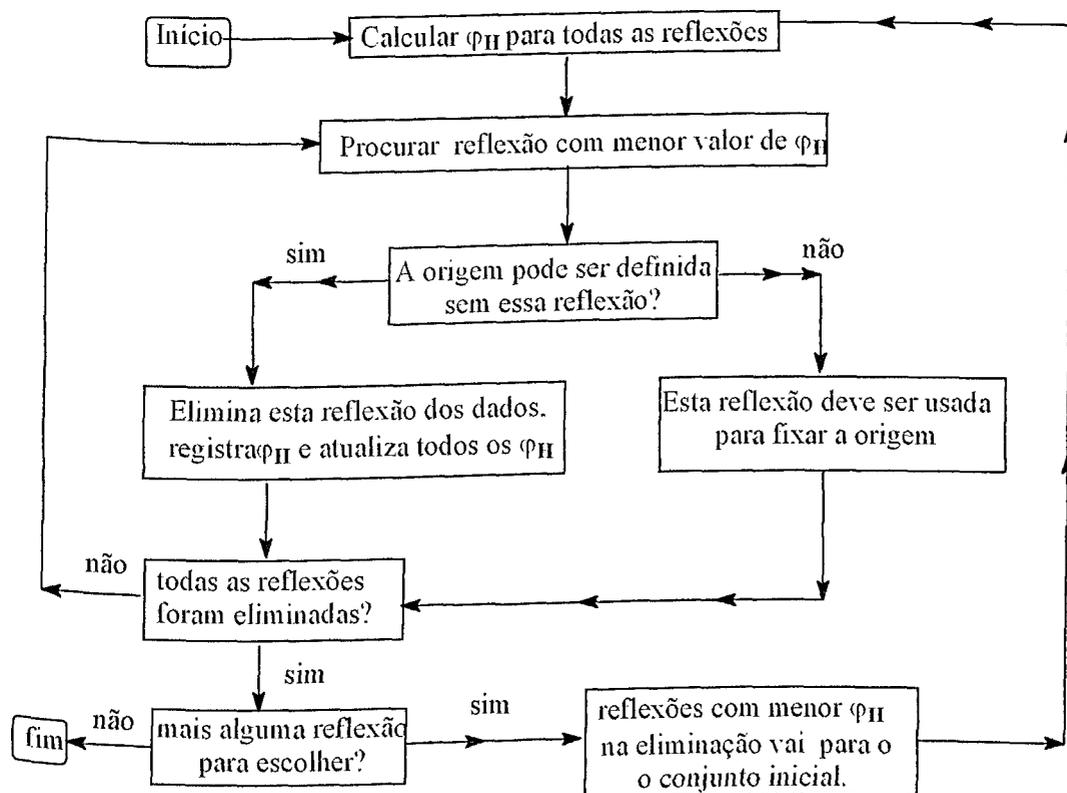
O método mais usado para a obtenção do conjunto de fases é o Método da Multissolução da fórmula da tangente (equação 69).

Em geral, as únicas fases conhecidas (as que definem a origem e fixam o enantiomorfo) não são suficientes para iniciar o processo de determinação das fases dos Fatores de Estrutura. A obtenção de novas fases, que comporão o conjunto inicial de fases, pode ser efetuada através do método da convergência. Este método inicia por calcular os valores de φ_{II} para todas as reflexões envolvidas nas relações (61) e (62). Valores elevados de φ_{II} significam que uma fase está envolvida em um grande número de relações, provavelmente corretas (Giacovazzo et al., 1992).

O procedimento utilizado é a eliminação das reflexões com menores valores de φ_{II} , uma a uma. Cada reflexão é eliminada juntamente com as relações de fase nas quais ela está envolvida e novos valores de φ_{II} são calculados para as reflexões restantes.

Eliminada uma reflexão, deve-se verificar se entre as que permaneceram encontram-se as necessárias para definir a origem. Quando não, a última reflexão a ser eliminada deve ser usada para determinação da origem, caso contrário a convergência continua.

O fluxograma que segue descreve o processo de convergência.



III.6.5 - Figuras de Mérito

Os conjuntos finais de fases, obtidos como resultado da aplicação do Método da Multissolução, devem ser analisados, separadamente, segundo critérios que permitam a escolha do conjunto mais adequado, cujas fases possam levar à solução correta da estrutura. Para este propósito, utilizam-se funções denominadas *Figuras de Mérito*, que se baseiam em propriedades que o conjunto final de fases correto deve possuir. Várias figuras de mérito são propostas atualmente, mas sua utilização prática varia em função do programa usado na determinação da estrutura (Giacovazzo et al., 1992).

Algumas figuras de mérito são baseadas na concordância entre os valores estimados e atribuídos aos invariantes e semi-invariantes de estrutura. Uma forma geral é dada por:

$$SSFOM(j) = \frac{\sum_r G_{jr} \cos(\Phi_{jr})}{\sum_r |G_{jr}| D_1(|G_{jr}|)} = \frac{T_j}{B_j} \quad (78)$$

Para $j = 1$ e 2 , SSFOM denota os semi-invariantes estruturais de uma fase e de duas fases, respectivamente. Para $j = 3$, SSFOM é calculada para tripletes negativos e $j = 4$ envolve os quartetos negativos. r é calculado sobre todas as relações estimadas para cada tipo. $D_1(|G_{jr}|)$ é o valor esperado de $\cos \Phi_{jr}$ (no caso dos quartetos negativos é $\cos Q$) dado por $I_1(G_j)/I_0(G_j)$.

A informação contida nas várias figuras de mérito SSFOM podem ser combinadas da seguinte forma:

$$CPHASE = \frac{T_1 + T_2 + T_3 + T_4}{B_1 + B_2 + B_3 + B_4} \quad (79)$$

A figura de mérito combinada CPHASE pondera, automaticamente, a importância das figuras de mérito individuais. Por exemplo, em estruturas para as quais há pequeno número de semi-invariantes de estrutura de uma fase e com baixa confiabilidade, a contribuição de T_1 e B_1 para CPHASE será negligenciada.

Após a escolha do melhor conjunto de fases, pode-se obter um mapa de densidade eletrônica e, a partir deste, as posições atômicas, do qual se extrairá o modelo inicial ou parcial da estrutura. O restante dos átomos da estrutura pode ser encontrado, a partir do fragmento conhecido, através de síntese de Fourier – Diferença.

III.7 - Síntese de Fourier - Diferença

A “síntese de Fourier – Diferença” é um método complementar, que permite a localização de átomos que não foram incluídos no modelo estrutural. Isto é feito pelo cálculo de densidade eletrônica usando como coeficiente da série, a diferença entre os módulos dos fatores de estruturas observados e calculados, $\Delta F = |F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|$ (Stout & Jensen, 1968).

A síntese de Fourier que utiliza os fatores de estrutura observados como coeficientes pode ser expressa por

$$\rho_{\text{obs}} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{\text{obs}}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (80)$$

A síntese cujos coeficientes são módulos de fator de estrutura calculados pelos métodos diretos, pode ser expressa por

$$\rho_{\text{calc}} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{\text{calc}}| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (81)$$

Subtraindo-se as duas séries, dadas pelas equações (80) e (81), obtém-se a seguinte série:

$$\rho_{\text{obs}} - \rho_{\text{calc}} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (82)$$

A equação (82) representa a diferença entre a densidade eletrônica real e a densidade eletrônica proveniente do cálculo do fator de estrutura. Entretanto, esta equação apresenta o problema da fase, pois necessita do módulo do fator de estrutura

observado ($|F_{obs}|$), que é proveniente das intensidades difratadas, cujas informações sobre as fases são perdidas.

Assim, levando-se em consideração a fase, a partir da aproximação: $\alpha_o \approx \alpha_c$, pode-se chegar à expressão final da “síntese de Fourier – Diferença”:

$$\rho_o - \rho_c = \Delta\rho = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (|F_o| - |F_c|) e^{-i\alpha_c} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (83)$$

sendo: F_o = fator de estrutura observado;

F_c = fator de estrutura calculado;

α_c = fase do fator de estrutura calculado, F_c .

A síntese de Fourier – Diferença mostra claramente os erros das posições atômicas e a falta ou excesso de átomos no modelo proposto. Dessa maneira, este método pode ser usado como uma base para o refinamento.

III.8 - Refinamento e validação da Estrutura

Depois de obtido o modelo inicial, com os átomos localizados, os seus parâmetros posicionais e de vibração térmica devem ser refinados. Este processo é realizado através do método dos mínimos quadrados (Stout & Jensen, 1968), onde a função a ser minimizada é:

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} \left(|F_{hkl(obs)}| - |F_{hkl(calc)}| \right)^2 \quad (84)$$

sendo w o fator de ponderação (peso) atribuído aos dados observados.

sendo: W_{hkl} o fator peso atribuído a cada reflexão hkl ;

\sum_{hkl} o somatório de todas as reflexões observadas;

$|F_{hkl(obs)}|$ o módulo do fator de estrutura observado experimentalmente;

$|F_{hkl(calc)}|$ o módulo do fator de estrutura calculado;

O método de mínimos quadrados é caracterizado por trabalhar com um sistema de peso (w) que, escolhido adequadamente, produzirá um melhor ajuste dos dados de refinamento e, conseqüentemente, resultados mais satisfatórios. No início do refinamento utiliza-se o sistema de pesos unitários, que atribui peso um ($w=1$) às reflexões observadas ($I > 2\sigma(I)$) e zero às não observadas ($I \leq 2\sigma(I)$). Em seguida, altera-se o esquema de pesos para minimizar a contribuição das reflexões mais fortes; e dessa forma, atribui-se diferentes “pesos” ou graus de importância às reflexões observadas.

O sistema de pesos adotado pelo programa para refinamento de estruturas SHELXL-97 é:

$$w = \frac{1}{\left[\sigma^2(F_{obs}^2) + (aP)^2 + bP \right]} \quad (85)$$

sendo:

a e b são parâmetros empíricos;

$$P = \frac{2F_{calc}^2 + \text{Max}(F_{obs}^2, 0)}{3}$$

Além do sistema de pesos, pode-se refinar a escala e modificar o fator de temperatura de isotrópico (vetor de vibração em uma só direção) para anisotrópico (vetor de vibração em todas as direções).

A concordância entre os dados experimentais e o modelo proposto para a estrutura é estimada através do índice de discordância (R), utilizado para acompanhar a evolução do processo de refinamento, definido como:

$$R = \frac{\sum_n \left| |F_{(obs)}| - |F_{(calc)}| \right|}{\sum_n |F_{(obs)}|} \quad (86)$$

sendo: n o número de reflexões observadas.

É avaliada também uma outra figura de mérito que é o índice de discordância ponderado (R_w), dado por:

$$R_w = \left\{ \frac{\sum [w(F_{(obs)}^2 - F_{(calc)}^2)^2]}{\sum w(F_{(obs)}^2)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (87)$$

A verificação da adequação do sistema de pesos utilizado, na etapa de refinamento pelo método de mínimos quadrados, é dada por um índice denominado "goodness of fit" (GooF ou S) que é expresso por

$$GooF = S = \left\{ \frac{\sum [w(F_{(obs)}^2 - F_{(calc)}^2)^2]}{(n - p)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (88)$$

sendo:

n o número de reflexões observadas;

p o número total de parâmetros refinados.

Esse índice também é chamado de desvio padrão de uma observação de peso unitário (S), e é usado para medir o grau de adequação entre a distribuição encontrada pela diferença entre $|F_{obs}|$ e $|F_{calc}|$, e as distribuições esperadas com os pesos usados no refinamento. Quando o valor de GooF tende a (1,0), verifica-se a confiabilidade do modelo estrutural e do sistema de pesos utilizado. *GooF* também indica a necessidade de refinamento do *Coefficiente de Extinção*.

A realidade do modelo é acompanhada pelo cálculo de distâncias e ângulos interatômicos, que dão a confiabilidade química.

IV - METODOLOGIA

Os cinco compostos estudados foram sintetizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marcelo R. L. Oliveira, do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa e, apresentaram monocristais adequados à técnica de difração de raios-X.

IV.1 - Determinação da Estrutura Cristalina e molecular

A determinação das estruturas cristalinas e moleculares, por difração de raios-X, foi realizada segundo os seguintes passos:

1. **Coleta de Dados:** A medida das intensidades dos feixes de raios-X difratados das amostras monocristalinas, foi realizada em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD (Nonius, 2004) no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo. Para a indexação dos picos de difração, obtenção e refinamento dos parâmetros cristalinos, foi utilizado o programa *Denzo-SMN* (Otwinowski & Minor, 1997).
2. **Redução de Dados:** As intensidades foram convertidas em módulos de Fatores de Estrutura através dos programas *Denzo-SMN* e *Scalepack* (Otwinowski & Minor, 1997). Nesta etapa, realizou-se a análise estatística de $|E|$ e a análise das ausências sistemáticas, para determinação do grupo espacial no qual o composto cristaliza.
3. **Resolução da Estrutura:** Utilizando Métodos Diretos, determinou-se o modelo inicial das estruturas cristalinas dos compostos, usando o Programa SHELXS-97 (Sheldrick, 1997).
4. **Refinamento da Estrutura:** Aplicou-se no refinamento o método dos Mínimos Quadrados, usando matriz completa, através do programa SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). O refinamento foi acompanhado por cálculos de sínteses de Fourier-diferença e de distâncias e ângulos de ligação.
5. **Representação final da estrutura:** As representações gráficas das estruturas cristalinas tridimensionais foram efetuadas utilizando os programas ORTEP-3 (Farugia, 1997) e MERCURY (CCDC, 2003).

A resolução e caracterização das estruturas foram efetuadas em um microcomputador Pentium II 400MHz com 128 Mb de memória RAM, no Laboratório de Cristalografia e Química Computacional do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

IV.2. Coleta de Dados

A coleta de dados dos feixes de raios-X difratados pelos monocristais, foi realizada em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD, ilustrado na Figura 34. O equipamento consiste de uma fonte de raios-X, um goniostato *kappa* e um detector de área tipo CCD (“*Charge Couple Device*”). O goniostato *kappa* possui um sistema de quatro graus de liberdade: θ (theta), ω (ômega), κ (kappa) e ϕ (phi). A cabeça goniométrica é montada na direção do eixo phi, que se apoia sobre o bloco kappa. O terceiro movimento de rotação do cristal é efetuado pelo bloco ômega que está conectado ao bloco Kappa e à base do difratômetro. Existe um quarto eixo rotacional, 2θ (theta), que realiza o movimento do detector. Têm-se, então, três possibilidades de rotação para a amostra e uma para o detector. O ângulo entre os eixos kappa e ômega e entre os eixos kappa e phi é aproximadamente de 50° . O detector também pode movimentar-se através do eixo translacional DX, que determina a distância do mesmo ao cristal. Esta distância corresponde a um determinado limite de resolução. No caso dos compostos em estudo, as amostras monocristalinas foram posicionadas a 31 mm do detector.

No detector tipo CCD (Figura 35), os feixes de raios-X difratados atravessam a janela de berílio e são transformados em luz visível por um agente fosforescente (Gd_2O_2S dopado com Térbio). As fibras óticas no “taper” conduzem a luz até o CCD, que a converte em um sinal elétrico. O sinal lido é amplificado no detector, digitalizado e enviado ao computador. A grande vantagem do uso do detector de área é a alta velocidade e exatidão da coleta de dados, permitindo a medida de intensidade de milhares de reflexões em poucas horas (Nonius, 2004).

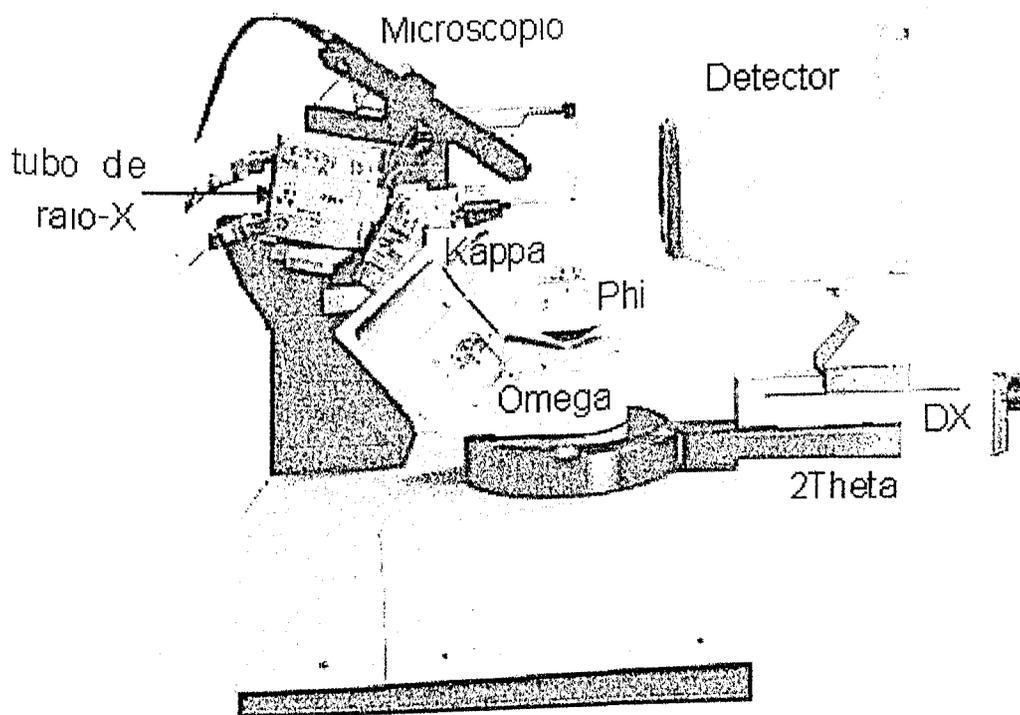


Figura 34 – Ilustração do difratômetro Kappa-CCD.

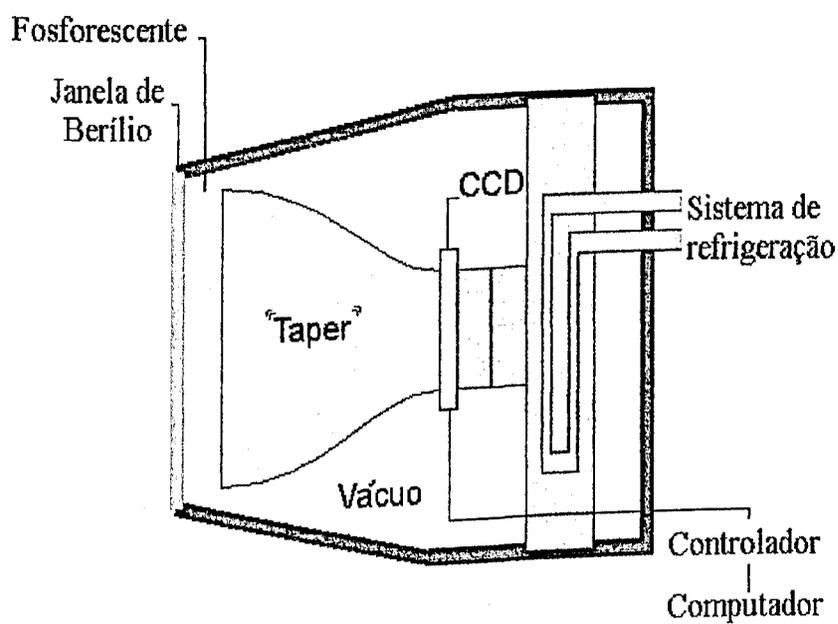


Figura 35 – Representação do detector CCD.

Para medir as intensidades nos experimentos de difração, utilizou-se radiação $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) monocromatizada por cristal de grafite. Os dados foram coletados até 55° em 2θ (theta), com redundância de quatro em todos os casos. Para o refinamento dos parâmetros de cela, foram utilizadas todas as reflexões. Nesta etapa, foi usado o programa COLLECT (Enraf-Nonius, 1997 – 2000).

O tempo de exposição do cristal à radiação dependeu de cada amostra cristalina. Durante o processo de coleta, os dados foram analisados e avaliados pelos programas *Denzo-SMN* e *Scalepack* (estatística de todo o conjunto de dados e análise numérica de uma imagem de oscilação) e *XdisplayF* (representação visual dos dados).

IV.3 - Redução de Dados

As intensidades dos feixes de raios-X difratados foram transformadas em módulos de Fatores de Estrutura observados utilizando-se os programas *Xdisplayf*, *Denzo-SMN* e *Scalepack* (Otwinowski & Minor, 1997).

O tratamento dos dados seguiu as seguintes etapas:

- (1) visualização e análise preliminar dos dados não-processados;
- (2) indexação do padrão de difração;
- (3) refinamento dos parâmetros do cristal e do detector;
- (4) Obtenção da matriz de orientação e das condições da coleta de dados;
- (5) integração dos máximos de difração;
- (6) determinação dos fatores de escala entre as medidas;
- (7) refinamento preciso dos parâmetros, usando todo o conjunto de dados;
- (8) análise estatística e cálculo da média das intensidades das reflexões relacionadas pela simetria do grupo espacial.

A visualização dos dados, durante a coleta e redução de dados, foi realizada utilizando o programa *Xdisplayf*. As etapas de (1) a (5) foram efetuadas usando o programa *Denzo-SMN* e *Scalepack*. Para a indexação dos picos, primeiramente determinaram-se os parâmetros do detector e do cristal. Os parâmetros do detector

referem-se à orientação do feixe de raios-X, à distância do cristal ao detector, ao comprimento de onda da radiação usada e à determinação das coordenadas consideradas como o centro do detector (placa). Os parâmetros do cristal referem-se à orientação do cristal e à cela unitária utilizada para indexação dos dados. Após as primeiras fotos de difração, realizou-se uma busca automática de todos os possíveis índices. Encontrar valores (números inteiros) para um índice em todas as reflexões (por exemplo, h) é equivalente a encontrar a direção, no espaço real, de um eixo cristalino (no caso a). Determinar um vetor no espaço real é equivalente a encontrar a periodicidade do retículo recíproco. Os valores encontrados para o índice h são independentes dos encontrados para outro índice (por exemplo, k).

A indexação dos picos observados foi realizada utilizando-se três vetores (R_j) linearmente independentes do espaço-real, que apresentavam determinante mínimo (menor volume da cela unitária).

Dessa maneira, os três vetores selecionados podem ser descritos como:

R_1 : menor vetor do conjunto;

R_2 : menor entre os vetores restantes e, se possível perpendicular a R_1 ;

R_3 : menor entre os vetores restantes e, se possível perpendicular ao plano formado por R_1 e R_2 .

A cela reduzida é aquela que tem como arestas as três menores translações não coplanares da rede, que apresente os ângulos interaxiais mais próximos de 90° e que conserve a maior geometria do cristal (menor área e simetria mais alta).

No procedimento de redução da cela, calcularam-se todas as possíveis celas unitárias e suas distorções foram ilustradas em comparação ao retículo triclinico utilizado na indexação dos dados. A cela unitária mais adequada para descrever o cristal foi a que apresentou mais alta simetria e distorção mínima.

Como as coletas de dados foram feitas à baixa temperatura, existe a formação de cristais de gelo ao redor da amostra, que são capazes de difratar e adicionar mais dados (na forma de anéis) ao padrão de difração. Estes dados adicionais podem causar problemas durante a indexação e o refinamento dos parâmetros do cristal e integração dos máximos de difração. A eliminação das reflexões originadas da difração do gelo foi realizada pelo programa *Denzo-SMN*, durante a indexação. Nesta etapa, foi feita a edição da lista de picos (pontos ou manchas) mostrados pelo programa *XdisplayF*; assim, os pontos que possuíam um background elevado ou irregular eram rejeitados, pois consistiam de reflexões corrompidas pelos anéis de gelo.

As intensidades foram medidas a partir da soma dos valores registrados por cada "pixel" do detector. A radiação de fundo (*Background*) também foi levada em consideração. A integração dos picos de intensidade foi realizada utilizando-se a equação:

$$I = \frac{\sum \frac{p_i(M_i - B_i)}{V_i}}{\sum \frac{p_i^2}{V_i}} \quad (89)$$

sendo:

M_i a soma do pico de Bragg e da radiação de fundo;

B_i o valor da radiação de fundo;

p_i o valor do perfil previsto;

V_i a variância (σ^2) de M_i .

As correções de *Lorentz-polarização* aos valores das intensidades foram aplicadas utilizando as equações (33) e (35), implementadas no programa *Denzo-SMN*.

Os dados de intensidade coletados em detector de área são, em geral, observados em diversas imagens, fazendo-se necessário o escalonamento e a média das reflexões equivalentes. Estas etapas foram realizadas usando o programa *Scalepack*, juntamente com o refinamento global dos parâmetros do cristal (etapas de 5 a 7).

A análise da qualidade dos dados coletados e da escolha do sistema cristalino foi realizada através do fator R_{interno} :

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{(\text{obs})}^2 - \langle F_{(\text{obs})}^2 \rangle|}{\sum F_{(\text{obs})}^2} \quad (90)$$

Após isso, as reflexões foram corrigidas pelo fator de absorção. Assim, no caso dos cristais que apresentaram faces bem definidas, como os compostos de platina, a correção foi realizada pelo Método Numérico (Gaussian) (Busing & Levy, 1957; Coppens et al., 1965). Para os compostos de níquel, cujos cristais não apresentaram faces bem definidas, foi realizada a correção por absorção pelo método semi-empírico (MULTISCAN) (Blessing, 1995). Nesta etapa, foi utilizado o programa PLATON (Spek, 1990).

IV.4 - Resolução da Estrutura

As estruturas foram resolvidas por Métodos Diretos, utilizando-se o programa SHELXS-97 (Sheldrick, 1997).

O programa SHELXS-97 é um programa compilado em FORTRAN para a solução de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios-X, desenvolvido por George M. Sheldrick. Seu funcionamento, assim como o de outros programas de resolução de estruturas, tais como o MULTAN (Main et al., 1980) e o SIR-2002 (Burla et al., 2002), baseia-se no método de multissolução da fórmula da tangente.

Este programa segue os seguintes passos:

- A) Cálculo dos fatores de estrutura normalizados: Uma vez calculados, os dados são utilizados em análises estatísticas, onde a distribuição dos valores de $|E|$ ("|E| statistics") pode fornecer importantes informações sobre a simetria do cristal.
- B) Construção das relações de fases (" Σ_2 listing") (Hauptman & Karle, 1956): Nesta etapa, para cada reflexão h , todos os possíveis pares de reflexões k e $h-k$ com altos valores de $|E_h|$ são listados e agrupados, construindo uma série de relações triplete (" Σ_2 listing"). Normalmente um valor mínimo (quase sempre 1,0) é estabelecido para a utilização dos $|E_h|$ de uma dada reflexão a fim de aumentar a veracidade do método. O mesmo é realizado para os quartetos invariantes.
- C) Definição do conjunto inicial de fases: de acordo com o Método de Multissolução, valores numéricos de fases são atribuídos a um número limitado de reflexões, avaliando-as de acordo com suas figuras de mérito.
- D) Extensão de fases: a expansão do conjunto inicial de fases é realizado aplicando-se a fórmula da tangente e as relações triplete da " Σ_2 listing".
- E) Construção dos mapas de densidade eletrônica ("E-maps") (Giacovazzo et al., 1992): o melhor conjunto de fases para as reflexões coletadas é utilizado na

construção de um mapa de densidade eletrônica, aplicando-se a Equação (91) com $|E_{hkl}|$ como coeficiente da série de Fourier.

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |E_{hkl}| \exp\{2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad (91)$$

sendo:

x, y e z as coordenadas fracionárias de um ponto da cela unitária;

V o volume da cela unitária;

$|E_{hkl}|$ o módulo do fator de estrutura normalizado.

IV.5 - Refinamento e validação da Estrutura

As estruturas foram refinadas pelo Método dos Mínimos Quadrados (equação 84), através do programa SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Os parâmetros refinados inicialmente foram: o de escala, os posicionais e de vibração térmica isotrópica. Utilizando sucessivas sínteses de Fourier-diferença, o modelo foi melhorado, possibilitando a localização de todos os átomos, exceto os de hidrogênio.

Os átomos de hidrogênio apresentam baixo poder de espalhamento e, por esse motivo, foram posicionados de acordo com a geometria do átomo ao qual se ligam e recalculados a cada estágio do refinamento, não sendo refinados; ou seja, as posições atômicas foram consideradas livres durante o refinamento, mas as distâncias de ligação foram fixadas de acordo com os valores dados na Tabela 4.

Tabela 4 – Distâncias de ligação dos átomos de hidrogênio a 293K, geradas pelo programa SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)

Ligação	Distância (Å)
C-H (primário)	0,96
C-H (secundário)	0,97
C-H (terciário)	0,98
C-H (aromático)	0,93

Os parâmetros de deslocamento térmico dos átomos não-hidrogenóides foram refinados de acordo com o modelo de deslocamento anisotrópico. Os fatores de temperatura isotrópicos dos átomos de hidrogênio dos grupamentos metila foram

estabelecidos como sendo 1,5 vezes o valor do fator de temperatura isotrópico equivalente do átomo ao qual se ligam; e dos demais átomos de hidrogênio como sendo 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico equivalente do átomo ao qual se ligam.

O refinamento se deu por finalizado quando as alterações nos parâmetros atômicos (sistema de peso) não mais variaram. O programa adota o sistema de peso dado pela equação (85).

Assim, o número total de parâmetros refinados, neste processo, corresponde às coordenadas cristalográficas xyz, aos parâmetros de deslocamento térmico dos átomos e ao fator de escala.

A validação, ou seja, a confiabilidade química do modelo proposto foi realizada pelo cálculo de distâncias e ângulos interatômicos.

IV.6 - Representação dos resultados

De posse das coordenadas atômicas fracionárias dos átomos que constituem a estrutura dos compostos em estudo, foram efetuados cálculos de distâncias intra e intermoleculares, ângulos interatômicos e de torção (ou ângulos diedros).

As representações gráficas das estruturas cristalinas tridimensionais foram efetuadas utilizando os programas ORTEP-3 (Farugia, 1997) e MERCURY (CCDC, 2003).

A representação ORTEP-3 demonstra o arranjo espacial dos átomos e suas respectivas direções de vibração térmica, mediante a construção de elipsóides que descrevem a probabilidade dos átomos se encontrarem numa dada região média.

A representação MERCURY é uma visualização alternativa do empacotamento cristalino que permite a identificação e representação das interações intermoleculares e contados próximos.

A densidade dos compostos foi calculada de acordo com a expressão:

$$D_c = \frac{Z \cdot MM}{V \cdot N} \quad (92)$$

sendo: Z o número de “unidades estruturais”;

MM a Massa molar;

V o Volume da cela unitária;

N o Número de Avogrado = $6,02 \times 10^{23}$.

V - Resultados e Discussões

V.1 - Resultados

Para os cinco compostos caracterizados, as coordenadas atômicas fracionárias com os fatores de deslocamento térmico isotrópico equivalentes e os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico são dados no apêndice D. As distâncias e os ângulos de ligação estão no apêndice E.

V.1.1 - Determinação da estrutura cristalina do composto bis(2,5-diclorofenilsufonilditiocarbimato)niquelato(II) de tetrabutylamônio (NIDBU).

Um monocristal, de cor verde, do composto (NIDBU), de dimensões 0,18 x 0,14 x 0,05 mm³, foi montado no difratômetro e foram coletadas 9.916 reflexões (esfera de reflexão) com intervalo de θ de 2,94 a 26,12°, à 150K.

A análise das reflexões demonstrou que o composto cristaliza no sistema triclinico, simetria de Laue $\bar{1}$. Para a análise da estrutura foram utilizadas as intensidades médias das reflexões relacionadas por simetria correspondentes a $\frac{1}{2}$ da esfera de reflexão (reflexões independentes ou dados únicos), pois, de acordo com a Lei de Friedel:

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$$

Do conjunto de 9.916 reflexões coletadas, 5.072 eram independentes ($R_{int.}=0,0687$) e 3.444 foram consideradas observadas [$I > 2\sigma(I)$, onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão estimado de I , baseado em contagem estatística].

As intensidades dos feixes de raios-X difratados foram transformadas em módulos de Fatores de estrutura observados ($|F_{obs}|$).

A análise estatística da distribuição de probabilidade dos módulos dos Fatores de Estrutura Normalizados $|E|$, indicou que a estrutura do composto em estudo é centrossimétrica.

O cálculo da densidade do cristal foi feito utilizando-se a equação (92) e, obteve-se o valor de $1,374 \text{ g.cm}^{-3}$, que é compatível com a densidade desta classe de compostos, para $Z = 1$.

Como não há ausência sistemática sobre a reflexão geral hkl , a cela unitária é primitiva. Da análise estatística de $|E|$ e do cálculo da densidade pôde-se concluir que o grupo espacial é $P\bar{1}$. A representação deste grupo espacial está ilustrada na Figura 36 (Henry & Lonsdale, 1969).

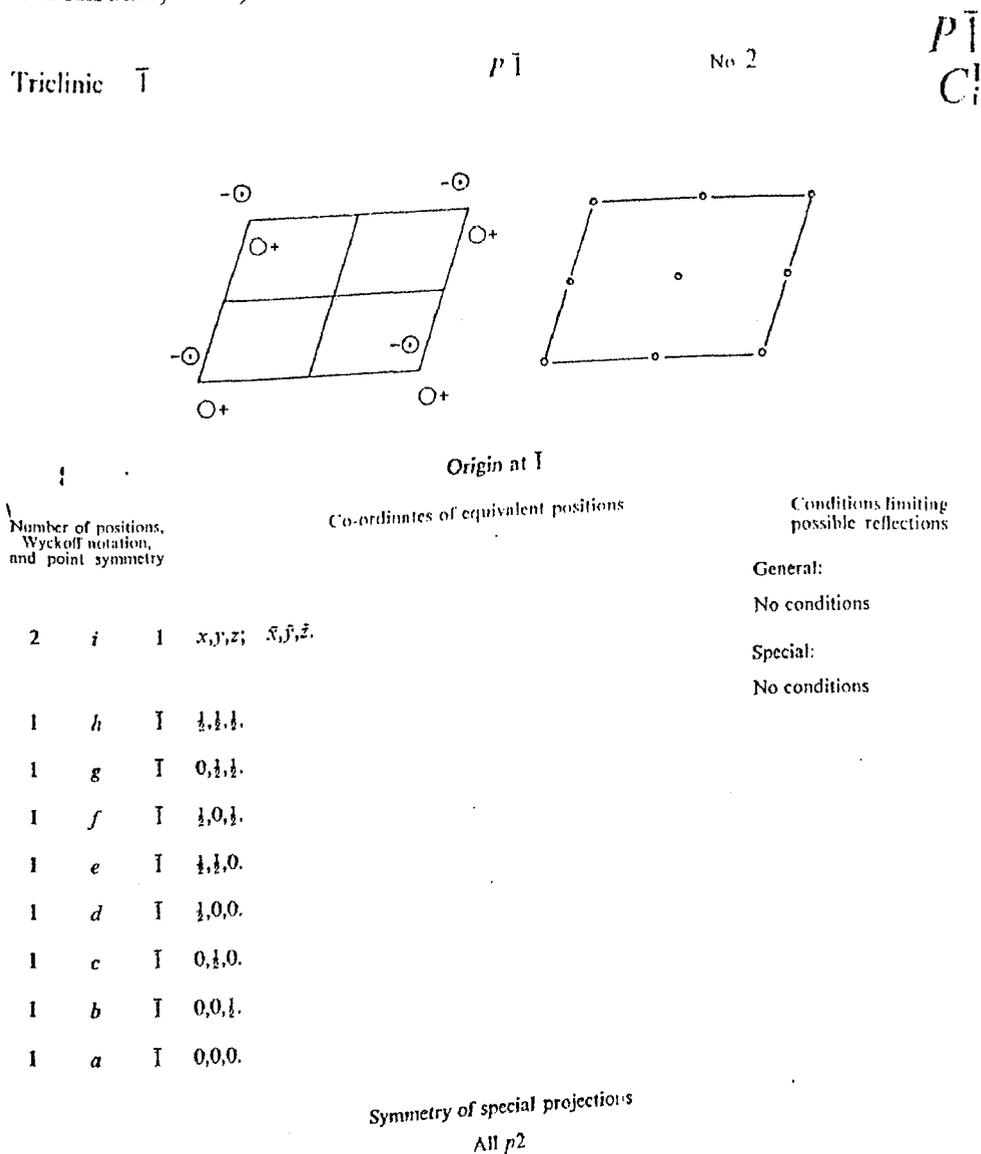


Figura 36 – Representação do grupo espacial $P\bar{1}$, com suas operações de simetria e posições equivalentes.

Após a determinação das fases pelos métodos diretos, o modelo obtido do mapa de densidade eletrônica foi completo, ou seja, todos os átomos não-hidrogenóides da estrutura foram localizados.

A elevada razão (reflexões observadas/parâmetros refinados) de 11,52, ilustra a boa confiabilidade dos resultados.

Os principais dados cristalográficos obtidos para o composto NIDBU estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Dados cristalográficos do composto NIDBU

	$C_{46} H_{78} Cl_4 N_4 O_4 S_6 Ni$
Fórmula Molecular	$C_{46} H_{78} Cl_4 N_4 O_4 S_6 Ni$
Massa Molar	1143,99 g/mol
Temperatura de coleta	150(2) K
Comprimento de Onda, λ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$ (n.º 2)
Parâmetros da cela unitária	$a = 10,205(1)$ Å; $b = 10,246(1)$ Å; $c = 14,504(2)$ Å; $\alpha = 105,041(6)^\circ$. $\beta = 107,019(5)^\circ$; $\gamma = 94,167(6)^\circ$.
Volume	1382,1(3) Å ³
Densidade (calculada)	1,374 g cm ⁻³
Z	1
Coefficiente de absorção (μ)	0,815 mm ⁻¹
Transmissão mínima / máxima	0,8552 / 0,9583
F(000)*	606
Intervalo de θ	$2,94 < \theta < 26,12^\circ$
Intervalo de hkl	$h = -12$ a 12 ; $k = -12$ a 12 ; $l = -16$ a 17
Reflexões coletadas	9.916
Reflexões únicas	5.072 [$R_{int} = 0,0687$]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	3.444
S	1,001
Nº de parâmetros refinados	299
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0583$; $R_w = 0,1594$
Índices R (Todos os dados)	$R = 0,0950$; $R_w = 0,1985$
$\Delta\rho_{max}$ e $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0,499 e -0,765

*F(000) = Fator de estrutura de todos os átomos da cela unitária, com fase sempre zero (todos os átomos localizados na origem da cela unitária).

V.1.2 - Determinação da estrutura cristalina do composto bis(4-iodofenilsufonilditiocarbimato) níquelato(II) de tetrabutylamônio (NIBBU)

Um monocristal, de cor verde, do composto (NIBBU), foi montado no difratômetro. Foram coletados 85.945 reflexões (esfera de reflexão) com intervalo de θ de 2,95 a 27,48°, à 110K.

A análise das reflexões demonstrou que o composto NIBBU cristaliza no sistema monoclinico com simetria de Laue 2/m, que apresenta as reflexões independentes correspondentes a $\frac{1}{4}$ da esfera de reflexão, pois:

$$\begin{aligned} I_{hkl} &= I_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}} = I_{h\bar{k}l} = I_{h k \bar{l}} \\ I_{\bar{h}k\bar{l}} &= I_{h\bar{k}l} = I_{h k \bar{l}} = I_{\bar{h}\bar{k}l} \\ I_{hkl} &= I_{\bar{h}k\bar{l}} \end{aligned}$$

Assim, do conjunto de 85.945 reflexões coletadas, 12.537 eram independentes ($R_{int.} = 0,07$) e 9.668 foram consideradas observadas [$I > 2\sigma(I)$, onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão estimado de I , baseado em contagem estatística].

As intensidades dos feixes de raios-X difratados foram transformadas em módulos de Fatores de estrutura observados ($|F_{obs}|$).

A análise estatística da distribuição de probabilidade dos módulos dos Fatores de Estrutura Normalizados $|E|$, evidenciou a presença de um centro de inversão.

As ausências sistemáticas observadas no conjunto de dados de intensidade, a saber:

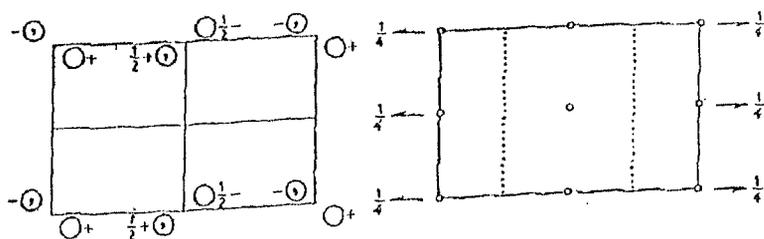
- $h0l$ – ausente quando $l = 2n + 1$ (espelho perpendicular ao eixo **b**, com translação em **c**)
 - $0k0$ – ausente quando $k = 2n + 1$ (eixo helicoidal 2_1 na direção do eixo **b**)
- e o fato de não ocorrer ausência sistemática sobre a reflexão geral hkl permitem concluir que a cela unitária é primitiva e o grupo espacial é $P2_1/c$. A representação deste grupo espacial está ilustrada na Figura 37 (Henry & Lonsdale, 1969).

Monoclinic $2/m$

$P 1 2_1/c 1$

No. 14

$P 2_1/c$
 C_{2h}^5



Origin at $\bar{1}$; unique axis b

2ND SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

4 e 1 $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$

General:

hkl : No conditions

$h0l$: $l=2n$

$0k0$: $k=2n$

Special: as above, plus

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

2 c $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0.$

2 b $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

hkl : $k+l=2n$

Symmetry of special projections

(001) pgm ; $a'=a, b'=b$

(100) pgg ; $b'=b, c'=c$

(010) $p2$; $c'=c/2, a'=a$

Figura 37 – Representação do grupo espacial $P2_1/c$, com suas operações de simetria e posições equivalentes.

O cálculo da densidade do cristal foi feito utilizando-se a equação (92), e obteve-se o valor de $1,529 \text{ g.cm}^{-3}$, que é compatível com a densidade desta classe de compostos, para $Z = 4$.

O modelo obtido do mapa de densidade eletrônica possibilitou a identificação da posição de todos os átomos não-hidrogenóides do composto.

A confiabilidade dos dados foi avaliada pela razão (reflexões observadas/parâmetros refinados), cujo valor de 16,78 está de acordo com os valores aceitáveis (≥ 10).

A Tabela 6 apresenta um resumo dos dados cristalográficos do composto

NIBBU.

Tabela 6 - Dados cristalográficos do composto NIBBU

Fórmula Molecular	$C_{46} H_{80} I_2 N_4 O_4 S_6 Ni$
Massa Molar	1258,01 g/mol
Temperatura de coleta	110(2) K
Comprimento de Onda, λ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$ (n.º 14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 18,0774(2)$ Å; $b = 12,6570(2)$ Å; $c = 23,9715(3)$ Å; $\beta = 94,964(1)^\circ$.
Volume	5464,2(1) Å ³
Densidade (calculada)	1,529 g cm ⁻³
Z	4
Coefficiente de absorção (μ)	1,758mm ⁻¹
Transmissão mínima / máxima	0,7253 / 0,6767
F(000)*	2584
Intervalo de θ	$2,95 < \theta < 27,48^\circ$
Intervalo de hkl	$h = -23$ a 23 ; $k = -16$ a 16 ; $l = -31$ a 31
Reflexões coletadas	85.945
Reflexões únicas	12.537 [$R_{int} = 0,07$]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	9.668
S	1,038
Nº de parâmetros refinados	576
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0368$, $R_w = 0,0792$
Índices R (Todos os dados)	$R = 0,0580$, $R_w = 0,0878$
$\Delta\rho_{max}$ e $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0,606 and -0,945 e.Å ⁻³

*F(000) = Fator de estrutura de todos os átomos da cela unitária, com fase sempre zero (todos os átomos localizados na origem da cela unitária).

V.1.3 - Determinação da estrutura cristalina do composto bis(etilsufonilditiocarbimato)níquelato(II) de tetrabutylamônio (NIJBU).

Um monocristal do composto (NIJBU), de cor verde, foi montado no difratômetro. As 43.479 reflexões, correspondente a esfera de reflexão, foram coletadas no intervalo de θ de 3,00 a 27,48°, à 150K.

A análise das reflexões demonstrou que o composto cristaliza no sistema monoclinico com simetria de Laue 2/m. Assim, do conjunto de 43.479 reflexões coletadas, 5.728 eram independentes (relacionadas por simetria, com $R_{int.} = 0,0583$) e 4.667 reflexões foram consideradas observadas [$I > 2\sigma(I)$, onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão estimado de I , baseado em contagem estatística]. As intensidades dos feixes de raios-X difratados foram transformadas em módulos de Fatores de estrutura observados ($|F_{obs}|$).

A análise estatística da distribuição de probabilidade dos módulos dos Fatores de Estrutura Normalizados $|E|$, mostrou que os dados apresentam comportamento esperado para estrutura centrossimétrica.

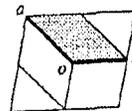
A densidade do cristal, calculada utilizando-se a equação (92), foi de 1,209 g.cm^{-3} , que é compatível com a densidade desta classe de compostos, para $Z = 2$.

As ausências sistemáticas observadas no conjunto de dados de intensidade, a saber:

➤ $h0l$ – ausente quando $h + l = 2n + 1$ (espelho perpendicular ao eixo **b**, com translação na diagonal **n** do plano **ac**)

➤ $0k0$ – ausente quando $k = 2n + 1$ (eixo helicoidal 2_1 na direção do eixo **b**)

e o fato de não ocorrer ausência sistemática sobre a reflexão geral hkl permitem concluir que a cela unitária é primitiva e que o grupo espacial é $P2_1/n$ (Hahn, 1996), (Figura 38).

P 1 2₁/n 1UNIQUE AXIS *b*, CELL CHOICE 2Origin at $\bar{1}$ Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$ Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates
4 e 1	(1) x, y, z (2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} + \frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$
2 d $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
2 c $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$
2 b $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$
2 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

Reflection conditions

General:

$$h0l: h+l=2n$$

$$0k0: k=2n$$

$$h00: h=2n$$

$$00l: l=2n$$

Special: as above, plus

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$hkl: h+k+l=2n$$

$$hkl: h+k+l=2n$$

Figura 38 – Representação do grupo espacial P2₁/n, com suas operações de simetria e posições equivalentes.

Após a resolução da estrutura por métodos diretos, o modelo obtido do mapa de densidade eletrônica foi completo, ou seja, todos os átomos não-hidrogenóides da estrutura foram localizados.

A razão (reflexões observadas/parâmetros refinados) é de 18,9. Isto mostra a boa confiabilidade dos resultados.

A Tabela 7 ilustra um resumo dos dados cristalográficos do composto NIJB₂U.

Tabela 7 - Dados cristalográficos do composto NIJBU

Fórmula Molecular	$C_{38} H_{82} N_4 O_4 S_6 Ni$
Massa Molar	910,15 g/mol
Temperatura de coleta	150(2) K
Comprimento de Onda, λ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$ (n.º 14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,1120(1)$ Å; $b = 22,4841(4)$ Å; $c = 12,2161(2)$ Å; $\beta = 92,787(1)^\circ$.
Volume	$2499,81(7)$ Å ³
Densidade (calculada)	$1,209$ g cm ⁻³
Z	2
Coefficiente de absorção (μ)	$0,677$ mm ⁻¹
Transmissão mínima / máxima	0,8337 / 0,9105
F(000)*	988
Intervalo de θ	$3,00 < \theta < 27,48^\circ$
Intervalo de hkl	$h = -11$ a 11 ; $k = -28$ a 29 ; $l = -15$ a 15
Reflexões coletadas	43.479
Reflexões únicas	5.728 [$R_{int} = 0,0583$]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	4.667
S	1,098
Nº de parâmetros refinados	246
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0351$; $R_w = 0,0888$
Índices R (Todos os dados)	$R = 0,0496$; $R_w = 0,0951$
$\Delta\rho_{max}$ e $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0,335 e -0,530

*F(000) = Fator de estrutura de todos os átomos da cela unitária, com fase sempre zero (todos os átomos localizados na origem da cela unitária).

V.1.4 - Determinação da estrutura cristalina do composto bis(fenilsufonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutilamônio (PTB).

Um monocristal amarelo do composto (PTB), de dimensões $0,137 \times 0,035 \times 0,016 \text{ mm}^3$, foi montado no difratômetro. Foram coletados 40.023 reflexões (esfera de reflexão) com intervalo de θ de $3,49$ a $27,53^\circ$, à 120K .

A análise das reflexões demonstrou que o composto cristaliza no sistema triclinico, simetria de Laue $\bar{1}$. Assim, do conjunto de 40.023 reflexões coletadas, somente 5.975 eram independentes (relacionadas por simetria) e 5.915 foram consideradas observadas [$I > 2\sigma(I)$, onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão estimado de I , baseado em contagem estatística].

A análise estatística da distribuição de probabilidade dos módulos dos Fatores de Estrutura Normalizados $|E|$, mostrou que os dados apresentam comportamento esperado para estrutura não-centrossimétrica. Entretanto, esta análise é apenas um guia para indicar a presença de um centro de simetria, pois a distribuição de probabilidade calculada assume distribuição randômica dos átomos na cela unitária. Qualquer desvio desse comportamento, como a presença de um átomo pesado, particularmente em posição especial, pode levar a conclusões incorretas (Marsh, 1995). Desta forma, existem duas possibilidades de grupo espacial: $P1$ e $P\bar{1}$. A estrutura foi resolvida com sucesso no grupo espacial $P\bar{1}$, cuja representação está ilustrada na Figura 36.

As intensidades dos feixes de raios-X difratados foram transformadas em módulos de Fatores de estrutura observados ($|F_{\text{obs}}|$). O modelo obtido do mapa de densidade eletrônica possibilitou a identificação da posição de todos os átomos não-hidrogenóides do composto.

A razão (reflexões observadas/parâmetros refinados) é de 21,0. Isto mostra excelente confiabilidade dos resultados.

A Tabela 8 apresenta um resumo dos dados cristalográficos para o composto PTB.

Tabela 8 - Dados cristalográficos do composto PTB

Fórmula Molecular	C ₄₆ H ₈₂ N ₄ O ₄ S ₆ Pt
Massa Molar	1142,61
Temperatura de coleta	120(2) K
Comprimento de Onda, λ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (n° 2)
Parâmetros da cela unitária	$a = 9,89460(1)$ Å; $b = 10,7316(2)$ Å; $c = 13,5726(2)$ Å; $\alpha = 80,744(1)^\circ$; $\beta = 81,993(1)^\circ$; $\gamma = 66,594(1)^\circ$.
Volume	1300,86(3) Å ³
Densidade (calculada)	1,459 g cm ⁻³
Z	1
Coefficiente de absorção (μ)	2,981 mm ⁻¹
Transmissão mínima / máxima	0,5486 / 0,8713
F(000)*	592
Intervalo de θ	3,49 a 27,53°
Intervalo de hkl	$h = -12$ a 12; $k = -13$ a 13; $l = -17$ a 17
Reflexões coletadas	40.023
Reflexões únicas	5.975 [R(int) = 0,0555]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	5.915
S	1,028
N° de parâmetros refinados	281
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0,0216, R _w = 0,0495
Índices R (Todos os dados)	R = 0,0220, R _w = 0,0498
$\Delta\rho_{\max}$ e $\Delta\rho_{\min}$ (e/Å ³)	1,292 e -1,191

*F(000) = Fator de estrutura de todos os átomos da cela unitária, com fase sempre zero (todos os átomos localizados na origem da cela unitária).

V.1.5 - Determinação da estrutura cristalina do composto bis(4-bromofenilsufonilditiocarbimato)platinato(II) de tetrabutylamônio (PT2F1).

Um monocristal amarelo do composto (PT2F1), medindo $0,076 \times 0,01 \times 0,007$ mm³, foi montado no difratômetro. Foram coletados 51.871 reflexões (esfera de reflexão) com intervalo de θ de $3,68$ a $27,48^\circ$, à 120K .

A análise das reflexões demonstrou que o composto cristaliza no sistema monoclinico, simetria de Laue $2/m$. Assim, do conjunto de 51.871 reflexões coletadas, 6.153 eram independentes e 4.543 foram consideradas observadas [$I > 2\sigma(I)$, onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão estimado de I , baseado em contagem estatística].

A análise estatística da distribuição de probabilidade dos módulos dos Fatores de Estrutura Normalizados $|E|$, mostrou que os dados apresentam comportamento esperado para estrutura não-centrossimétrica. Entretanto, a partir das ausências sistemáticas, pôde-se verificar a presença de um centro de inversão.

Para o composto PT2F1, a densidade calculada foi de $1,604 \text{ g.cm}^{-3}$, que é compatível com a densidade desta classe de compostos, para $Z = 2$.

As ausências sistemáticas são:

➤ $h0l$ – ausente quando $l = 2n + 1$ (espelho perpendicular ao eixo **b**, com translação em **c**)

➤ $0k0$ – ausente quando $k = 2n + 1$ (eixo helicoidal 2_1 na direção do eixo **b**)

e o fato de não ocorrer ausência sistemática sobre a reflexão geral hkl permitem concluir que a cela unitária é primitiva e o grupo espacial é $P2_1/c$. A representação deste grupo espacial está ilustrada na Figura 37.

O modelo obtido do mapa de densidade eletrônica possibilitou a identificação da posição de todos os átomos não-hidrogenóides do composto.

Durante o refinamento da estrutura, foi observado desordem ocupacional dos átomos do grupo 4-bromofenil e de duas cadeias terminais do cátion tetrabutylamônio, que foram refinados com o fator de ocupação igual a 0,5.

A elevada razão (reflexões observadas/parâmetros refinados) de 12,8, também mostra a boa confiabilidade dos resultados.

A Tabela 9 ilustra um resumo dos dados cristalográficos do composto PT2F1.

Das Tabelas 8 e 9, pode-se verificar que os dois compostos de platina apresentam elevados valores de $\Delta\rho_{\max}$ e $\Delta\rho_{\min}$. De acordo com o mapa de densidade

eletrônica e a síntese de Fourier-Diferença, esta densidade eletrônica residual encontra-se ao redor do átomo de platina, uma vez que o mesmo é volumoso e polarizável (ácido mole de Lewis).

Tabela 9 - Dados cristalográficos do composto PT2F1

	$C_{46} H_{80} Br_2 N_4 O_4 S_6 Pt$
Fórmula Molecular	
Massa Molar	1300,41 g/mol
Temperatura de coleta	120(2) K
Comprimento de Onda, λ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c (n.º 14)
Parâmetros da cela unitária	$a = 8,9729(2)$ Å; $b = 12,4964(1)$ Å; $c = 24,0690(3)$ Å; $\beta = 93,671(1)^\circ$.
Volume	2693,29(7) Å ³
Densidade (calculada)	1,604 g cm ⁻³
Z	2
Coeficiente de absorção (μ)	4,365 mm ⁻¹
Transmissão mínima / máxima	0,668 / 0,9213
F(000)*	1320
Intervalo de θ	3,68 < θ < 27,48°
Intervalo de hkl	$h = -11$ a 11; $k = -16$ a 16; $l = -31$ a 31
Reflexões coletadas	51.871
Reflexões únicas	6.153 [$R_{int} = 0,0962$]
Reflexões com $I > 2\sigma(I)$	4.543
S	1,031
Nº de parâmetros refinados	354
Índices R [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0382$; $R_w = 0,0749$
Índices R (Todos os dados)	$R = 0,0661$; $R_w = 0,0845$
$\Delta\rho_{max}$ e $\Delta\rho_{min}$ (e/Å ³)	0,908 e -1,477

*F(000) = Fator de estrutura de todos os átomos da cela unitária, com fase sempre zero (todos os átomos localizados na origem da cela unitária).

V.2 - Comparação Dos Dados Cristalográficos

Os dados cristalográficos dos compostos em estudo e de outros compostos análogos, estão descritos na Tabela 10.

Os compostos, apresentados na Tabela 10, cristalizam nos sistemas monoclinico ou triclinico, em grupos espaciais centrossimétricos e parâmetros de rede c elevados. Com excessão do composto NIBBU, todos os complexos de bisditiocarbimato possuem Z igual a 1 ou 2, como conseqüência da cristalização do átomo metálico central em posição especial (sobre um centro de inversão). O composto NIBBU, apresenta Z igual a 4 por ter cristalizado em posição geral.

Os complexos de platina e de níquel, que contém $R = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (PT2F1 e 3) cristalizam no mesmo grupo espacial, apresentam parâmetros e volume da cela unitária próximos, bem como ligantes com conformação semelhante (ângulos diedros próximos). Mesma comparação pode ser feita entre os complexos NIJBU ($[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$) e 1 ($[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$), os quais apresentam grupo R pouco volumoso. Além disso, outra comparação pode ser feita entre os complexos NIDBU ($[\text{Ni}(2,5\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$) e 2 ($[\text{Ni}(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$), que possuem substituição em orto, mesmo sistema cristalino, mesmo grupo espacial, parâmetros e volume de cela próximos.

Tabela 10 – Dados cristalográficos para os complexos de bisditiocarbimato $[M(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ em estudo e análogos da literatura

Composto	1*	2**	3**	PTB	PT2F1	NIDBU	NIBBU	NIJBU
R do ânion complexo	CH ₃	2-CH ₃ C ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4-BrC ₆ H ₄	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃	4-IC ₆ H ₄	CH ₃ CH ₂
Massa Molar (g/mol)	882.10	1034.29	1164.03	1142.1	1300.41	1143.99	1258.01	910.15
Temperatura (K)	298(2)	298(2)	298(2)	120(2)	120(2)	150(2)	110(2)	150(2)
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /c	P 1	P 2 ₁ /c	P 1	P 2 ₁ /c	P 1	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /n
a (Å)	9.3197(5)	10.522(1)	9.0895(8)	9.8946(1)	8.9729(2)	10.205(1)	18.0774(2)	9.1120(1)
b (Å)	15.0795(8)	10.724(1)	12.685(1)	10.7316(2)	12.4964(1)	10.246(1)	12.6570(2)	22.4841(4)
c (Å)	17.5286(9)	13.874(1)	24.454(3)	13.5726(2)	24.0690(3)	14.504(2)	23.9715(3)	12.2161(2)
α (°)	90.00	111.420(8)	90.00	80.744(1)	90.00	105.041(6)	90.00	90.00
β (°)	91.262(4)	104.687(7)	95.09(6)	81.993(1)	93.671(1)	107.019(5)	94.964(1)	92.787(1)
γ (°)	90.00	90.560(8)	90.00	66.594(1)	90.00	94.167(6)	90.00	90.00
V (Å ³)	2462.8(4)	1403.0(3)	2808.4(6)	1300.86(3)	2693.29(7)	1382.1(3)	5464.2(1)	2499.81(7)
D _{calc} (g cm ⁻³)	1.189	1.224	1.377	1.459	1.604	1.374	1.529	1.209
Z	2	1	2	1	2	1	4	2
R (%)	8.37	7.08	10.29	2.16	3.82	5.83	3.68	3.51

*(Oliveira et al., 1997), ** (Oliveira et al., 2003).

V.3 - Discussões

Todos os compostos em estudo são sais complexos que contêm um ânion complexo $[M(\text{RSO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e dois cátions tetrabutilamônio (Bu_4N^+) como contra-íon.

O átomo metálico central (M) está coordenado por dois ligantes ditiocarbimato e encontra-se em posição especial, sobre um centro inversão, com exceção do composto NIBBU (Figura 40).

A Figura 39 ilustra o composto NIDBU $((\text{Bu}_4\text{N})_2 [\text{Ni}(\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2])$, com o átomo de níquel sobre um centro de inversão, localizado na origem da cela unitária (Z = 1). A unidade assimétrica deste sal complexo é composta por um cátion tetrabutilamônio e meio ânion complexo.

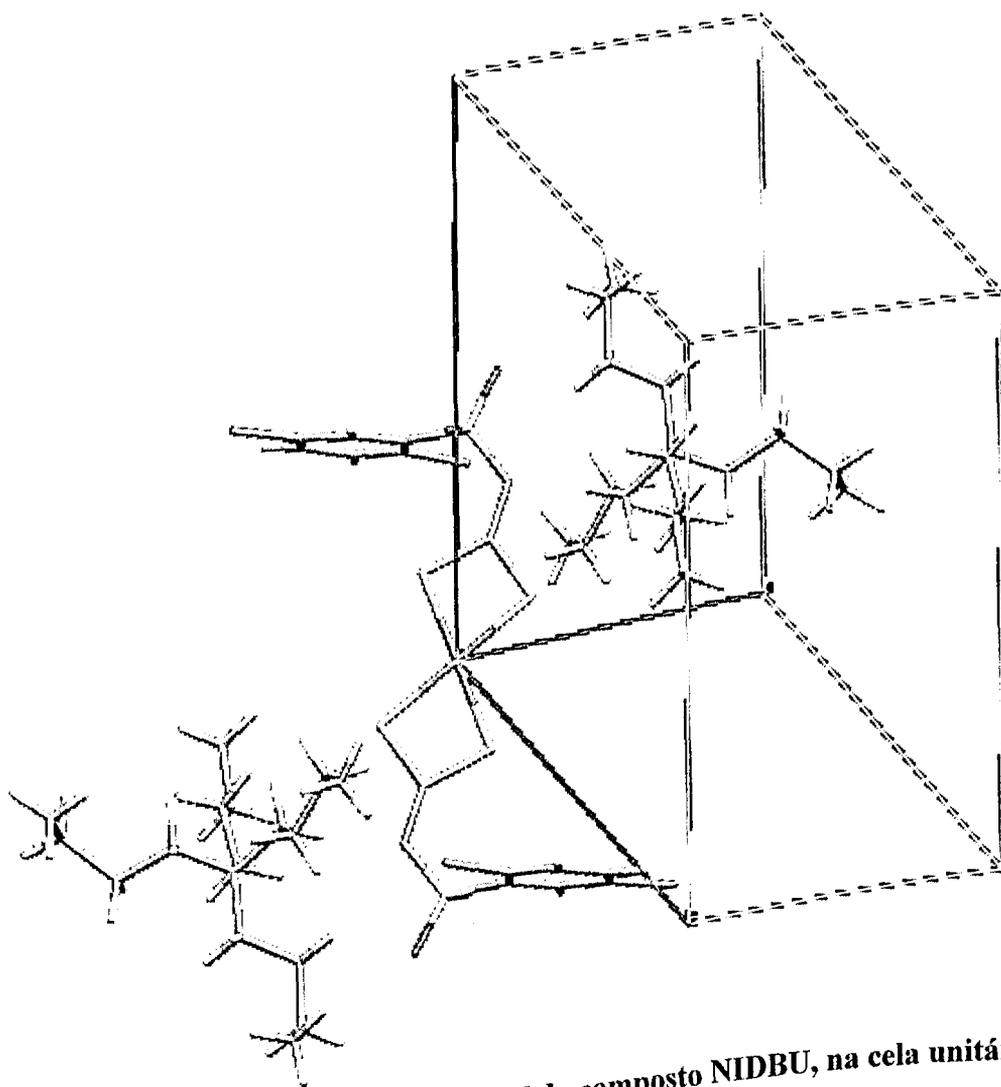


Figura 39 – Representação MERCURY do composto NIDBU, na cela unitária.

O composto NIBBU, que cristalizou em posição geral, possui quatro ânions complexos $[\text{Ni}(\text{IC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e oito cátions tetrabutilamônio (Bu_4N^+) por cela unitária ($Z = 4$), logo a unidade assimétrica é composta por um ânion complexo e 2 dois contra-íons tetrabutilamônio (Figura 40).

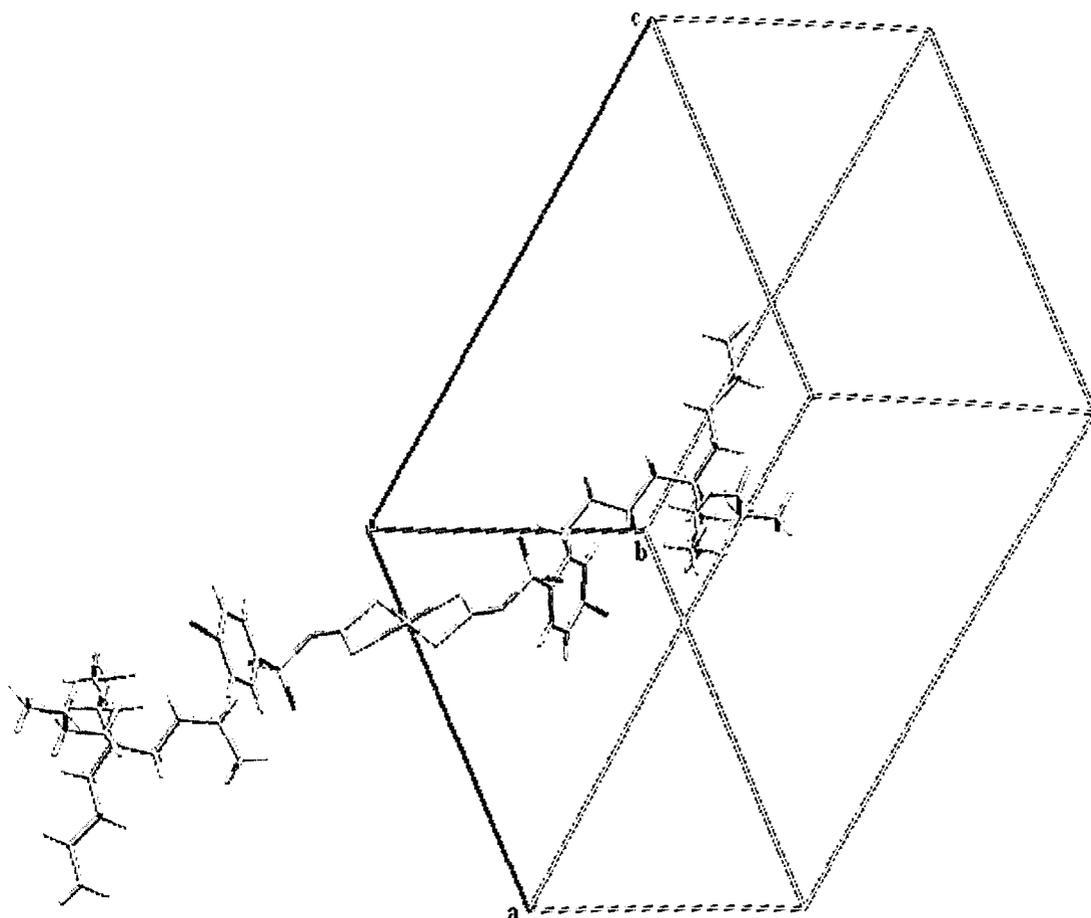


Figura 40 – Representação da unidade assimétrica, na cela unitária do composto NIBBU.

O composto NIJBU contém dois ânions complexos $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e quatro cátions tetrabutilamônio (Bu_4N^+) por cela unitária ($Z = 2$). A unidade assimétrica deste sal complexo é composta por um cátion tetrabutilamônio e meio ânion complexo. A Figura 41 ilustra a cela unitária do composto NIJBU.

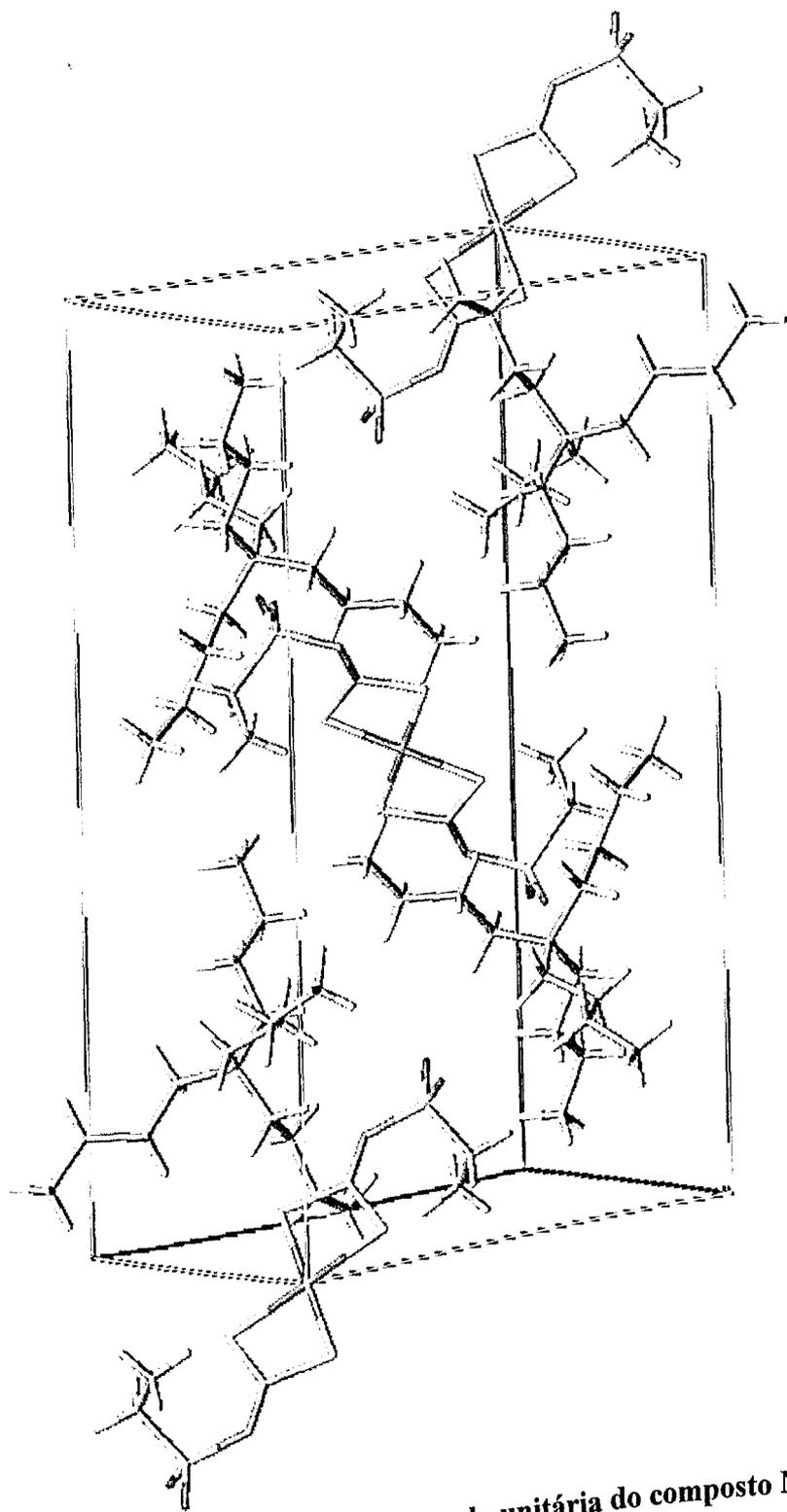


Figura 41 – Representação MERCURY da cela unitária do composto NIJBU.

A cela unitária do composto PTB ($[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-} \cdot 2 (\text{Bu}_4\text{N}^+)$) é composta por um ânion complexo e dois cátions tetrabutilamônio, como contra-íon ($Z = 1$), como pode ser visto na Figura 42.

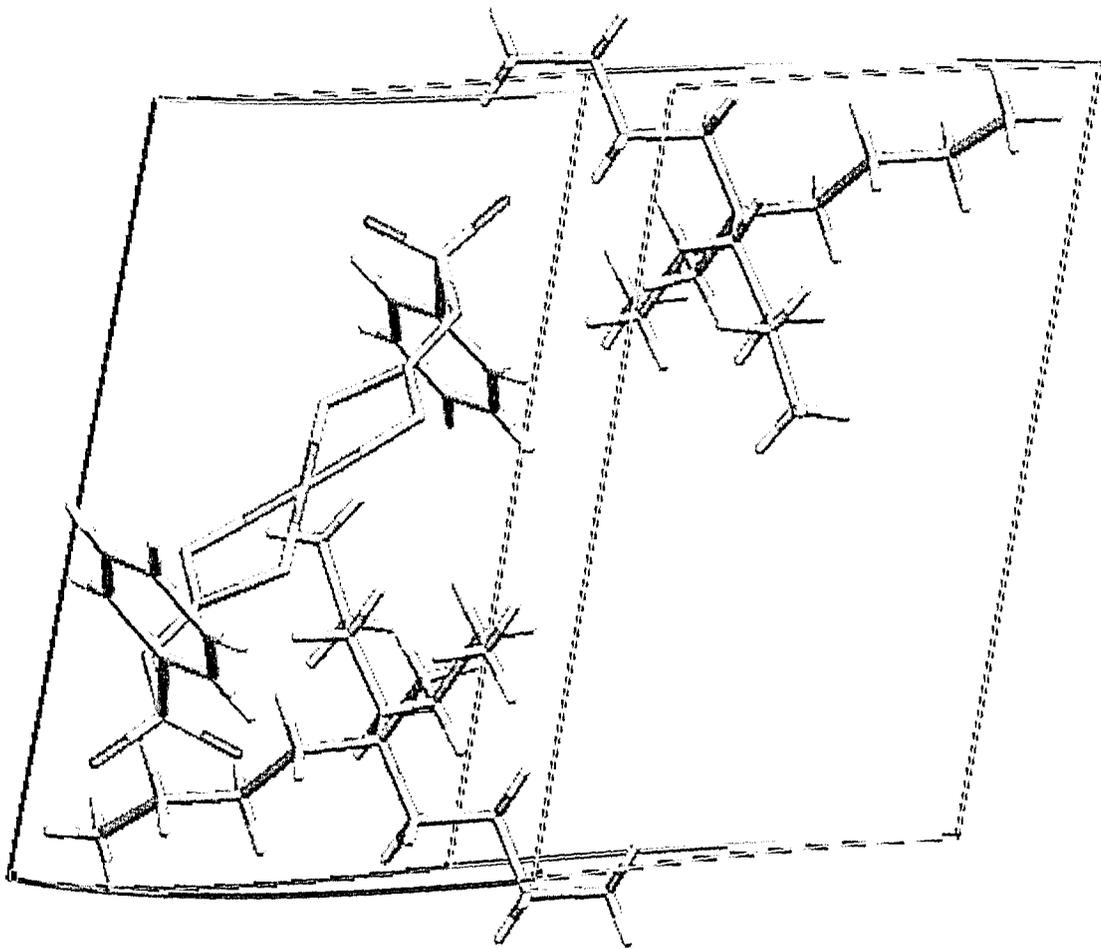


Figura 42 – Representação da cela unitária do composto PTB.

O composto PT2F1 é constituído de um ânion complexo $[\text{Pt}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}=\text{CS}_2)_2]^{2-}$ e dois cátions tetrabutilamônio (Bu_4N^+) relacionados por um centro de inversão no átomo de platina, localizado em $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$, como ilustra a Figura 43.

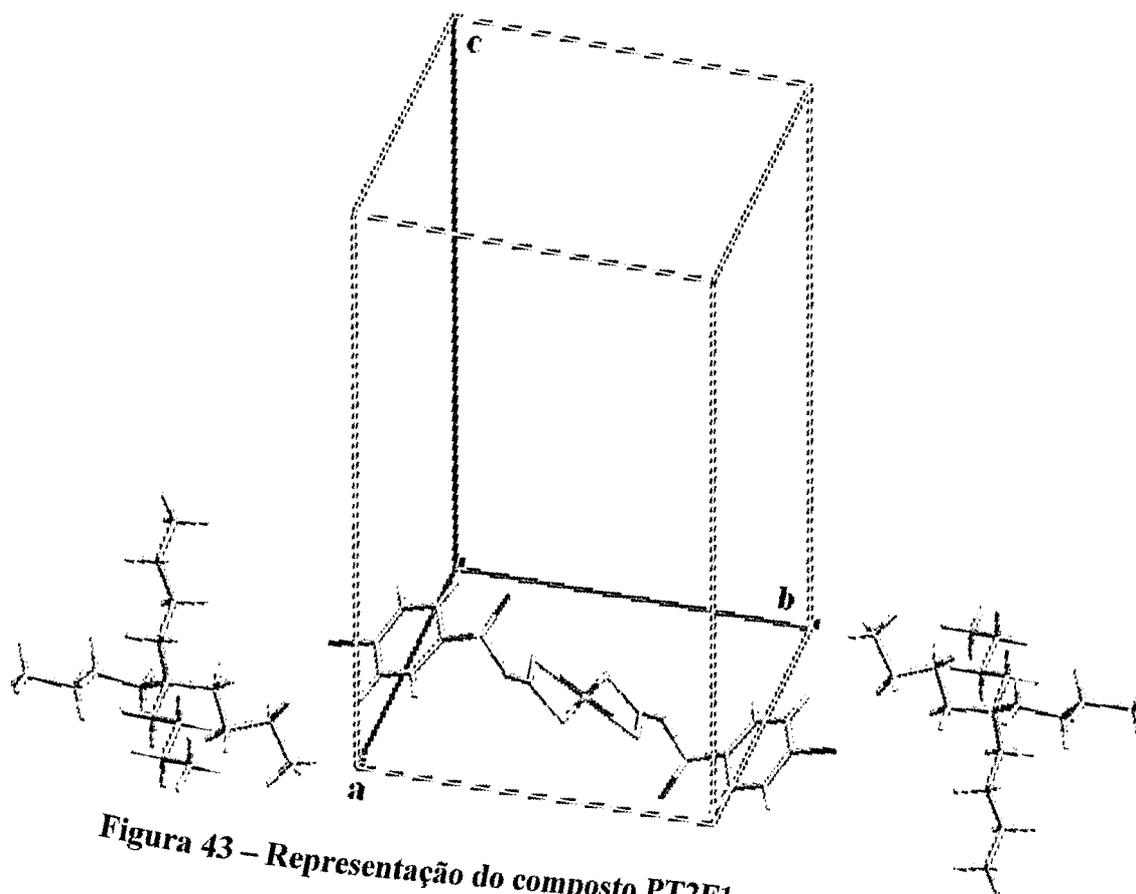


Figura 43 – Representação do composto PT2F1 na cela unitária.

As representações ORTEP-3 do ânion complexo, dos compostos estudados, estão ilustradas nas Figuras 44, 45, 46, 47 e 48.

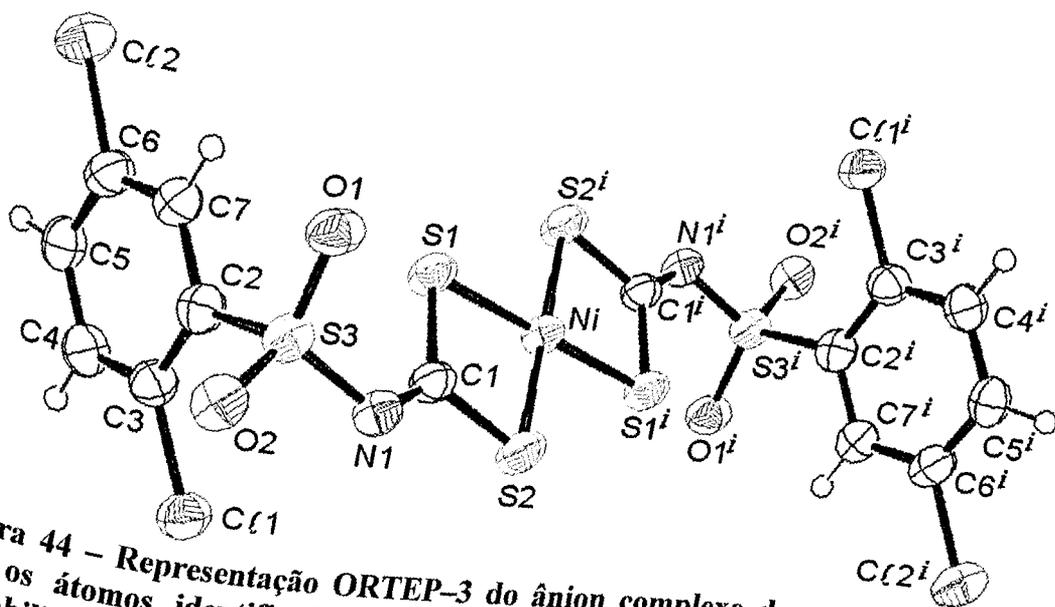


Figura 44 – Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto NIDBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x, -y, -z$.

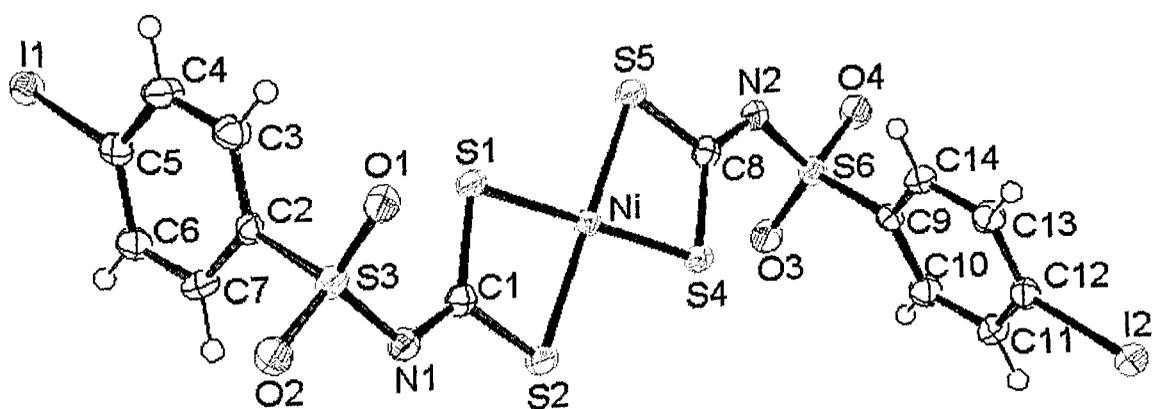


Figura 45 – Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto NIBBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

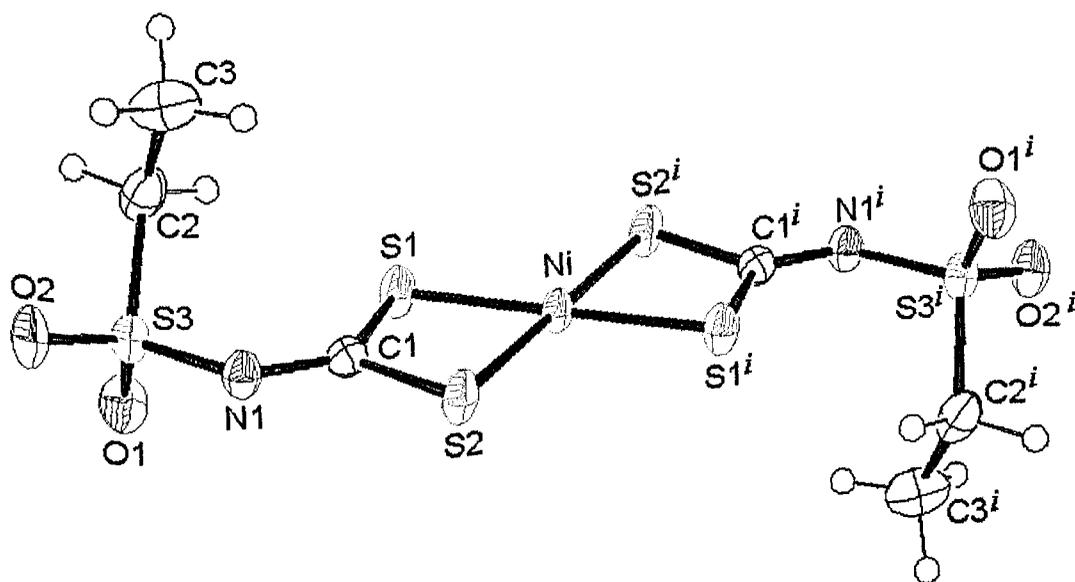


Figura 46 – Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto NIJBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x, -y, -z$.

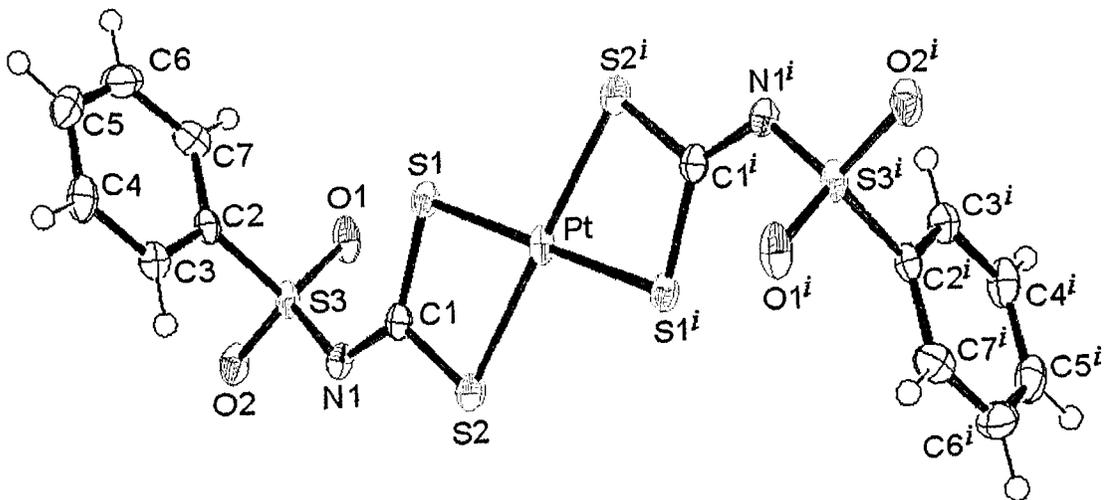


Figura 47 – Representação ORTEP-3 do anion complexo do composto PTB, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x, -y+1, -z+1$.

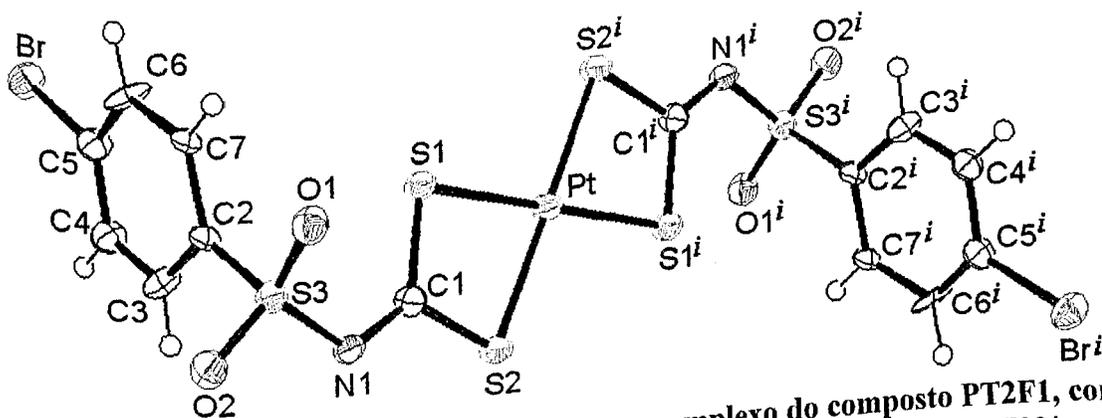


Figura 48 – Representação ORTEP-3 do ânion complexo do composto PT2F1, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade. Código de simetria $i = -x+1, -y+1, -z$.

Em todos os compostos caracterizados, o átomo metálico central (M) é coordenado por quatro átomos de enxofre de dois ligantes R-sulfonilditiocarbimato. O fragmento (MS_4) é planar e os ângulos de ligação ao redor do metal são diferentes de 90° , resultando numa geometria quadrado planar distorcida, devido ao caráter bidentado do ligante.

O ligante bidentado assimétrico forma um anel estável de quatro átomos (NiS_2C) pela queação realizada pelos dois átomos de enxofre.

Nos compostos em estudo, os comprimentos das ligações C1-S1 e C1-S2 são próximos e menores que os de uma típica ligação C-S simples (1,81 Å) (Lide, 1998-1999), devido a deslocalização parcial dos elétrons π no fragmento S-C-S.

Os comprimentos de ligação C1-N1 [1,300(6); 1,315(3); 1,310(2); 1,293(3) e 1,312(5) Å], para os compostos NIDBU, NIBBU, NIJBU, PTB e PT2F1, respectivamente, estão entre o de uma ligação simples do tipo $C_{sp^2} - N_{sp^2}$ (1,358 Å) (Allen et al., 1987) e o de uma ligação dupla do tipo $C_{sp^2}=N_{sp^2}$ (1,275 – 1,295 Å) (Allen et al., 1987; Oliveira et al., 2002). Comportamento similar é observado para compostos de níquel(II) com ligantes ditiocarbimato (Oliveira et al., 1997; 2003). Este comportamento também é válido para o comprimento de ligação C8-N2 [1,313(3) Å] do composto NIBBU (Figura 45). Para o composto PT2F1, em particular, o comprimento de ligação C1-N1 é menor do que o valor encontrado para o composto análogo de níquel $[Ni(4-BrC_6H_5SO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ (Oliveira et al., 2003).

Os fragmentos MS_4 e C1-N1-S3 dos ligantes R-sulfonilditiocarbimato (11 átomos) são coplanares, como pode ser visto pelo desvio quadrático médio (RMS) dos átomos ao plano, descrito na Tabela 11.

Tabela 11 – Equações dos planos e desvio quadrático médio dos átomos ao plano formado pelos fragmentos MS_4 , C1-N1-S3 e $C1^i-N1^i-S3^i$ (i = centro de inversão) ou C8-N2-S6.

Composto	Equação do plano	RMS (Å)
NIDBU	$-7,289(3)x + 4,913(7)y - 6,051(4)z = 0$	0,0088
NIBBU	$6,646(6)x + 8,569(2)y - 15,989(2)z = 1,552(2)$	0,1172
NIJBU	$4,755(2)x + 14,583(4)y + 6,450(2)z = 0$	0,0403
PTB	$-2,619(3)x - 7,417(1)y + 8,149(2)z = 0,366(2)$	0,0905
PT2F1	$-3,410(6)x + 8,086(4)y + 16,462(4)z = 2,338(5)$	0,1279

Os ângulos diedros C1-N1-S3-C2, que descrevem a conformação do ligante em torno da ligação N1-S3, variam de $54,7(4)^\circ$ a $69,4(1)^\circ$ e são próximos dos observados para complexos de níquel(II) descritos na literatura (Oliveira et al., 2002; 2003).

Os comprimentos de ligação N1-S3 [1,612(4), 1,614(1) e 1,619(3) Å], para os compostos NIDBU, NIJBU e PT2F1, respectivamente, são aproximadamente iguais e menores que os de uma ligação simples N-S [1,641(24)Å] (Allen et al., 1987) devido,

principalmente, à deslocalização de elétrons π ao redor dos átomos de nitrogênio N1. Comportamento similar é observado para os compostos NIBBU [$N1-S3 = 1,625(2)$ Å e $N2-S6 = 1,623(2)$ Å] e PTB [$1,623(2)$ Å].

De forma geral, para os compostos de ditiocarbimato estudados e encontrados na literatura (Oliveira et al., 1997; 2002; 2003), os comprimentos das ligações S-O e $C_{ar}-S$ concordam, dentro dos erros experimentais, com os valores esperados para compostos que possuem o fragmento $C_{Ar}-SO_2-N$ (Allen et al., 1987). O átomo de enxofre, deste fragmento, possui uma geometria tetraédrica distorcida.

Para os 5 compostos analisados, foi observado que os ângulos de ligação $S1-C1-N1$ são significativamente maiores que os ângulos $S2-C1-N1$, devido à interação repulsiva entre o grupo RSO_2 ($R = 2,5-Cl_2C_6H_3$; $4-IC_6H_4$; C_2H_5 ; C_6H_5 ou $4-BrC_6H_4$) e o átomo de enxofre S1, os quais estão em conformação *cis* com relação à ligação $C1-N1$. O efeito estérico do grupo RSO_2 sobre o átomo S1 é maior que o efeito do par de elétrons livres, do átomo de nitrogênio N1, sobre o átomo S2. Comportamento similar é observado em outros ânions complexos de ditiocarbimato, que possuem o grupo RSO_2 volumoso (Oliveira et al., 2002; 2003). Mas, se o grupo RSO_2 é pequeno, como SO_2CH_3 (Oliveira et al., 1997), a repulsão entre o par de elétrons livres do átomo N1 e o átomo S2 é determinante e, o ângulo $S2-C1-N1$ torna-se maior que ângulo $S1-C1-N1$.

No grupo 2,5-diclorofenil, do composto NIDBU, os comprimentos de ligação $C3-C\ell1$ [$1,740(5)$ Å] e $C3-C\ell2$ [$1,751(5)$ Å] estão dentro dos valores esperados para ligações do tipo $C_{ar}-Cl$ [$1,74(1)$ Å]. No anel fenil, as ligações $C4-C5$ e $C2-C7$ são as únicas que estão de acordo com uma ligação do tipo $C_{ar}-C_{ar}$ [$1,384(13)$ Å]; enquanto as ligações $C2-C3$, $C5-C6$ e $C6-C7$ são maiores e $C3-C4$ menor que o valor esperado, devido, provavelmente aos átomos de cloro ($Cl1$ e $Cl2$) nas posições C3 e C6. O anel fenil é plano, e os átomos de cloro, $Cl1$ e $Cl2$, desviam $0,092(6)$ e $0,057(7)$ Å do plano, respectivamente. Este plano está inclinado por $82,17(9)^\circ$, com relação ao plano do fragmento NiS_4 .

No grupo 4-iodofenil, do composto NIBBU, o comprimento das ligações $C3-C4$, $C5-C6$ e $C10-C11$, são maiores que o esperado para uma ligação $C_{ar}-C_{ar}$ (Allen et al., 1987). Isto se deve, provavelmente, à substituição do iodo no anel. Os demais comprimentos de ligação estão dentro dos valores esperados. Os anéis fenílicos são planares e o ângulo entre eles é de $26,98(13)^\circ$. Os átomos de iodo I1 e I2 desviam,

respectivamente, por 0,104(4) Å e 0,107(4) Å do plano de seus respectivos anéis benzênicos. Dessa maneira, o plano do anel fenil formado pelos átomos C2, C3, C4, C5, C6 e C7, está inclinado por 78,66(5)° com relação ao plano formado pelo sistema NiS₄. Este fragmento faz um ângulo de 82,57(6)° com o plano do anel fenil formado pelos átomos C9, C10, C11, C12, C13 e C14.

No grupo RSO₂ (R = C₂H₅), do composto NIJBU, o comprimento de ligação C2–C3 [1,517(3) Å] está dentro do valor esperado para uma ligação C_{ps}³–C_{sp}³ [1,514(14) Å] (Allen et al., 1987). O ângulo de ligação S3–C2–C3 [113,5(1)°] é maior que o esperado para uma geometria tetraédrica [109,5°], devido à fatores estéricos envolvendo o grupo etil e o átomo de enxofre S1.

No ligante com R = C₆H₅, do composto PTB, o anel fenil apresenta comprimentos de ligação C–C variando de 1,379(4) Å a 1,390(3) Å, com média de 1,386(4) Å e ângulos de ligação variando de 119,0(2)° a 120,9(2)°, com média de 120,2(6)°. Estes valores estão de acordo com os esperados para anéis aromáticos compostos de seis átomos de carbono, com hibridação sp².

No ânion complexo, do composto PT2F1, apesar da coleta à baixa temperatura, foi observada desordem ocupacional no grupo 4-bromofenil, como consequência da cristalização do composto em duas orientações possíveis. Cada orientação corresponde à uma rotação de 34,8(6)° de um com relação ao outro. O mesmo foi observado para duas cadeias terminais do cátion tetrabutilamônio (Figura 49).

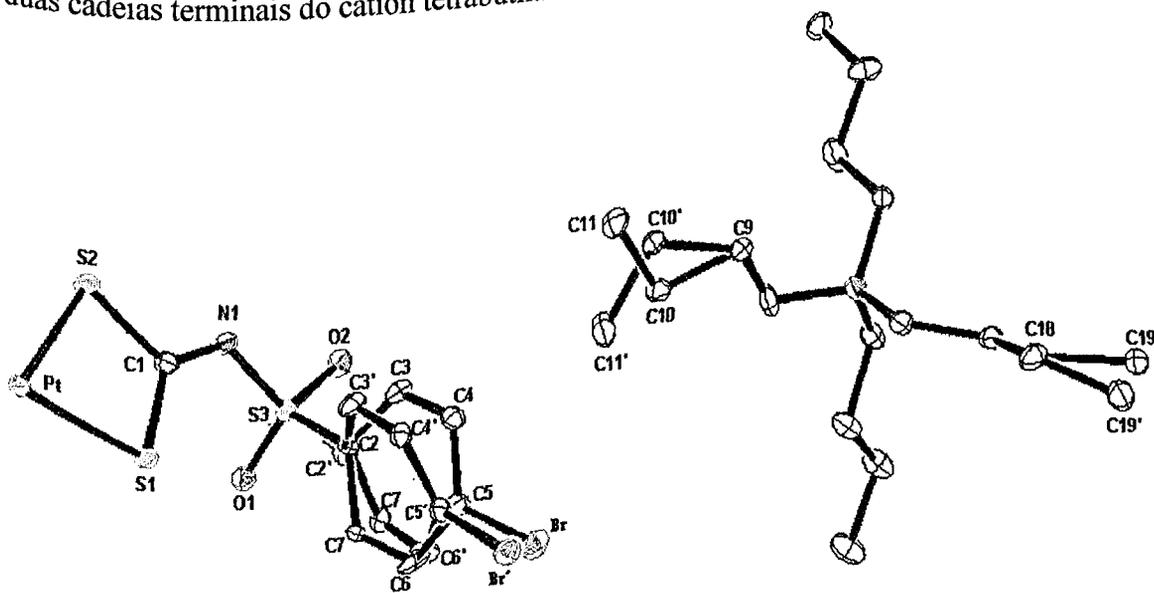


Figura 49 – Representação ORTEP-3 da unidade assimétrica, com desordem ocupacional do composto PT2F1. Os elipsóides foram desenhados com 30% de probabilidade.

Os comprimentos de ligação S3-C2 [1,81(3) Å] e S3-C2' [1,74(3) Å] são muito diferentes, devido à desordem ocupacional no grupo 4-bromofenil. A primeira apresenta um comprimento bem maior do que o esperado para ligações do tipo C_{ar}-S [1,759(13) Å], enquanto a segunda está dentro do valor esperado para compostos que possuem o fragmento C_{Ar}-SO₂-N (Allen, et al., 1987).

Os ângulos diedros C1-N1-S3-C2 [-66,3(1)°] e C1-N1-S3-C2' [-63,0(1)°] descrevem as duas possíveis conformações do ligante ao longo da ligação N1-S3. Estes diedros são próximos dos valores observados para o composto NIBBU, que também possui um halogênio substituído na posição *para* do anel fenil e cristaliza no grupo espacial P2₁/c.

O plano do grupo 4-bromofenil, formado pelos átomos C2, C3, C4, C5, C6, C7 e Br, está inclinado por 77,4(4)° com relação ao plano formado pelo sistema PtS₄. Este fragmento faz um ângulo de 76,9(4)° com o plano do grupo 4-bromofenil formado pelos átomos C2', C3', C4', C5', C6', C7' e Br'.

A variação nas distâncias de ligação do grupo 4-bromofenil, ocasionadas pela desordem ocupacional, foi avaliada pela comparação com valores esperados, como descrito na Tabela 12.

Tabela 12 - Comparação das distâncias interatômicas do grupo desordenado 4-bromofenil, com os valores esperados, para o composto PT2F1

Átomos	Distâncias médias(Å)	Valores esperados* (Å)	Erro relativo(%)
		1,384(13)	1,01
C(2)-C(3)	1,37(2)	1,384(13)	2,60
C(2)-C(7)	1,42(3)	1,384(13)	0,29
C(3)-C(4)	1,38(1)	1,384(13)	0,29
C(4)-C(5)	1,38(2)	1,384(13)	3,18
C(5)-C(6)	1,34(3)	1,384(13)	4,77
C(6)-C(7)	1,45(3)	1,899(12)	1,00
Br-C(5)	1,88(2)	1,384(13)	4,62
C(2')-C(7')	1,32(4)	1,384(13)	3,32
C(2')-C(3')	1,43(3)	1,384(13)	0,29
C(3')-C(4')	1,38(1)	1,384(13)	2,60
C(4')-C(5')	1,42(2)	1,384(13)	1,01
C(5')-C(6')	1,37(3)	1,384(13)	3,90
C(7')-C(6')	1,33(3)	1,899(12)	1,63
Br'-C(5')	1,93(2)		

* Allen et al., 1987.

De acordo com a Tabela 12, os valores das distâncias de ligação mostraram boa concordância com os valores médios descritos na literatura, mesmo com a desordem ocupacional (erros relativos são inferiores a 5%).

Apesar da desordem ocupacional, os ângulos de ligação no interior do anel benzênico não desviam significativamente dos valores esperados para esse grupo.

➤ Geometria do cátion tetrabutilamônio

As Figuras 50, 51, 52, 53 e 54 ilustram a representação ORTEP-3 dos cátions tetrabutilamônio dos 5 compostos estudados.

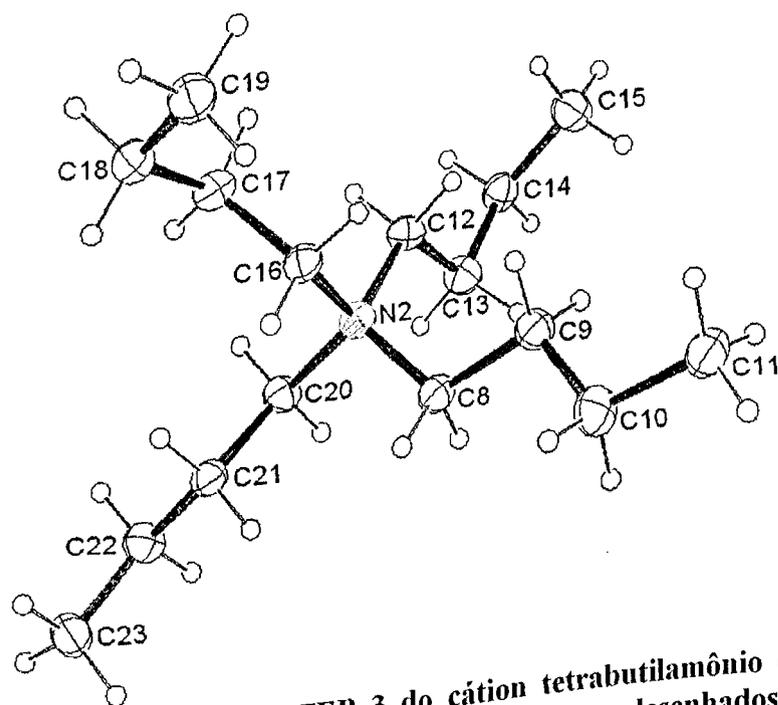


Figura 50 – Representação ORTEP-3 do cátion tetrabutilamônio do composto NIDBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 30% de probabilidade.

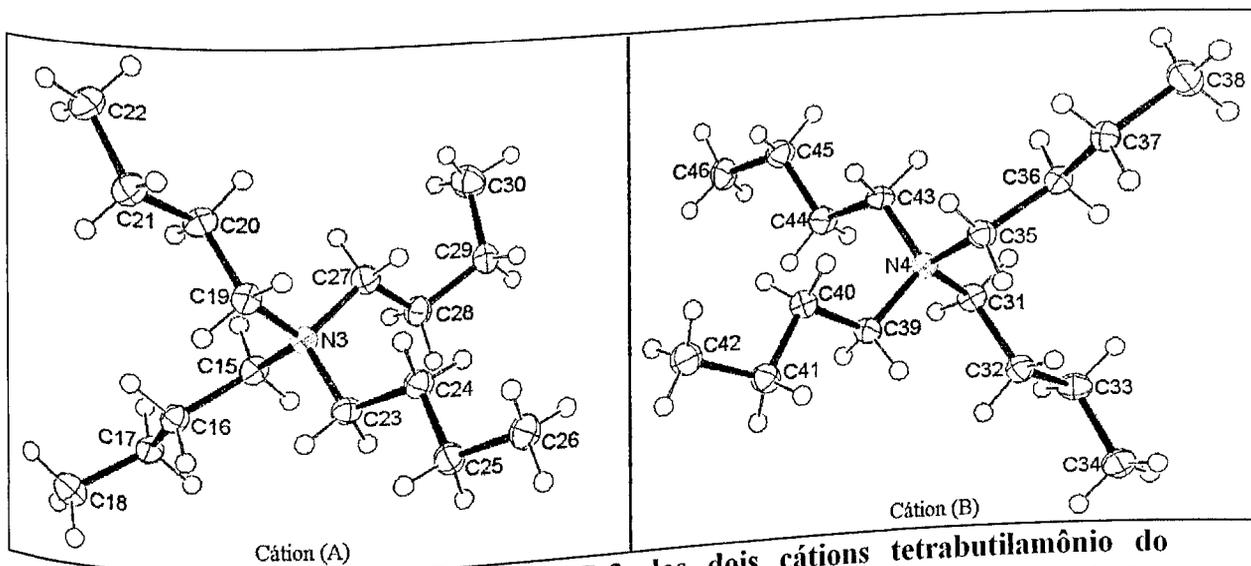


Figura 51 – Representação ORTEP-3 dos dois cátions tetrabutilamônio do composto NIBBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

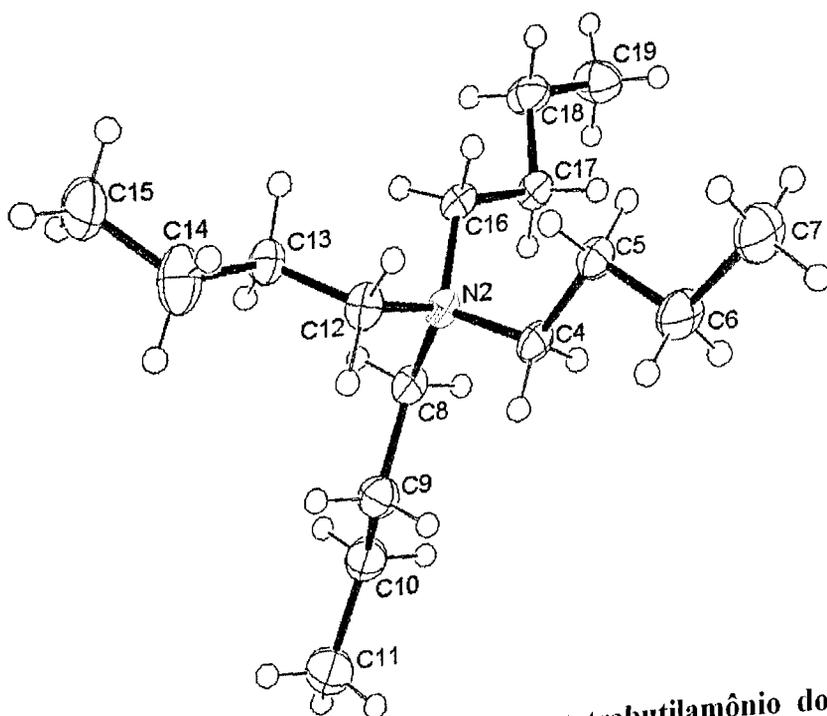


Figura 52 – Representação ORTEP-3 do cátion tetrabutilamônio do composto NIJBU, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

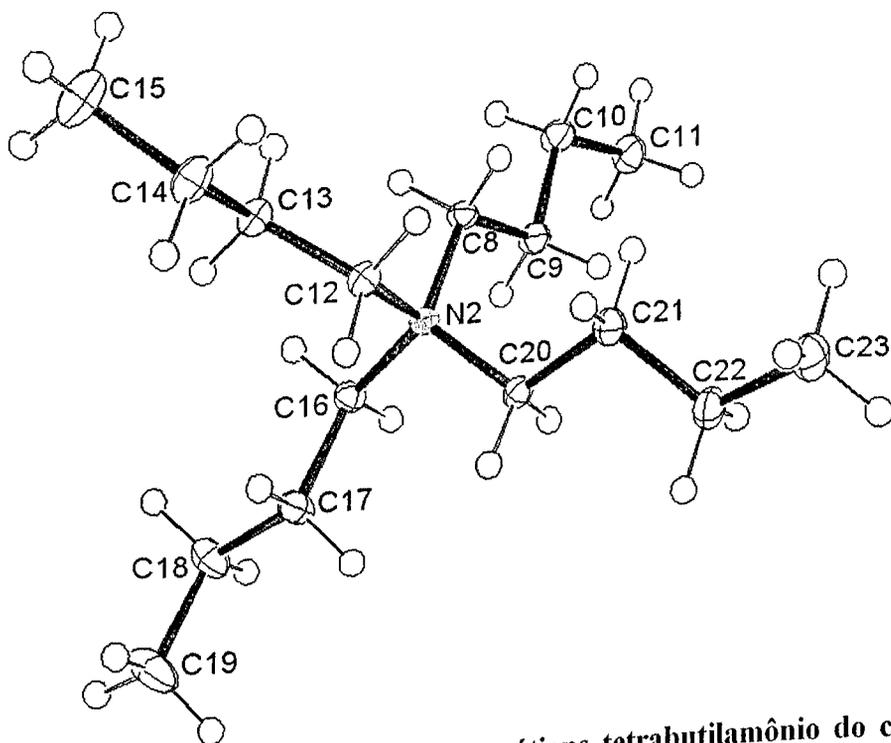


Figura 53 – Representação ORTEP-3 dos cátions tetrabutilamônio do composto PTB, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

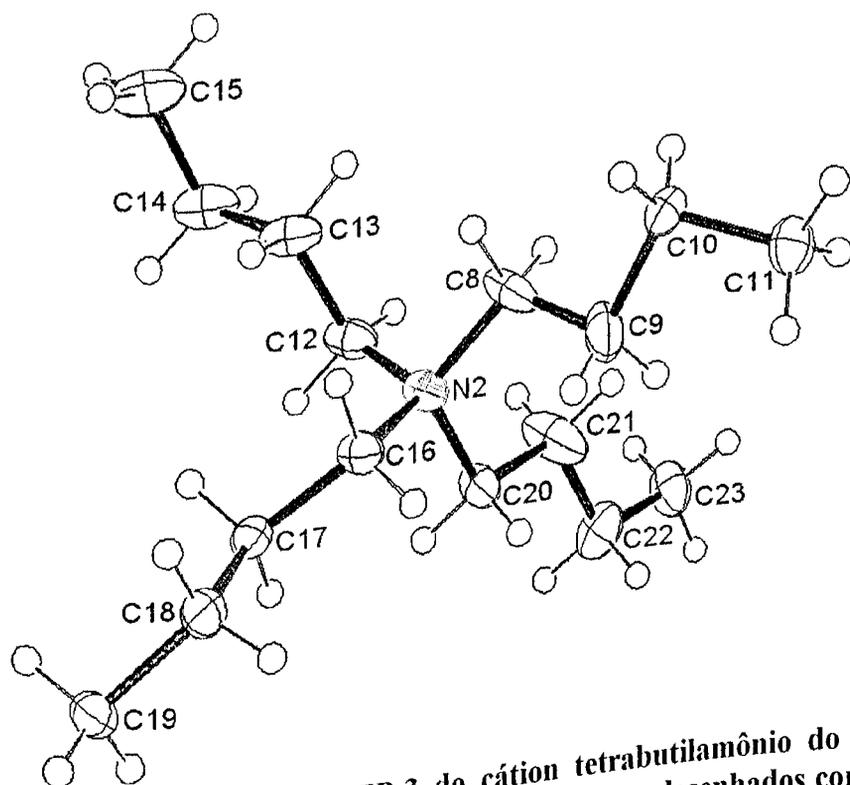


Figura 54 – Representação ORTEP-3 do cátion tetrabutilamônio do composto PT2F1, com os átomos identificados. Os elipsóides foram desenhados com 50% de probabilidade.

Com relação à geometria dos cátions tetrabutilamônio, pode-se verificar que a média dos comprimentos de ligação dos fragmentos $\text{CH}_2\text{-N}^+$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ e $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ apresentam boa concordância com os valores esperados, pois os erros relativos, ilustrados na Tabela 13, são inferiores a 1%.

Tabela 13 – Comparação das distâncias interatômicas do cátion tetrabutilamônio dos compostos em estudo, com os valores esperados

Composto	Tipo de ligação	Distâncias Médias (Å)	Valores esperados* (Å)	Erro relativo (%)
NIDBU	$\text{CH}_2\text{-N}^+$	1,514(5)	1,509(20)	0,33
	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	1,515(6)	1,524(14)	0,59
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	1,513(4)	1,514(14)	0,07
NIBBU	$\text{CH}_2\text{-N}^+$	1,522(4)	1,509(20)	0,86
	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	1,523(4)	1,524(14)	0,07
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	1,523(5)	1,514(14)	0,59
NIJBU	$\text{CH}_2\text{-N}^+$	1,520(6)	1,509(20)	0,73
	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	1,519(4)	1,524(14)	0,33
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	1,51(8)	1,514(14)	0,26
PTB	$\text{CH}_2\text{-N}^+$	1,521(4)	1,509(20)	0,80
	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	1,525(5)	1,524(14)	0,07
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	1,521(2)	1,514(14)	0,46
PT2F1**	$\text{CH}_2\text{-N}^+$	1,518(3)	1,509(20)	0,60
	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$	1,513(14)	1,524(14)	0,72
	$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	1,520(1)	1,514(14)	0,40

* Allen et al, 1987.

** Média realizada considerando apenas uma das posições dos átomos desordenados.

De acordo com a Tabela 13, pode-se verificar que para o composto PT2F1, os comprimentos de ligação do fragmento $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ desviam mais dos valores esperados, devido principalmente à desordem vibracional dos átomos de carbono C9, C21 e C22.

Os fragmentos $\text{CH}_2\text{-N}^+$ e $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ possuem distâncias de ligação compatíveis com os valores médios encontrados na literatura. Entretanto, os comprimentos de ligação C10-C11, C10'-C11', C18-C19 e C18-C19' são bem maiores que os valores encontrados em compostos que possuem o fragmento $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ (Allen, et al., 1987). Este comportamento se deve a desordem ocupacional nos átomos de carbono C10, C11 e C19; os quais apresentam 50% de probabilidade de estarem situados nas posições descritas por C10', C11' e C19'.

Nos cátions tetrabutilamônio, todos os átomos (carbono e nitrogênio) possuem hibridação sp^3 e desviam da geometria tetraédrica, como pode ser visto na Tabela 14.

Tabela 14 - Variação dos ângulos de ligação dos átomos dos cátions tetrabutilamônio

Composto		Menor ângulo de ligação entre os átomos dos cátions tetrabutilamônio (°)	Maior ângulo de ligação entre os átomos dos cátions tetrabutilamônio (°)
NIDBU		108,0(3)	115,9(4)
NIBBU		107,4(2)	117,3(2)
NIBBU	Cátion A	108,1(2)	115,0(2)
	Cátion B	109,2(1)	116,3(1)
NIJBU		108,3(1)	115,8(2)
PTB		103,4(5)	115,3(3)
PT2F1			

V.4 - Conformação das cadeias carbônicas dos cátions e interações intermoleculares.

A conformação das cadeias carbônicas dos cátions pode ser vista pelos ângulos diedros descritos na Tabela 15.

Tabela 15 – Ângulos diedros do cátion tetrabutilamônio, mostrando a conformação das cadeias carbônicas, dos compostos estudados

Composto	Diedro	Ângulo (°)
NIDBU	C8-C9-C10-C11	177,3(4)
	C12-C13-C14-C15	60,9(6)
	C16-C17-C18-C19	56,9(6)
	C20-C21-C22-C23	174,7(4)
NIBBU		-176,2(2)
	C15-C16-C17-C18	175,5(2)
	C19-C20-C21-C22	179,2(2)
	C23-C24-C25-C26	-57,4(3)
	C27-C28-C29-C30	-174,0(2)
	C31-C32-C33-C34	-177,4(2)
	C35-C36-C37-C38	-165,1(2)
	C39-C40-C41-C42	-175,5(2)
NIJBU	C43-C44-C45-C46	175,8(2)
	C4-C5-C6-C7	-177,3(2)
	C8-C9-C10-C11	166,6(2)
	C12-C13-C14-C15	179,7(2)
PTB	C16-C17-C18-C19	175,3(2)
	C8-C9-C10-C11	174,4(2)
	C12-C13-C14-C15	178,3(2)
	C16-C17-C18-C19	-173,2(2)
PT2F1	C20-C21-C22-C23	-160,8(6)
	C8-C9-C10-C11	41,6(6)
	C8-C9-C10'-C11'	-174,9(4)
	C12-C13-C14-C15	-170,5(5)
	C16-C17-C18-C19	168,1(6)
	C16-C17-C18-C19'	-178,5(4)
	C20-C21-C22-C23	

Da Tabela 15, pode-se observar que todas as cadeias carbônicas, dos compostos NIBBU e PTB, possuem diedros próximos de 180°. Comportamento diferente é observado para duas cadeias carbônicas do composto NIDBU.

No composto NIBBU, a cadeia carbônica representada por C27, C28, C29 e C30, é a única que possui um ângulo diedro que desvia mais significativamente de 180°, por consequência, ela apresenta uma conformação diferente das demais cadeias carbônicas (Figura 51). Isto pode justificar o fato do composto NIBBU ter cristalizado em posição geral.

A cadeias carbônicas do composto PT2F1 apresentam diedros próximos de 180°, exceto a formada pelos átomos C8-C9-C10'-C11', evidenciando a desordem ocupacional no final dessa cadeia carbônica.

Como os compostos estudados são sais complexos, formados de dois cátions e um ânion complexo, o empacotamento cristalino é mantido, principalmente, por ligação iônica, a qual não apresenta direção preferencial, como observado para compostos orgânicos. Entretanto, no empacotamento cristalino dos cinco compostos estão presentes interações fracas do tipo $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X = O, N$ e/ou S, Cl), entre as cadeias carbônicas dos cátions tetrabutilamônio e o ânion complexo

Dessa forma, para o composto NIDBU, foi verificado que cada cátion tetrabutilamônio realiza interações fracas do tipo $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X = O, S$ e Cl) (Tabela 16) com quatro ânions complexos.

Tabela 16 – Geometria das interações presentes no cristal do composto NIDBU

D-H...A	d(D-H)(Å)	D(H...A) (Å)	d(D...A)(Å)	<(DHA) (°)
C(9)-H(9B)...S(1) ⁱ	0,99	2,84	3,744(5)	152,0
C(11)-H(11C)...S(1) ⁱ	0,98	2,92	3,801(6)	150,2
C(11)-H(11B)...Cl(2) ⁱⁱ	0,98	2,90	3,449(6)	116,6
C(12)-H(12B)...O(2) ⁱⁱⁱ	0,99	2,59	3,419(6)	141,1
C(13)-H(13B)...O(2)	0,99	2,68	3,288(6)	119,6
C(20)-H(20A)...O(2) ⁱⁱⁱ	0,99	2,75	3,620(6)	147,2

Código de simetria: i = x,y+1,z; ii = -x-1,-y,-z; iii = -x,-y+1,-z+1

As interações consideradas estão de acordo com as estabelecidas pela União Internacional de Cristalografia (IUCr) (IUCr, 2004), que adota como ligações de hidrogênio aquelas que apresentam as seguintes características: para distâncias d(D...A)

maiores que 3,6 Å, o ângulo $\angle(DHA)$ deve ser maior que 150° e para distâncias $d(D\cdots A)$ menores que 3,2 Å, o ângulo $\angle(DHA)$ deve ser preferivelmente maior que 110° .

De acordo com a Tabela 16, pode-se verificar que os átomos de carbono C12 e C13 realizam as interações intermoleculares com menores distâncias doador-receptor. Este comportamento, provavelmente, pode justificar o fato da cadeia carbônica C12-C13-C14-C15 apresentar um diedro significativamente diferente de 180° (Tabela 15).

Das Tabelas 15 e 16, pode-se observar que a cadeia carbônica C16-C17-C18-C19 do composto NIDBU, com diedro de $56,9(6)^\circ$, não realiza interações atrativas; mas, há predominância de interações repulsivas ocasionadas por repulsões entre átomos de hidrogênio de cadeias vizinhas. O contato mais próximo ocorre entre duas cadeias carbônicas, envolvendo os átomos H18A e H15Bⁱ ($i=-x, 2-y, 1-z$), que estão a 2,358 Å carbônicas, envolvendo os átomos H18A e H15Bⁱ ($i=-x, 2-y, 1-z$), que estão a 2,358 Å um do outro (Figura 55). Este valor é menor que a soma dos raios de van der Waals para dois átomos de hidrogênio, que é de 2,4 Å.

Dessa forma, provavelmente, as interações influenciam a conformação das cadeias carbônicas do cátion Bu_4N^+ .

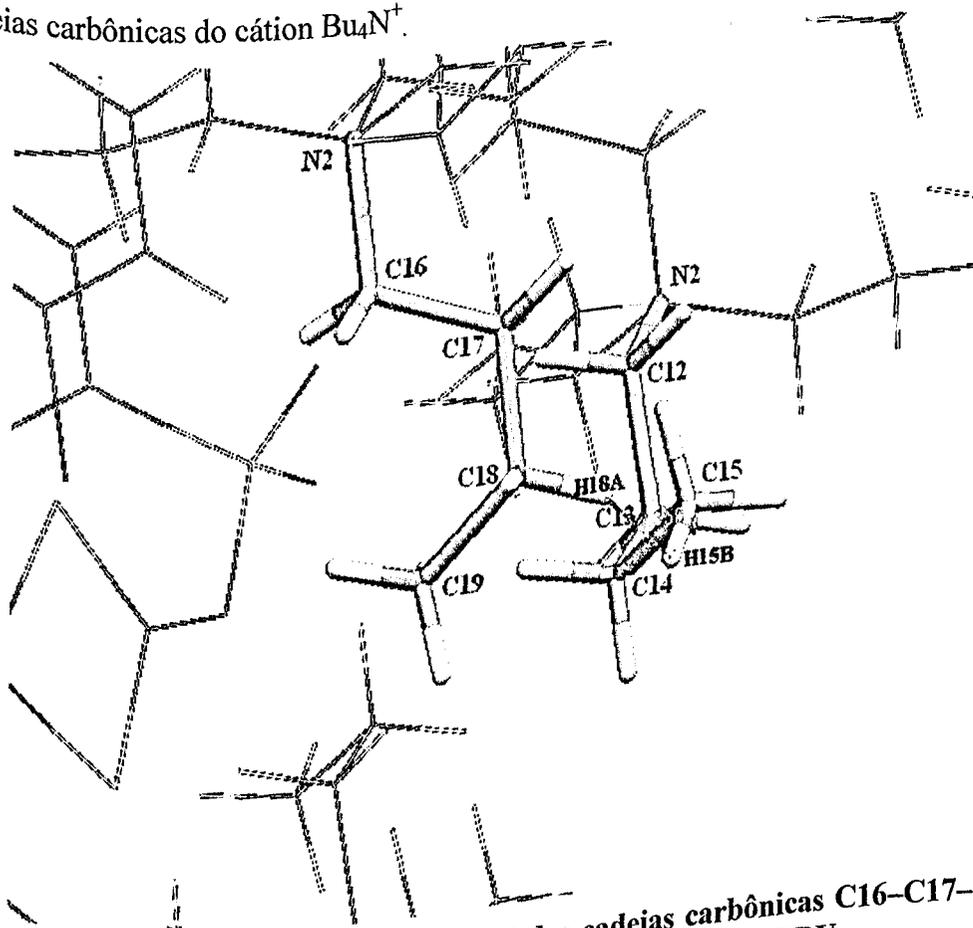


Figura 55 – Interações repulsivas no final das cadeias carbônicas C16-C17-C18-C19 e C12-C13-C14-C15, presentes no cristal do composto NIDBU.

No empacotamento cristalino do composto NIBBU foi verificada a presença de interações fracas do tipo $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X = O, S$ ou N) entre um cátion tetrabutylamônio e três ânions complexos (Tabela 16).

Das Tabelas 15 e 17 pode-se observar que a cadeia carbônica C27–C28–C29–C30, com diedro de $-57,4(3)^\circ$, também não realiza interações atrativas; mas, há predominância de interações repulsivas, como observado para o composto NIDBU. O contato mais próximo ocorre entre duas cadeias carbônicas, envolvendo os átomos H29A e H22Bⁱ ($i = 1-x; 0,5+y; 1,5-z$), que estão distanciados por 2,318 Å, como ilustrado na Figura 56. Este valor também é menor que a soma dos raios de van der Waals para dois átomos de hidrogênio, que é de 2,4 Å.

Tabela 17 – Geometria das interações presentes no cristal do composto NIBBU

D-H...A	d(D-H)(Å)	D(H...A) (Å)	d(D...A)(Å)	<(DHA) (°)
C(15)H(15B)...N(2) ⁱ	0,99	2,79	3,595(3)	139,1
C(16)H(16B)...S(1) ⁱⁱ	0,99	2,97	3,609(3)	123,2
C(16)H(16B)...O(1) ⁱⁱ	0,99	2,95	3,927(3)	169,1
C(19)H(19A)...O(4) ⁱⁱⁱ	0,99	2,71	3,527(3)	140,4
C(20)H(20A)...N(2) ⁱ	0,99	2,59	3,571(4)	172,2
C(21)H(21B)...O(4) ⁱ	0,99	2,94	3,470(4)	114,9
C(22)H(22C)...O(3) ⁱ	0,98	2,79	3,773(4)	178,4
C(22)H(22C)...O(4) ⁱ	0,98	2,83	3,532(4)	129,5
C(23)H(23A)...O(1) ⁱⁱ	0,99	2,69	3,625(3)	158,1
C(31)H(31B)...O(2) ^{iv}	0,99	2,65	3,505(3)	144,8
C(32)H(32A)...N(1) ^v	0,99	2,70	3,676(4)	169,9
C(33)H(33A)...O(2) ^v	0,99	2,90	3,359(3)	108,9
C(34)H(34A)...O(1) ^v	0,98	2,75	3,721(3)	171,1
C(34)H(34A)...O(2) ^v	0,98	2,66	3,387(3)	131,6
C(35)H(35B)...N(1) ^v	0,99	2,69	3,542(3)	143,9
C(35)H(35B)...O(2) ^v	0,99	2,91	3,790(3)	148,8
C(36)H(36A)...O(2) ^v	0,99	2,87	3,853(3)	171,9
C(36)H(36B)...O(3) ^v	0,99	2,91	3,559(3)	123,6
C(37)H(37B)...S(4) ^{vi}	0,99	2,86	3,648(3)	137,1
C(37)H(37A)...N(1) ^v	0,99	2,79	3,713(3)	154,9
C(39)H(39B)...O(2) ^{iv}	0,99	2,67	3,646(3)	168,8
C(43)H(43A)...O(3) ^{vi}	0,99	2,97	3,475(3)	112,8
C(44)H(44A)...O(1) ^{iv}	0,99	2,87	3,473(3)	120,9
C(46)H(46A)...O(1) ^{iv}	0,98			

$i = -x+1, -y-1, -z; ii = x, y-1, z; iii = x, -y-1/2, z-1/2; iv = x, -y+1/2, z+1/2; v = -x, -y+1, -z; vi = x, y+1, z$

Dessa forma, as interações descritas na Tabela 17, provavelmente influenciaram a conformação das cadeias carbônicas do cátion tetrabutilamônio e pode justificar o fato de somente uma cadeia carbônica apresentar conformação diferente.

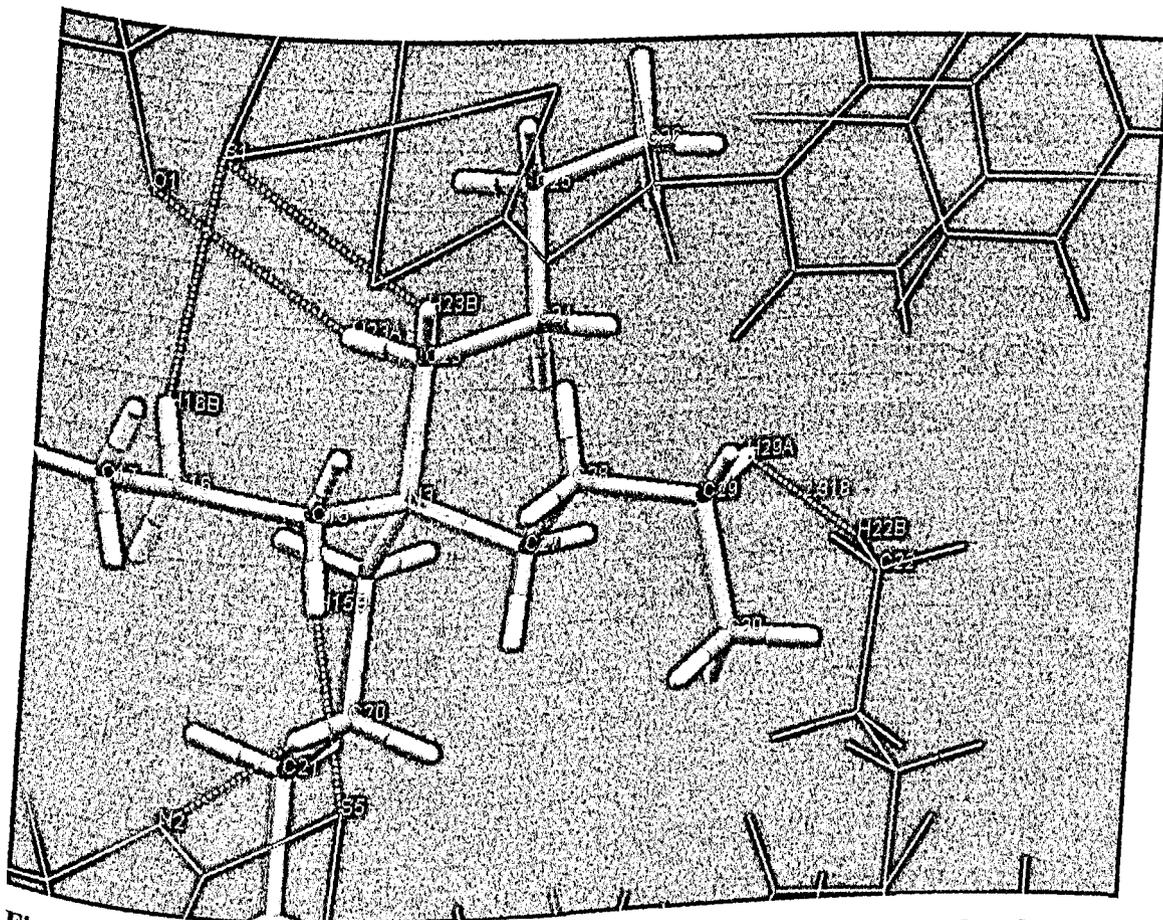


Figura 56 – Representação da vizinhança da cadeia representada pelos átomos C27, C28, C29 e C30, do cátion tetrabutilamônio presente no composto NIBBU.

Ao contrário dos compostos NIDBU e NIBBU, o composto NIJBU possui todas as cadeias carbônicas do cátion envolvidas em interações fracas do tipo $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X=O, N$ e S), como mostrado na Tabela 18. Entretanto, a cadeia carbônica composta pelos átomos C12, C13, C14 e C15 possui ângulo diedro que desvia mais do valor de 180° (Tabela 15), provavelmente pelo fato do átomo de carbono C12 envolvido na interação que apresenta a menor distância doador-receptor.

Tabela 18 – Geometria das interações presentes no cristal do composto NIJBU

D-H...A	d(D-H)(Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A)(Å)	<(DHA) (°)
C(4)-H(4A)...O(2) ⁱ	0,99	2,63	3,564(2)	156,8
C(5)-H(5B)...N(1) ⁱⁱ	0,99	2,62	3,499(2)	147,5
C(8)-H(8B)...O(2) ⁱ	0,99	2,50	3,411(2)	152,6
C(8)-H(8A)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,99	2,69	3,597(2)	152,0
C(12)-H(12B)...N(1) ⁱⁱ	0,99	2,40	3,267(2)	145,4
C(12)-H(12B)...N(1) ⁱⁱ	0,99	2,40	3,414(2)	122,7
C(13)-H(13A)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,99	2,78	3,788(2)	155,2
C(13)-H(13A)...S(1) ⁱⁱⁱ	0,99	2,87	3,375(2)	158,9
C(16)-H(16B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,99	2,43	3,614(2)	130,4
C(17)-H(17A)...O(2) ⁱ	0,99	2,89	3,614(2)	130,4

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

De acordo com a Tabela 18 e a Figura 57, cada cátion tetrabutilamônio do composto NIJBU interage com três ânions complexos ao seu redor.

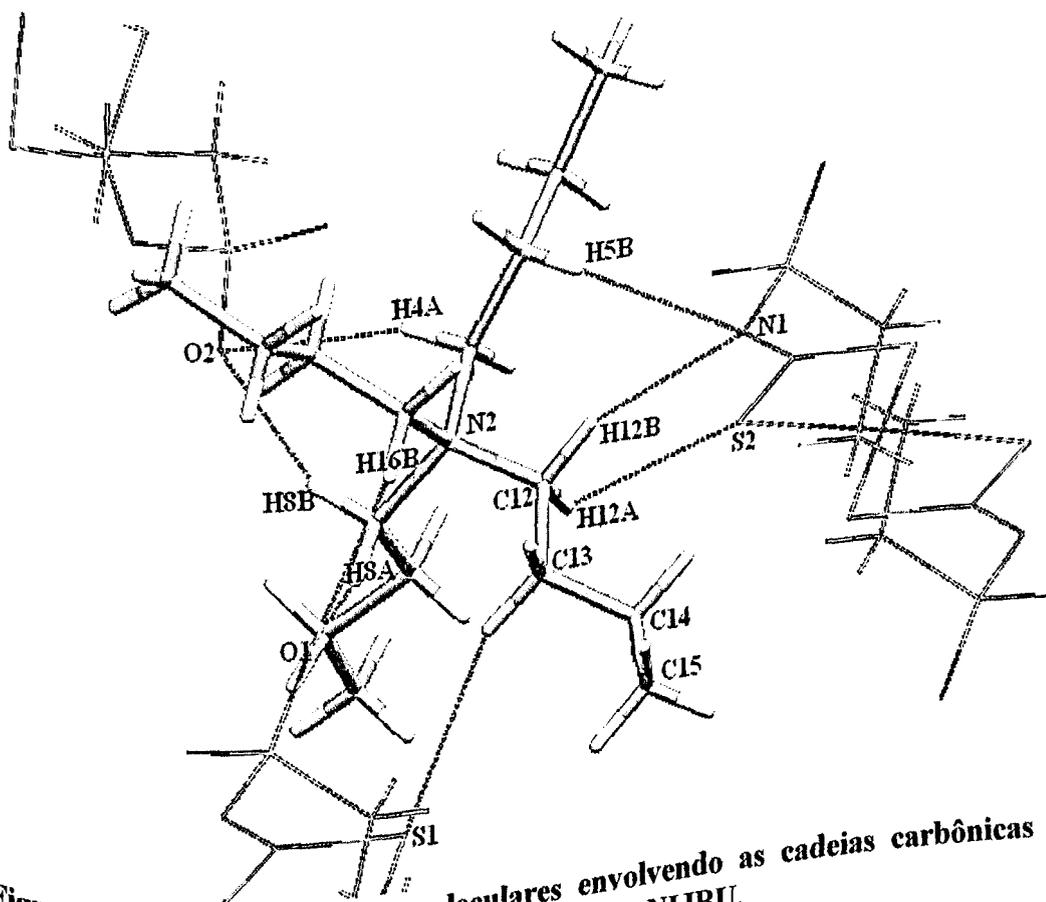


Figura 57 – Interações intermoleculares envolvendo as cadeias carbônicas dos cátions tetrabutilamônio, no cristal do composto NIJBU.

No composto PTB, todas as cadeias carbônicas estão envolvidas nas interações intermoleculares fracas, ou contatos próximos, do tipo $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X=O, N$ e S) (Tabela 19), como para o composto NIJBU.

Tabela 19 – Geometria das interações intermoleculares presentes no cristal do composto PTB

D-H...A	d(D-H)(Å)	D(H...A) (Å)	d(D...A)(Å)	<(DHA) (°)
C(8)-H(8A)...O(1)	0,99	2,71	3,514(2)	138,1
C(8)-H(8B)...S(2)	0,99	2,95	3,914(2)	165,4
C(9)-H(9A)...O(1) ⁱ	0,99	2,92	3,802(2)	148,4
C(10)-H(10B)...N(1)	0,99	2,66	3,443(3)	136,0
C(11)-H(11C)...O(1) ⁱ	0,98	2,83	3,738(3)	154,6
C(13)-H(13B)...O(1)	0,99	2,84	3,820(3)	172,9
C(16)-H(16A)...O(2) ⁱ	0,99	2,50	3,373(2)	147,4
C(17)-H(17A)...O(2) ⁱⁱ	0,99	2,56	3,517(2)	161,4
C(18)-H(18A)...O(2) ⁱ	0,99	2,69	3,561(3)	147,0
C(20)-H(20B)...O(2) ⁱⁱ	0,99	2,55	3,412(2)	145,7

Código de simetria: i = -x,-y+1,-z; ii = x,y+1,z.

De acordo com a Tabela 19 e a Figura 58, pode-se verificar que cada cátion interage com três ânions complexos ao seu redor. A interação atrativa entre átomos de hidrogênio e os átomos mais eletronegativos do ânion complexo, evita a predominância das interações repulsivas.

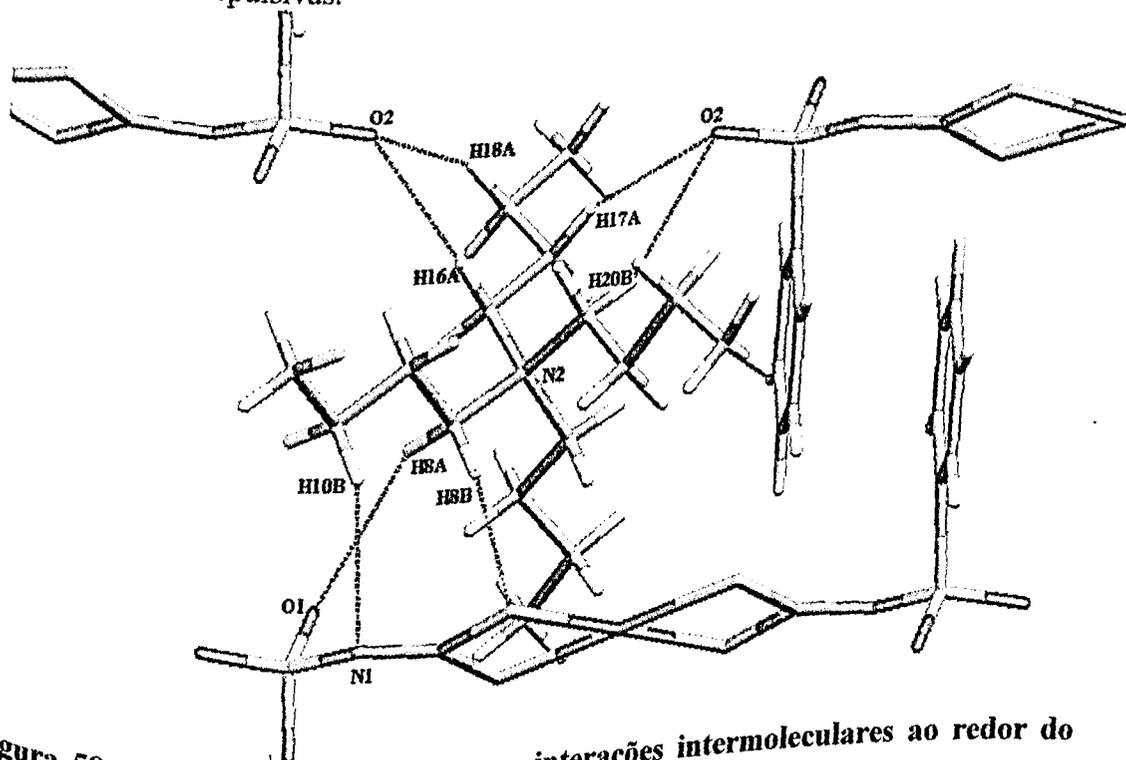


Figura 58 – Representação de algumas interações intermoleculares ao redor do cátion tetrabutilamônio, presentes no cristal do composto PTB.

De forma similar, no composto PT2F1 são observadas interações fracas do tipo $C_{sp^3}-H\cdots X$ ($X= O, N$ e S) (Tabela 20 e Figura 59) entre três ânions complexos e um cátion tetrabutilamônio.

Tabela 20 – Geometria das interações intermoleculares presentes no cristal do composto PT2F1

D-H...A	d(D-H)(Å)	d(H...A) (Å)	D(D...A)(Å)	<(DHA) (°)
C(12) H(12B)...O(2) ⁱⁱⁱ	0,99	2,63	3,464(5)	142,0
C(13) H(13B)...N(1) ⁱ	0,99	2,60	3,585(5)	172,8
C(14) H(14B)...O(2) ⁱ	0,99	2,90	3,427(6)	114,2
C(15) H(15C)...O(1) ⁱ	0,98	2,71	3,685(6)	179,1
C(15) H(15C)...O(2) ⁱ	0,98	2,82	3,512(6)	128,1
C(16) H(16B)...N(1) ⁱ	0,99	2,72	3,535(5)	139,7
C(17) H(17A)...S(1) ⁱⁱ	0,99	2,93	3,545(4)	121,0
C(17) H(17B)...O(2) ⁱ	0,99	2,87	3,779(5)	153,3
C(17) H(17A)...O(1) ⁱⁱ	0,99	2,96	3,943(5)	170,9
C(20) H(20B)...O(1) ⁱⁱ	0,99	2,74	3,708(5)	166,3
C(21) H(21B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,99	2,86	3,553(6)	127,5
C(23) H(23A)...O(1) ⁱⁱⁱ	0,98	2,82	3,517(6)	128,4

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

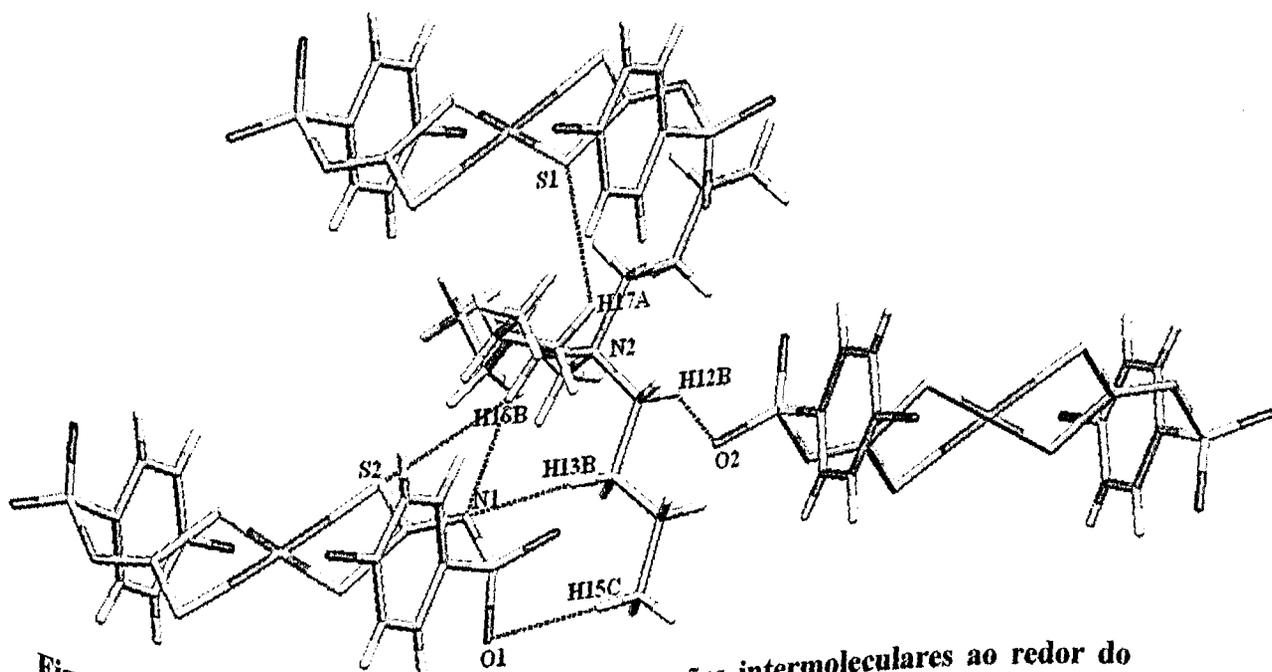
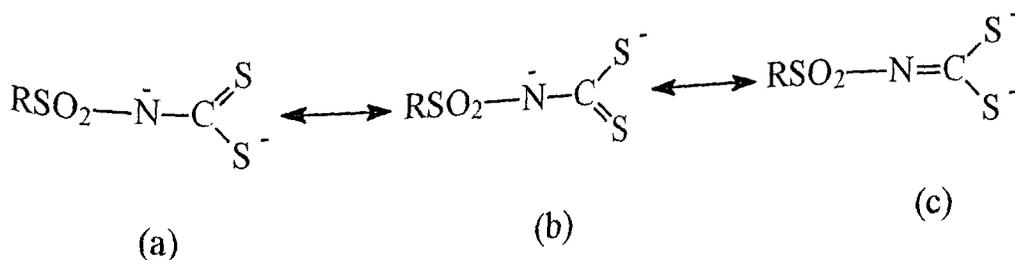


Figura 59 – Representação de algumas interações intermoleculares ao redor do cátion tetrabutilamônio (sem desordem), presentes no cristal do composto PT2F1.

V.5 - O fragmento N=CS₂.

Em todos os compostos caracterizados no presente trabalho, a ligação C-N tem caráter de dupla ligação. Entretanto, por causa do grupo SO₂ vizinho, as formas canônicas (a) e (b) ilustradas no esquema I contribuem apreciavelmente para o híbrido de ressonância.



Esquema I

A Tabela 21 mostra os comprimentos das ligações C1-N1, C1-S1 e C1-S2 e os ângulos de ligação S1-C1-S2.

Tabela 21 - Comparação dos comprimentos e ângulos de ligação do fragmento N=CS₂ em sais de ditiocarbimato de potássio e compostos de níquel(II) e de platina(II) com ditiocarbimato

Nº	Substâncias	C-N (Å)	C(1)-S(1) (Å)	C(1)-S(2) (Å)	S(1)-C(1)-S(2) (°)
1	K ₂ (C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂).2H ₂ O ^a	1,342(9)	1,701(7)	1,745(7)	119,4(4)
2	K ₂ (4-ClC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂).2H ₂ O ^a	1,354(5)	1,704(4)	1,741(3)	119,4(2)
3	[Ni(PPh ₃) ₂ (2-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)] ^b	1,279(3)	1,751(3)	1,740(3)	105,1(2)
4	[Ni(PPh ₃) ₂ (4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂)] ^b	1,288(5)	1,739(4)	1,743(4)	105,6(2)
5	[Ni(C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-c}	1,32(2)	1,70(1)	1,72(1)	109,2(7)
6	[Ni(2-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-d}	1,311(3)	1,731(3)	1,731(3)	107,1(2)
7	[Ni(4-BrC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-d}	1,32(1)	1,72(1)	1,72(1)	108,4(6)
8	[Pt(C ₆ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-e}	1,293(3)	1,733(2)	1,750(2)	107,9(1)
9	[Pt(4-BrC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-e}	1,312(5)	1,733(4)	1,738(4)	108,5(2)
10	[Ni(2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-e}	1,300(6)	1,751(5)	1,740(4)	106,6(3)
11	[Ni(4-IC ₆ H ₄ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-e}	1,315(3)	1,738(3)	1,734(3)	107,8(1)
12	[Ni(C ₂ H ₅ SO ₂ N=CS ₂) ₂] ^{2-e}	1,309(2)	1,733(2)	1,734(2)	107,63(9)

^a(Hummel & Korn, 1989a) ^b(Oliveira et al., 2002), ^c(Hummel & Korn, 1989b), ^d(Oliveira et al., 2003)
^e(Este trabalho), (PPh₃ = trifenilfosfina)

Nos complexos neutros (3 e 4) e aniônicos (de 5 a 12), o comprimento da ligação C-N é menor do que o observado para os ânions não complexados (1 e 2). Por outro lado, a ligação C-N nos complexos aniônicos é mais longa do que nos complexos neutros. Este fato é, provavelmente, devido à maior carga negativa sobre o átomo metálico nos complexos iônicos em comparação com os complexos neutros. A substituição de um ligante ditiocarbimato por dois ligantes trifenilfosfina resulta num maior deslocamento de elétrons do íon ditiocarbimato remanescente para o metal, favorecendo a forma canônica (c).

De acordo com a Tabela 21, os sais 1 e 2, que contém os ligantes N-R-sulfonilditiocarbimato não complexados, possuem comprimentos de ligação C-S significativamente diferentes e, ângulos de ligação S-C-S maiores que os observados para os complexos neutros e aniônicos. Assim, quando a complexação ocorre, dois fatores devem ser considerados. Primeiro, o ângulo S-C-S decresce. Este fato enfraquece a interação entre o átomo de enxofre S2 e o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio N1, favorecendo a redução do comprimento da ligação C1-S2. Por outro lado, a aproximação dos átomos de enxofre S1 e S2 favorece o aumento dos comprimentos das ligações C1-S1 e C1-S2. Segundo, a contribuição da forma canônica (c) para o híbrido de ressonância aumenta. Esses fatores atuam simultaneamente, de forma que, em geral, os complexos apresentam comprimentos de ligação C-S relativamente próximos.

Outro ponto a ser considerado é que os comprimentos da ligação C-S, para os compostos de platina 8 e 9 (PTB e PT2F1), são maiores que os encontrados para os compostos análogos de níquel (5 e 7). Observa-se um maior caráter de dupla da ligação C1-N1 nos complexos de platina e conseqüente aumento da importância da forma canônica (c).

V.6 - Influência da estereoquímica dos ligantes sobre o fragmento MS_4 .

A estereoquímica do ligante N-R-sulfonilditiocarbimato interfere no fragmento MS_4 , principalmente nos ângulos de ligação S1-C1-N1 e S2-C1-N1. Este fato pode ser

interpretado com base na interação repulsiva entre o átomo de enxofre S1 e o grupo R versus a interação repulsiva entre o átomo de enxofre S2 e o par de elétrons livres situado no átomo de nitrogênio N1 (Figura 60).

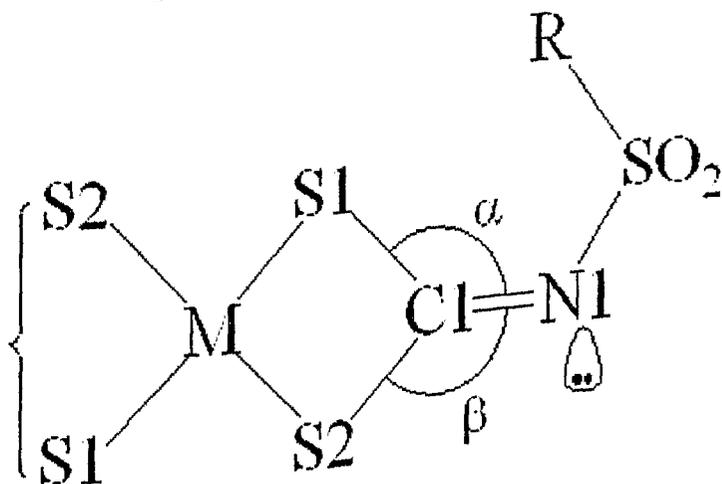


Figura 60 – Comparação dos ângulos S1-C1-N1 e S2-C1-N1.

Além disso, a estereoquímica dos ligantes pode afetar o comprimento das ligações M-S1 e M-S2 (M = Ni ou Pt). Isto pode ser visto na Figura 61, onde é mostrado que a repulsão estérica entre o átomo de enxofre S1 e grupo volumoso R, representada pelo vetor \vec{F}_1 , afeta, principalmente, a ligação M-S1; enquanto o efeito repulsivo entre o par de elétrons livres, situado no átomo de nitrogênio N1, e o átomo de enxofre S2, representado pelo vetor \vec{F}_2 , afeta, principalmente, o comprimento da ligação M-S2.

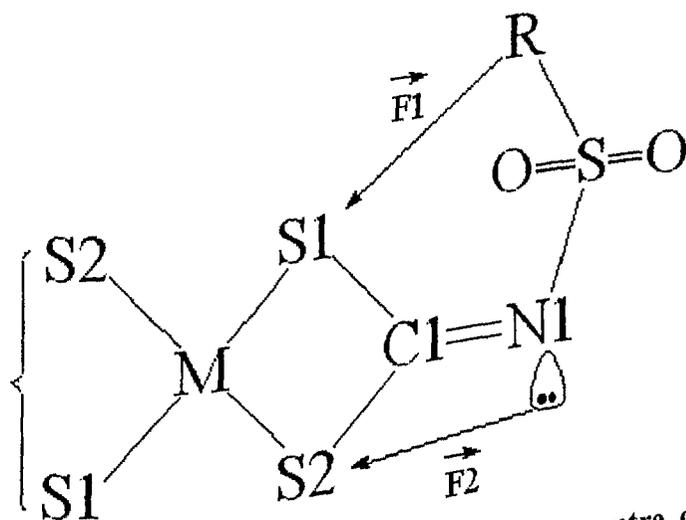


Figura 61 – Representação vetorial dos efeitos estéricos entre os ligantes e os átomos S1 e S2.

A Tabela 22 mostra a diferença entre os ângulos (α) e (β) e as ligações M-S1 e M-S2 para diferentes compostos em função do substituinte R, que encontra-se em posição *cis* com relação ao átomo de enxofre S1.

Tabela 22 – Comparação dos ângulos S1-C1-N1 e S2-C1-N1 e das ligações M-S1 e M-S2, para compostos que apresentam o ligante N-Rsulfonilditiocarbimato

Composto	R	S1-C1-N1 (α)	S2-C1-N1 (β)	M-S1 (Å)	M-S2 (Å)
1 (Bu ₄ N) ₂ [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	CH ₃ ^a	124(1)	127(1)	2,185(3)	2,185(3)
2 [Ni(PPh ₃) ₂ (RSO ₂ N=CS ₂)]	2-CH ₃ C ₆ H ₄ ^b	132,0(2)	122,9(2)	2,190(1)	2,220(1)
3 [Ni(PPh ₃) ₂ (RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	4-CH ₃ C ₆ H ₄ ^b	132,2(3)	122,1(3)	2,179(1)	2,219(1)
4 [Ni(PPh ₃) ₂ (RSO ₂ N=CS ₂)]	4-BrC ₆ H ₄ ^b	131,0(3)	123,6(3)	2,178(1)	2,224(1)
5 (Bu ₄ N) ₂ [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	4-BrC ₆ H ₄ ^b	131,8(2)	121,1(2)	2,198(1)	2,187(1)
6 (Bu ₄ N) ₂ [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	2-CH ₃ C ₆ H ₄ ^c	130,2(8)	121,4(8)	2,201(3)	2,211(2)
7 (Bu ₄ N) ₂ [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	4-BrC ₆ H ₄ ^c	131,0(3)	122,4(4)	2,192(1)	2,203(1)
8 (Bu ₄ N) ₂ [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ ^d	130,5(2)	121,7(2)	2,2002(7)	2,2141(7)
9 (Bu ₄ N) ₂ [Ni(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	4-IC ₆ H ₄ ^d	131,9(1)	120,4(1)	2,1989(4)	2,1966(4)
10 (Bu ₄ N) ₂ [Pt(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	C ₂ H ₅ ^d	131,3(2)	120,9(2)	2,3208(5)	2,3227(5)
11 (Bu ₄ N) ₂ [Pt(RSO ₂ N=CS ₂) ₂]	C ₆ H ₅ ^d	130,0(3)	121,5(3)	2,3150(9)	2,3273(9)

^a(Oliveira et al., 1997); ^b(Oliveira et al., 2002); ^c(Oliveira et al., 2003); ^d(Este trabalho); (PPh₃=trifenilfosfina).

De acordo com a Figura 61 e a Tabela 22, o ângulo α é menor do que β somente para o composto que possui o menor grupo R (CH₃). Para os demais compostos, que possuem o grupo R mais volumoso, α é significativamente maior do que β . Desta forma, quando o grupo R é volumoso, o efeito estérico entre S1 e o grupo R predomina sobre o efeito entre S2 e o par de elétrons livres, causando o aumento do ângulo S1-C1-N1.

Da Tabela 22, pode-se observar que, em geral, nos compostos que apresentam R maior do que CH₃, o comprimento da ligação M-S1 é menor que o da ligação M-S2 e como consequência, o comprimento da ligação C1-S1 é maior ou igual ao da ligação C1-S2 (Tabela 21).

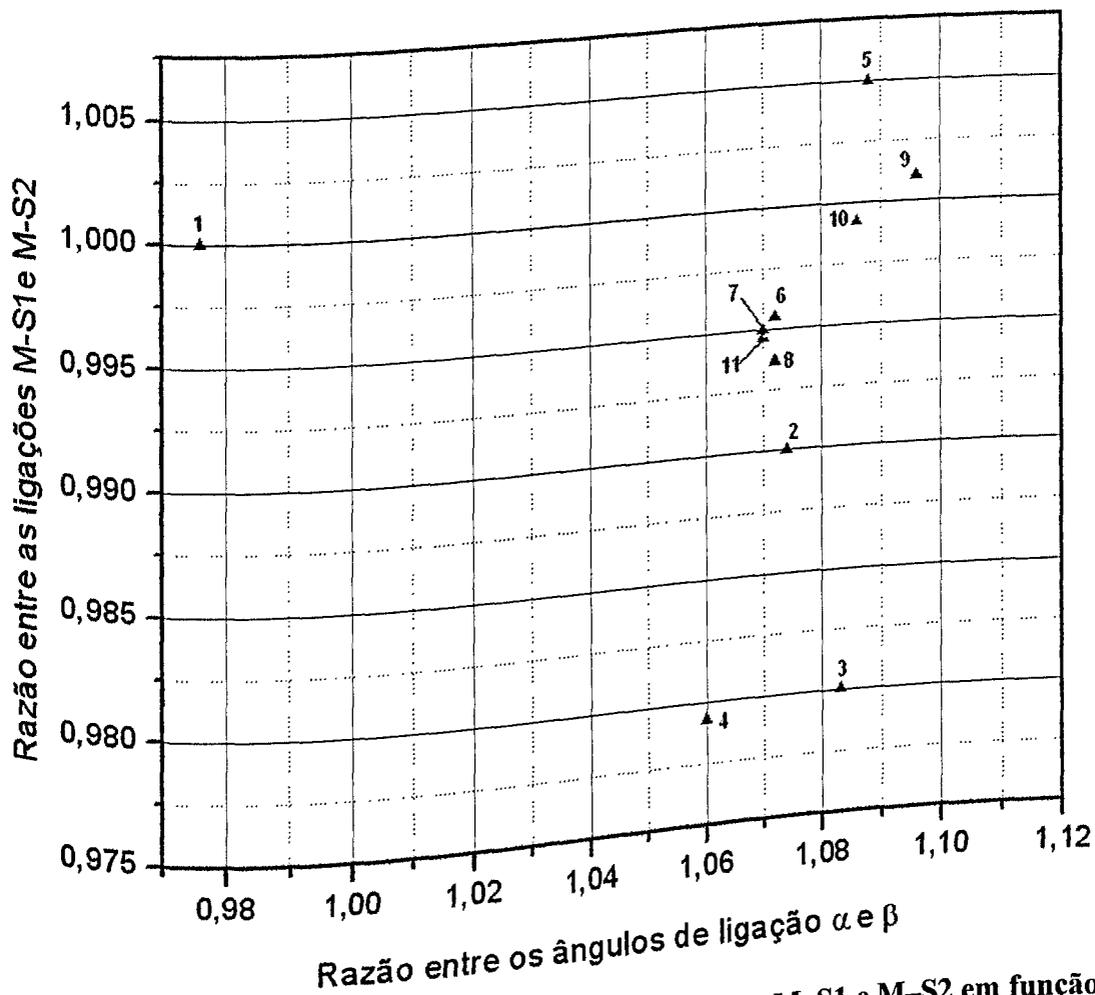


Figura 62 – Razão entre os comprimentos de ligação M-S1 e M-S2 em função da razão entre os ângulos de ligação α e β .

De acordo com a Figura 62, pode-se verificar que o substituinte metil não interfere significativamente nos comprimentos de ligação M-S e nos ângulos de ligação S-C-N. Isto pode ser evidenciado para o composto 1 ($R = CH_3$) cuja razão M-S1/M-S2 é igual a 1 e a razão α/β é próxima de 1.

Com relação aos demais compostos, ilustrados na Tabela 22, pode-se observar que a maioria deles apresenta razões M-S1/M-S2 e α/β menores e maiores que 1, respectivamente, como discutido anteriormente. O composto 5 desvia do comportamento dos demais compostos por apresentar um elevado ângulo diedro C1-N1-S-R ($66,10^\circ$), diminuindo a repulsão entre o átomo de enxofre S1 do fragmento MS₄ e o grupo R, resultando no aumento da razão entre os comprimentos de ligação M-S1 e M-S2.

VI - Considerações Finais

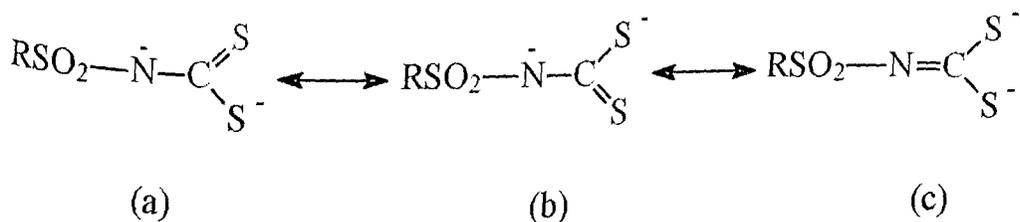
Este trabalho permitiu a caracterização estrutural, por difração de raios-X, de cinco compostos inéditos de níquel(II) e de platina (II) com ditiocarbimato: bis(2,5-diclorofenilsufonilditiocarbimato) níquelato(II) de tetrabutylamônio (NIDBU), bis(4-iodofenilsufonilditiocarbimato) níquelato(II) de tetrabutylamônio (NIBBU), bis(etilsufonilditiocarbimato) níquelato(II) de tetrabutylamônio (NIJBU), bis(fenilsufonilditiocarbimato) platinato(II) de tetrabutylamônio (PTB) e bis(4-bromofenilsufonilditiocarbimato) platinato(II) de tetrabutylamônio (PT2F1). Os índices de discordância entre o modelo estrutural proposto e os dados experimentais foram inferiores a 6%. O menor índice obtido foi de 2,14% para o composto PTB.

Todos os compostos estudados são sais constituídos por um ânion complexo $[M(RSO_2N=CS_2)_2]^{2-}$ e dois cátions tetrabutylamônio (Bu_4N^+) como contra-íon e, cristalizam nos sistemas triclinico ou monoclinico, em grupos espaciais centrossimétricos. Com exceção do composto NIBBU, o átomo metálico encontra-se em posição especial, sobre um centro de inversão.

Em todos os ânions complexos, o átomo metálico está coordenado por quatro átomos de enxofre de dois ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimato, numa geometria quadrado planar distorcida, devido ao caráter bidentado do ligante, como observado para outros compostos análogos descritos na literatura.

O tamanho do grupo R, dos ligantes *N*-R-sulfonilditiocarbimato, que está em posição *cis* com relação a um dos átomos de enxofre do fragmento $N=CS_2$, afeta o comprimento das ligações M-S e C-S bem como os ângulos S-C-N. Para ligantes volumosos, a repulsão estérica entre o átomo de enxofre e o grupo R em posição *cis* predomina sobre a repulsão entre o outro átomo de enxofre do fragmento $N=CS_2$ e o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio. Quando o grupo R é pequeno, ocorre o contrário.

O fragmento $N=CS_2$ possui três formas canônicas:



Em todos os compostos estudados, a ligação C-N tem caráter de dupla ligação e a presença do grupo SO₂ vizinho aumenta a contribuição das formas canônicas (a) e (b).

A comparação da geometria dos compostos elucidados e de análogos já caracterizados, com a dos ligantes não complexados evidenciou que, quando a complexação ocorre os ângulos de ligação S-C-S decrescem, causando variação nos comprimentos das ligações C-S, tornando-os mais próximos. Outro fator observado é a diminuição do comprimento das ligações C-N, deixando-as com caráter de dupla ligação, aumentando a contribuição da forma canônica (c) para o híbrido de ressonância.

No empacotamento cristalino dos cinco compostos estão presentes interações fracas do tipo C_{sp}³-H...X (X = O, N e/ou S e Cl), entre as cadeias carbônicas dos cátions tetrabutilamônio e o ânion complexo. Estas interações, provavelmente, influenciam a conformação dessas cadeias.

Apêndice A

A.1 - O Espaço Recíproco (Stout & Jensen, 1968; Woolfson, 1997)

Considerando a Lei de Bragg escrita como $\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2} \cdot \frac{1}{d}$, observa-se que $\text{sen}\theta$ é inversamente proporcional a d (espaçamento interplanar no retículo cristalino). A interpretação do modelo de difração de raios-X seria facilitada se a relação inversa entre $\text{sen}\theta$ e d fosse passada para a forma direta. Esta relação pode ser obtida construindo um espaço recíproco, baseado em $1/d$ (quantidade que varia diretamente com $\text{sen}\theta$).

Com base nas observações acima e considerando a cela unitária caracterizada pelos vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} ilustrados na Figura A.1, pode-se definir um novo vetor \mathbf{a}^* pelas seguintes relações:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 1; \quad \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0 \tag{A.1}$$

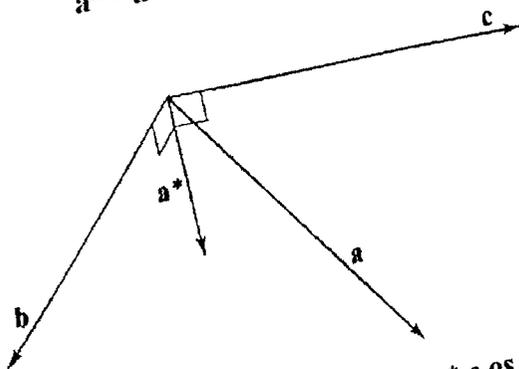


Figura A.1 – Relação entre o vetor recíproco \mathbf{a}^* e os vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} .

Como o produto escalar de \mathbf{a}^* com \mathbf{b} (e com \mathbf{c}) é zero, eles devem ser perpendiculares ao plano definido por \mathbf{b} e \mathbf{c} . Isto fixa a direção de \mathbf{a}^* e sua relação angular com \mathbf{a} . A condição $\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1$ fixa a magnitude do vetor. Os dois outros vetores \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* , podem ser definidos similarmente:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^* = 1 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}^* = 0 & \mathbf{a} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{b} \cdot \mathbf{a}^* = 0 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{b}^* = 1 & \mathbf{b} \cdot \mathbf{c}^* = 0 \\ \mathbf{c} \cdot \mathbf{a}^* = 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{b}^* = 0 & \mathbf{c} \cdot \mathbf{c}^* = 1 \end{array} \tag{A.2}$$

Os vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} definem o retículo direto e os vetores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* definem o recíproco ou espaço recíproco. O espaço recíproco é formado por pontos obtidos a partir das normais aos planos (hkl) , de uma cela direta, a uma distância $1/d$ da origem. Um ponto no espaço recíproco pode ser denotado pelo vetor espalhamento $\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$, sendo h , k e l os índices de Miller, que são números inteiros. As equações:

$$\begin{aligned} \mathbf{s} \cdot \mathbf{a} &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{a} = h \\ \mathbf{s} \cdot \mathbf{b} &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{b} = k \\ \mathbf{s} \cdot \mathbf{c} &= (h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{c} = l \end{aligned} \tag{A.3}$$

seguem as relações descritas por (A.2) e representam as condições para as quais os átomos espalham em fase na direção de \mathbf{s} .

A relação entre os retículos direto e recíproco, em três dimensões, depende dos ângulos entre os eixos do retículo direto. Considerando a cela ortorrômbica (Figura A.2), os 3 eixos são perpendiculares mas, os parâmetros de cela são diferentes.

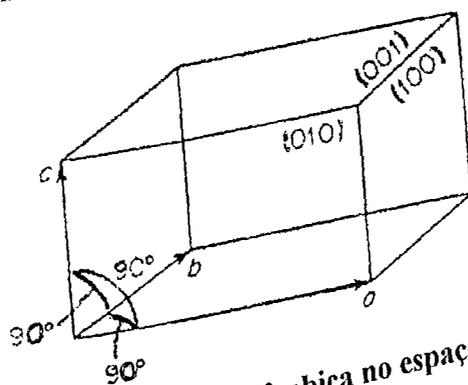


Figura A.2 – Cela ortorrômbica no espaço direto.

Na Figura A.2, os planos (100) , (010) e (001) são perpendiculares aos eixos \mathbf{a} , \mathbf{b} , e \mathbf{c} , respectivamente; então suas normais estão ao longo desses eixos. Assim, o ponto 100 do espaço recíproco pode ser considerado como estando no eixo \mathbf{a} a uma distância $1/a$ da origem. A linha conectando esse ponto à origem é uma aresta da cela unitária no retículo cristalino e é, portanto, \mathbf{a}^* . Da mesma maneira, observa-se que os eixos \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* coincidem com seus correspondentes eixos diretos \mathbf{b} e \mathbf{c} , e todos os eixos recíprocos são mutualmente perpendiculares. Dessa forma, obtêm-se uma cela unitária recíproca segundo as relações dadas na Tabela A.1 e na Figura A.3.

Tabela A.1 – Relações do espaço direto/ recíproco do sistema ortorrômbico

$$\alpha = \beta = \gamma = \alpha^* = \beta^* = \gamma^* = 90^\circ$$

$$a^* = \frac{1}{a} \quad a = \frac{1}{a^*}$$

$$b^* = \frac{1}{b} \quad b = \frac{1}{b^*}$$

$$c^* = \frac{1}{c} \quad c = \frac{1}{c^*}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^*$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc$$

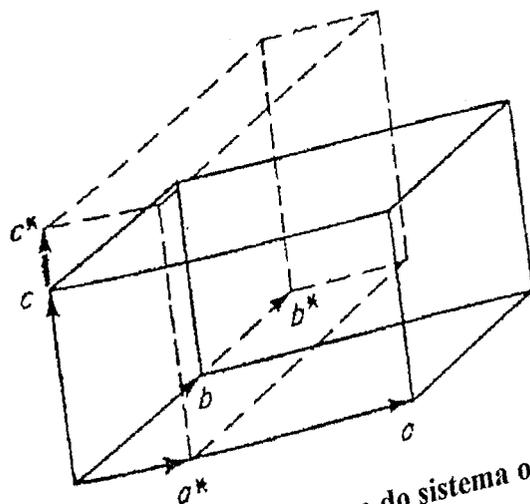


Figura A.3 – Celas direta e recíproca do sistema ortorrômbico.

Para outros sistemas cristalinos a transformação torna-se um pouco mais complexa, já que os eixos diretos não são todos ortogonais. A Figura A.4(A) mostra uma cela monoclinica que possui dois eixos (a e c) formando um ângulo obtuso e um terceiro (b) perpendicular a ambos. A normal ao plano (100) é perpendicular a b , mas não coincide com a ; similarmente a normal do plano (001) não coincide com o eixo c . Esta relação pode ser visto no plano ac mostrado na Figura A.4(B). O ponto 100 do espaço recíproco na normal a (100) está a uma distância $1/d_{100}$ da origem. Se o ângulo entre a e c é β ,

$$d_{100} = a \sin(180^\circ - \beta)$$

(A.4)

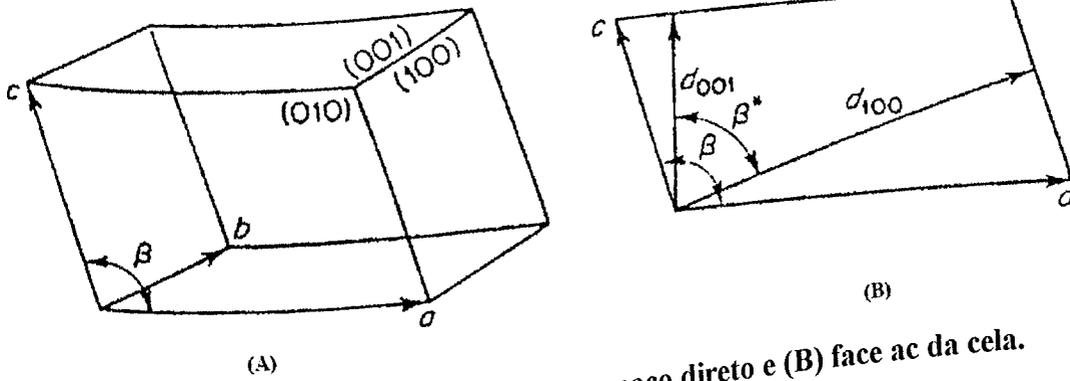


Figura A.4 – (A) Cella monoclinica no espaço direto e (B) face ac da cela.

$$d_{100} = a \sin\beta$$

(A.5)

Portanto, a distância do ponto 100 do espaço recíproco, é dado por:

$$a^* = \frac{1}{a \sin\beta}$$

(A.6)

Similarmente,

$$c^* = \frac{1}{c \sin\beta}$$

(A.7)

Por outro lado, sabendo-se que **b** é perpendicular ao plano **ac**, (010), **b*** é dado pela seguinte relação :

(A.8)

$$b^* = \frac{1}{b}$$

As relações angulares deduzidas das Figuras A.4(A) e A.4(B) estão na Tabela A.2 e a Figura A.5 mostra a cela recíproca da Figura A.4.

Tabela A.2- Relações do espaço direto/recíproco do sistema monoclinico

$$a^* = \frac{1}{a \sin \beta}$$

$$a = \frac{1}{a^* \sin \beta^*}$$

$$\alpha = \gamma = \alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$$

$$b^* = \frac{1}{b}$$

$$b = \frac{1}{b^*}$$

$$\beta^* = 180^\circ - \beta$$

$$c^* = \frac{1}{c \sin \beta}$$

$$c = \frac{1}{c^* \sin \beta^*}$$

$$\begin{cases} \sin \beta^* = \sin \beta \\ \cos \beta^* = -\cos \beta \end{cases}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^* b^* c^* \sin \beta^*$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc \sin \beta$$

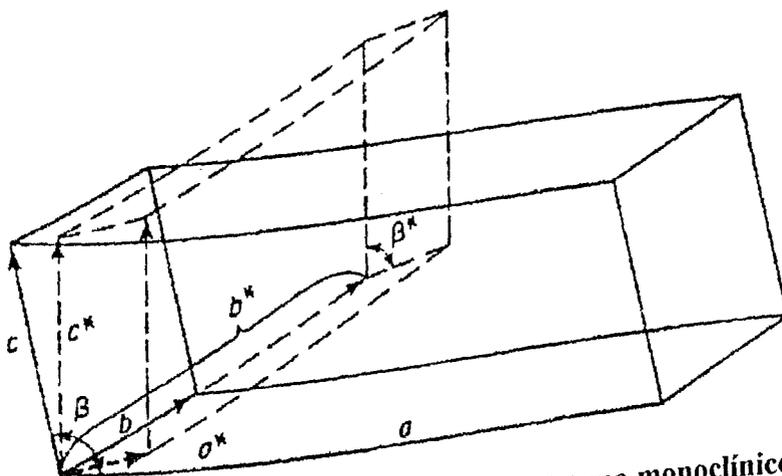


Figura A.5 – Celas direta e recíproca do sistema monoclinico.

O sistema triclinico não possui nenhum de seus eixos perpendiculares entre si e, nenhuma das normais aos planos, que define o espaço recíproco, coincide com os eixos diretos. A Figura A.6 ilustra este arranjo. As relações entre os eixos dos espaços recíprocos e direto são bastante complexas e não serão derivadas neste momento (Tabela A.3).

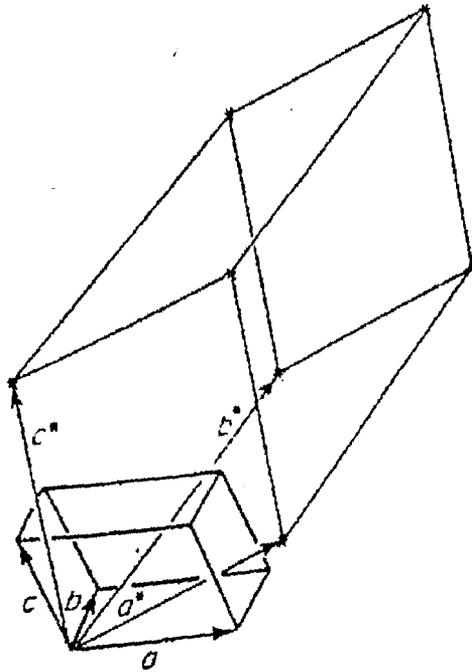


Figura A.6 – Celas direta e recíproca do sistema triclinico.

Tabela A.3 – Relações do espaço direto/recíproco do sistema triclinico

$$a^* = \frac{bc \sin \alpha}{V}$$

$$a = \frac{b^*c^* \sin \alpha^*}{V^*}$$

$$b^* = \frac{ac \sin \beta}{V}$$

$$b = \frac{a^*c^* \sin \beta^*}{V^*}$$

$$c^* = \frac{ab \sin \gamma}{V}$$

$$c = \frac{a^*b^* \sin \gamma^*}{V^*}$$

$$V = \frac{1}{V^*} = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$V^* = \frac{1}{V} = a^*b^*c^* \sqrt{1 - \cos^2 \alpha^* - \cos^2 \beta^* - \cos^2 \gamma^* + 2 \cos \alpha^* \cos \beta^* \cos \gamma^*}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma}$$

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma}$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \sin \gamma^*}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \sin \beta^*}$$

A.2 - A lei de Bragg no espaço Recíproco

A Figura A.7 ilustra a difração em termos do espaço recíproco. Considerando um cristal em C, sobre um feixe de raios-X (de comprimento de onda λ) paralelo ao plano a^*c^* , na direção XO, a esfera de reflexão é o círculo centrado em C, de raio $1/\lambda$, que passa pela origem do espaço recíproco em O.

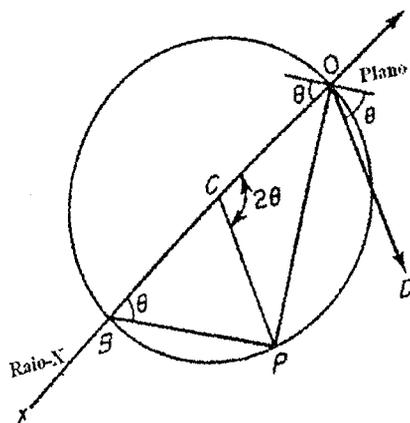
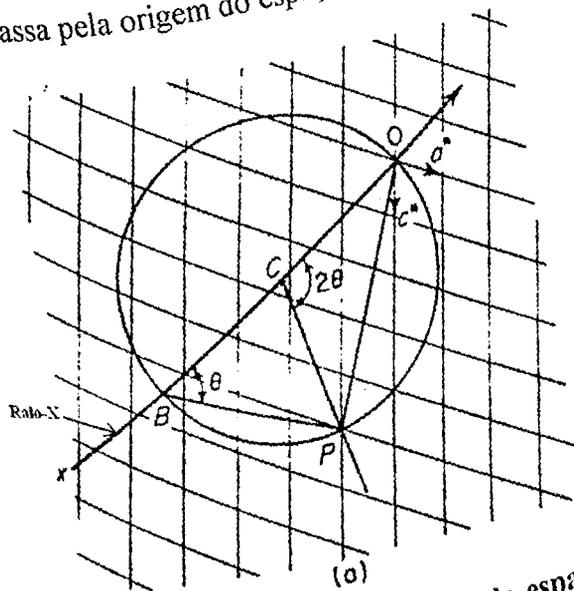


Figura A.7 - Difração em termos do espaço recíproco. (a) O retículo recíproco e a esfera de reflexão. (b) Plano direto.

Considerando o ponto P do círculo, o ângulo OPB está inscrito no semicírculo e assim, é um ângulo reto. Portanto,

$$\text{sen}OBP = \text{sen}\theta = \frac{OP}{OB} = \frac{OP}{(2/\lambda)} \quad (\text{A.9})$$

ou,

$$\text{sen}\theta = \frac{OP}{2} \lambda \quad (\text{A.10})$$

Mas, desde que P é um ponto do espaço recíproco, o comprimento de OP por definição é igual a $1/d_{hkl}$. Assim,

(A.11)

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

(A.12)

ou,

$$1\lambda = 2d \text{sen}\theta$$

que é justamente a lei de Bragg com $n = 1$.

Esta derivação é completamente geral e significa que, quando um ponto do espaço recíproco coincide com um círculo construído como descrito, a lei de Bragg é satisfeita e a reflexão ocorre. O plano de reflexão é perpendicular a OP (Figura A.7b) e paralelo a BP, fazendo um ângulo θ com BO. Então a direção do feixe difratado OD é paralela a CP, fazendo, como requerido, um ângulo 2θ com o feixe incidente. Já que a função dessa construção é definir a direção do raio difratado, não há distinção entre OD e CP, então o cristal pode estar centrado tanto em O quanto em C.

A construção não é limitada apenas à seção a^*c^* , mas pode ser estendida para todos os pontos sobre círculos produzidos pela rotação do círculo da Figura A.7 em torno do diâmetro OB. A figura gerada é a uma esfera, a esfera de reflexão. Assim, qualquer ponto na superfície da esfera obedece às mesmas condições do ponto P na Figura A.7, e a condição para a reflexão de Bragg é satisfeita para o relacionado plano do espaço direto. Por rotação do retículo em torno da origem, vários pontos do espaço recíproco podem coincidir com a superfície da esfera de reflexão, o que corresponde a uma reflexão observada.

O tamanho da cela recíproca depende somente das dimensões da cela unitária do espaço direto. As várias e repetidas distâncias no espaço recíproco são expressas pela unidade Å^{-1} . Variando o comprimento de onda da radiação incidente ocorre o efeito de aumento (λ pequeno) ou diminuição (λ longo) da esfera de reflexão (Figura A.8). Desde que o diâmetro da esfera é $2/\lambda$, todo ponto do espaço recíproco a esta distância da origem pode coincidir com sua superfície, isto é, estar em posição de reflexão.

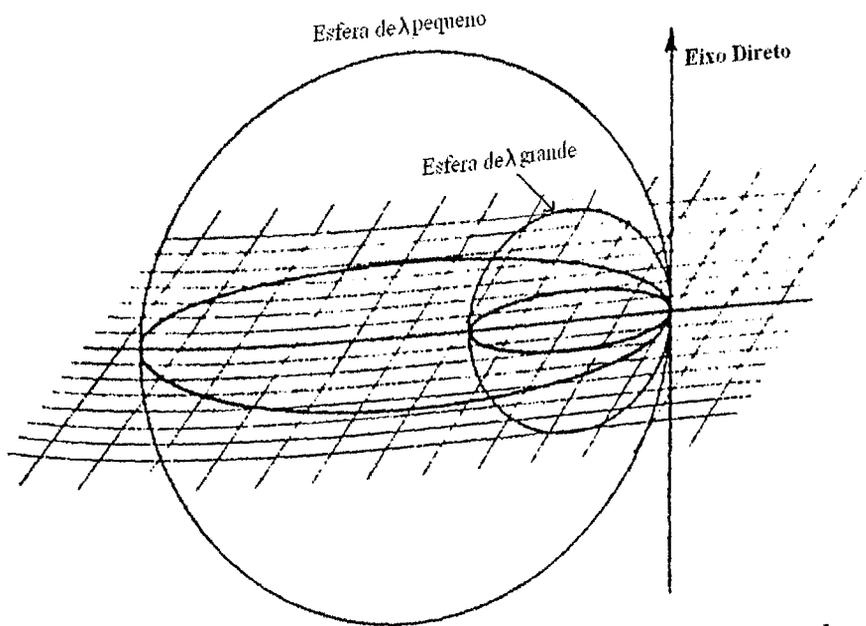


Figura A.8 – Esfera de reflexão para dois comprimentos de onda.

Assim, todo ponto do espaço recíproco na esfera de reflexão de raio $2/\lambda$, a esfera limite (Figura A.9a), é uma reflexão em potencial e, o número total de reflexões possíveis para qualquer substância é limitado ao número de pontos do espaço recíproco nesta esfera. Com o aumento da esfera, crescerá também o número de reflexões observadas.

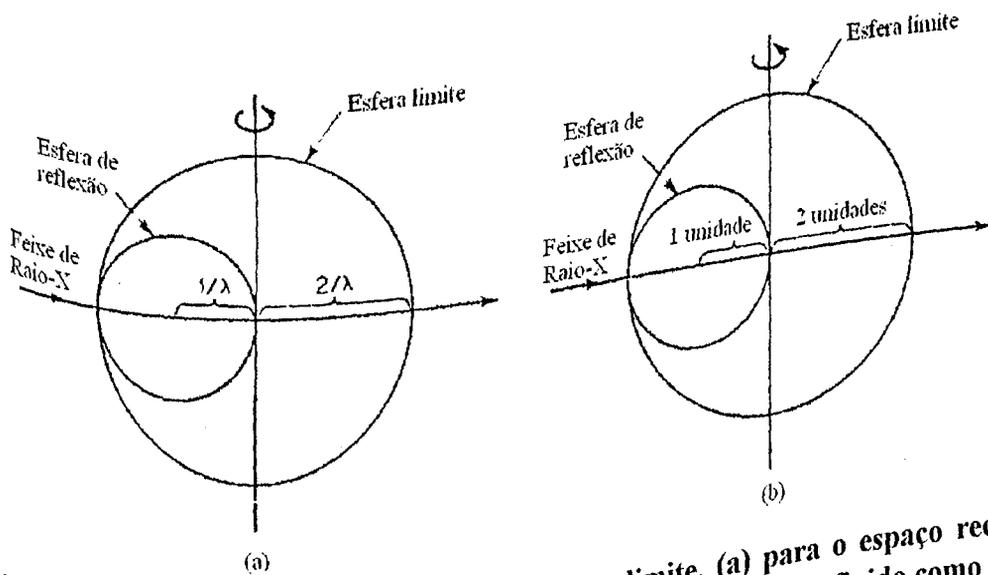


Figura A.9 – A esfera de reflexão e a esfera limite. (a) para o espaço recíproco definido como $1/d$. (b) para o espaço recíproco definido como λ/d .

O número total de reflexões possíveis, N , é aproximadamente:

$$N = \frac{(3/4)\pi(2/\lambda)^3}{\text{Volume da cela recíproca}} \quad (\text{A.13})$$

$$N = \frac{33,6}{\text{Volume da cela recíproca} \cdot \lambda^3} \quad (\text{A.14})$$

$$N = \frac{33,6 \cdot \text{volume da cela direta}}{\lambda^3} \quad (\text{A.15})$$

Outra quantidade freqüentemente usada para descrever distâncias de pontos do espaço recíproco à origem é:

$$|s| = \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (\text{A.16})$$

que é a magnitude do vetor de espalhamento s normal ao plano de reflexão.

Desde que o máximo valor possível para $\text{sen}\theta$ é 1, a equação (A.16) pode ser usada para definir limites dessas quantidades para cada radiação. Exemplos são dados na Tabela A.4.

Tabela A.4 – Valores limite de medida do espaço recíproco

	CuK α	MoK α
λ	1,542 Å	0,7107 Å
$\left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)_{\text{max}}$	0,648 Å $^{-1}$	1,407 Å $^{-1}$
$ S = \left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)_{\text{max}}$	1,296 Å $^{-1}$	2,814 Å $^{-1}$
$(d_{hkl})_{\text{min}} = \frac{\lambda}{2}$	0,771 Å	0,3554 Å

Uma alternativa inteiramente equivalente define o retículo recíproco dimensionado em unidades de λ/d_{hkl} . A esfera de reflexão então tem raio de 1 unidade do retículo recíproco e uma esfera limite de duas unidades (Figura A.9b). Nestas

condições, a mudança no λ afeta na diminuição (curto λ) ou expansão (longo λ) do retículo recíproco, enquanto a esfera de reflexão permanece com o mesmo tamanho (Figura A.10).

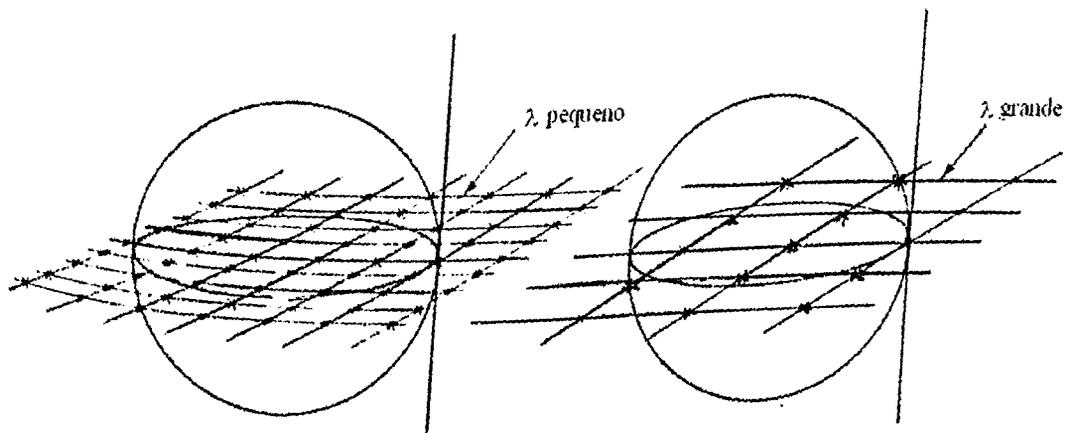


Figura A.10 – Esferas de reflexão e retículos recíprocos para dois comprimentos de onda.

Apêndice B

A transformada de Fourier (Woolfson, 1997)

Uma série de Fourier é uma soma infinita de senos e cossenos, utilizada para representar uma função periódica no intervalo de $-\infty$ a $+\infty$. Assim, uma função periódica pode ser representada por uma série de Fourier tridimensional, como:

$$f(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} A_{hkl} \cos \left[2\pi \left(h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right) \right] + \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} B_{hkl} \sin \left[2\pi \left(h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right) \right] \quad (\text{B.1})$$

Realizando cálculos matemáticos inerentes às funções seno e cosseno, pode-se encontrar os seguintes valores de A_{hkl} e B_{hkl} :

$$A_{hkl} = \frac{1}{abc} \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-c/2}^{c/2} f(x, y, z) \cos \left[2\pi \left(h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right) \right] dXdYdZ \quad (\text{B.2})$$

e

$$B_{hkl} = \frac{1}{abc} \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-c/2}^{c/2} f(x, y, z) \sin \left[2\pi \left(h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right) \right] dXdYdZ \quad (\text{B.3})$$

sendo $A_{hkl} = A_{-h-k-l}$, $B_{hkl} = -B_{-h-k-l}$ e $B_0 = 0$.

Uma função complexa (C_{hkl}) pode ser escrita como: $C_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl}$, então:

$$f(x, y, z) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} C_{hkl} \exp \left[-2\pi i \left(h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right) \right] \quad (\text{B.4})$$

Dessa forma, realizando-se a Transformada de Fourier da função $f(x, y, z)$, obtém-se:

$$C_{hkl} = \frac{1}{abc} \int_{-a/2}^{a/2} \int_{-b/2}^{b/2} \int_{-c/2}^{c/2} f(x, y, z) \exp \left[2\pi i \left(h \frac{X}{a} + k \frac{Y}{b} + l \frac{Z}{c} \right) \right] dXdYdZ \quad (\text{B.5})$$

sendo $f(x, y, z)$ também a transformada de Fourier da função C_{hkl} .

Considerando $f(\mathbf{r}) = f(x,y,z)$ e $F(\mathbf{s}) = V C_{hkl}$, as equações (B.4) e (B.5) podem ser escritas em função dos vetores \mathbf{r} e \mathbf{s} , os quais definem o espaço direto e recíproco, respectivamente, da seguinte forma:

$$\mathbf{r} = x \mathbf{a} + y \mathbf{b} + z \mathbf{c} \quad (\text{B.6})$$

$$\mathbf{e} \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{s} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$$

Então, as equações (B.4) e (B.5) podem se escritas da seguinte forma:

$$f(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{s}} F(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}^* \quad (\text{B.8})$$

e

$$F(\mathbf{s}) = \int_{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (\text{B.9})$$

Matematicamente, a transformada de Fourier de uma função periódica não existe, uma vez que não satisfaz a condição de integrabilidade absoluta no intervalo $(-\infty$ a $+\infty)$ (condição suficiente, mas não necessária). Porém, a transformada existe no limite, ou seja a transformada de Fourier de uma função periódica é a soma das transformadas da Fourier das suas componentes individuais, obtidas pela sua série de Fourier. Dessa forma, deve-se utilizar uma função pontual, definida em pequeno intervalo perto da origem (Figura B.1), e que define uma periodicidade quando deslocada da origem por um parâmetro \mathbf{a} , \mathbf{b} ou \mathbf{c} . Esta função é definida como função de Dirac (δ) ou função delta, cujas propriedades são:

$$\delta(x) = 0, \text{ para } x \neq 0$$

$$\delta(0) = \infty$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

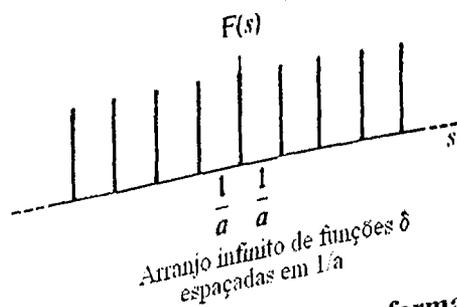
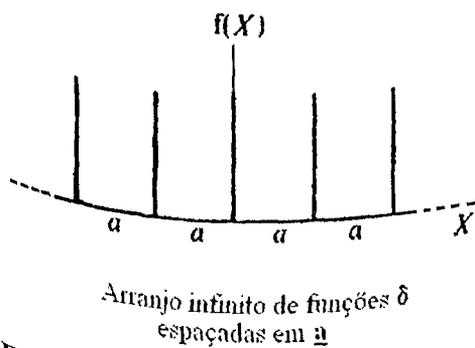
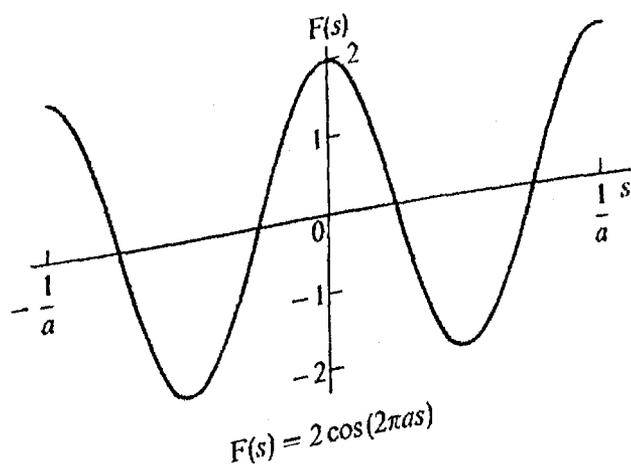
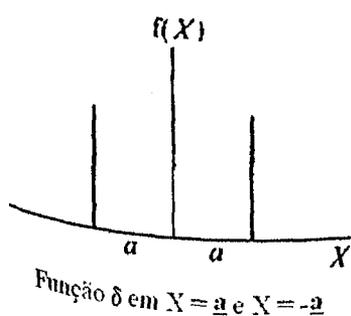
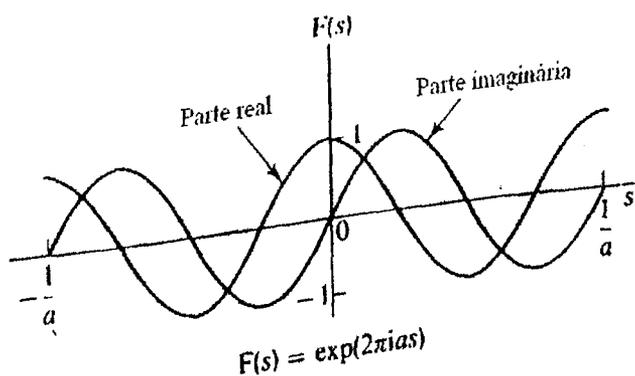
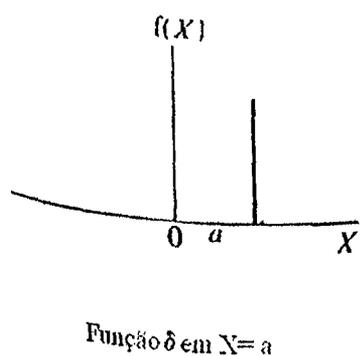
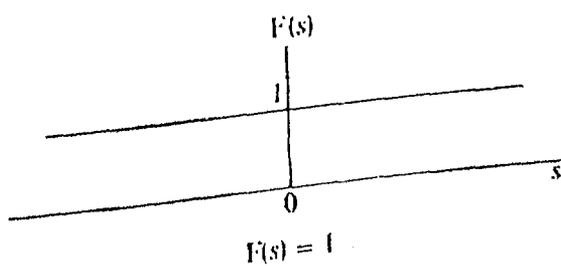
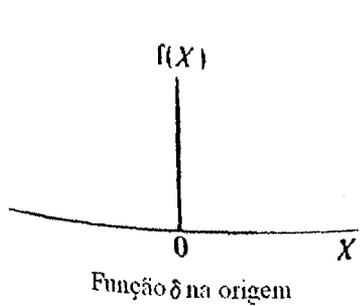


Figura B.1 – Várias funções compostas envolvendo funções δ e suas transformadas de Fourier.

Um conjunto de funções δ é utilizado para descrever os átomos de um retículo tridimensional definido por vetores \mathbf{a} , \mathbf{b} e \mathbf{c} . Dessa forma, considerando a função delta (δ), as equações (B.8) e (B.9) ficam da seguinte forma:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta[\mathbf{r} - (n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c})] \quad (\text{B.10})$$

sendo esta função definida no espaço direto.

A transformada de Fourier de (B.10) é

$$F(\mathbf{s}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} \delta[\mathbf{s} - (n_1\mathbf{a}^* + n_2\mathbf{b}^* + n_3\mathbf{c}^*)] \quad (\text{B.11})$$

sendo esta função definida no espaço recíproco.

Para uma distribuição contínua de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, expressa em elétrons por unidade de volume, pode-se imaginar o espaço dividido em um grande número de pequenos volumes $d\mathbf{v}$, de carga efetiva $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{v}$ elétrons. A amplitude do espalhamento total pela distribuição de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, pode ser expressa como

$$F(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \quad (\text{B.12})$$

sendo a integração sobre todo o volume do espaço no qual $\rho(\mathbf{r})$ é diferente de zero. A equação (B.12) é comparável com a equação (B.9), logo $F(\mathbf{s})$ é a transformada de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$. De acordo com a equação (B.8) a operação inversa também é válida, então:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_* F(\mathbf{s}) \exp(-2\pi i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v}^* \quad (\text{B.13})$$

onde a integração é feita sobre todo volume do espaço recíproco, onde \mathbf{s} é definido.

Apêndice C

Convolução (Woolfson, 1997)

A convolução, na cristalografia, é utilizada para descrever como uma função se repete infinitamente ao longo de uma dada direção.

A convolução de duas funções unidimensionais $f(X)$ e $g(X)$ é definida como:

$$C(X) = \int_{-\infty}^{\infty} f(u) \cdot g(x - u) du$$

Substituindo $u = X - v$ e então $v = u$, pode-se achar:

$$C(X) = \int_{-\infty}^{\infty} g(u) \cdot f(x - u) du$$

A operação de convolução é representada pelo símbolo $*$ e pode ser escrita:

$$C(X) = f(X) * g(X) = g(X) * f(X)$$

Considerando que a função $g(X)$ é uma função pontual, ou seja, de pouca extensão em X , então em sua situação limite $g(X) = \delta(X)$ e logo $C(X)$ tende a $f(X)$:

$$C(X) = \int_{-\infty}^{\infty} g(u) \cdot f(X - u) du = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(u) \cdot f(X - u) du = f(X)$$

Estendendo a aplicação da equação acima para uma função delta deslocada da origem pelo parâmetro a , $\delta(X - a)$, obtêm-se:

$$C(X) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(u - a) \cdot f(X - u) du = f(X - a)$$

Este resultado é ilustrado na Figura C.1.

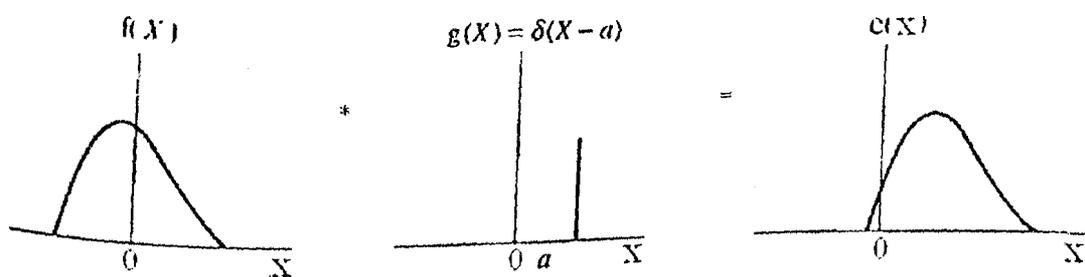


Figura C.1 – Convolução de $f(X)$ com a função δ fora da origem.

Este processo pode ser estendido levando-se em consideração a convolução de $f(X)$ segundo um arranjo linear infinito de funções delta (δ), dado por:

$$g(X) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(X - na).$$

cuja convolução é dado por:

$$C(X) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} f(X - na)$$

sendo $C(X)$ uma função periódica de espaçamento a . Este processo de convolução pode ser ilustrado pela Figura C.2.

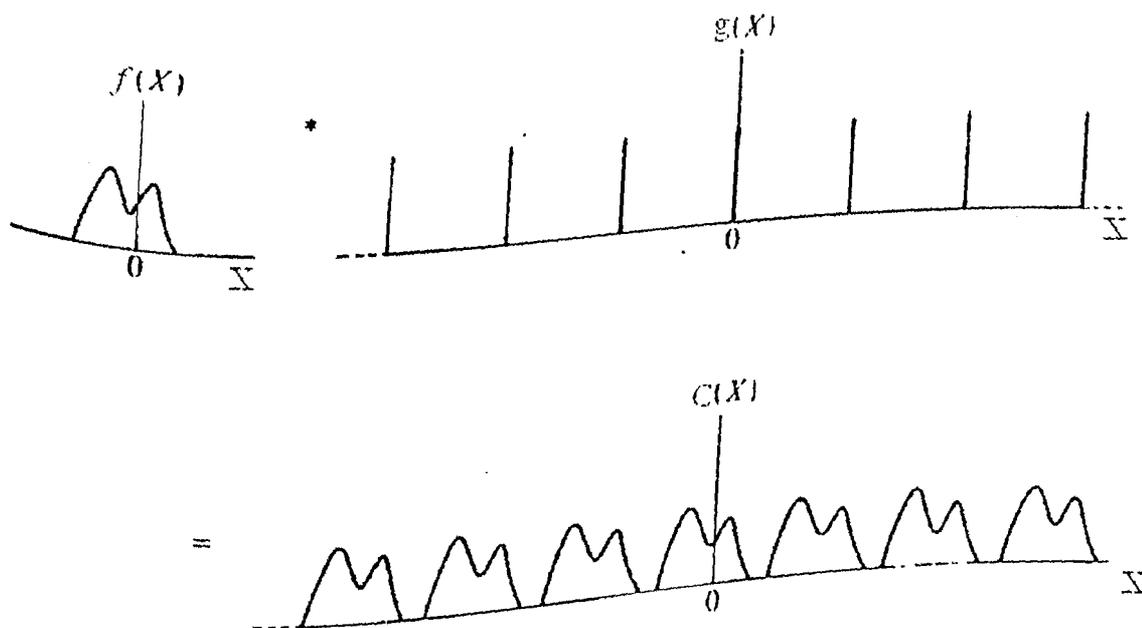


Figura C.2 – Convolução de $f(X)$ com um arranjo de funções delta (δ).

Dessa forma, pode ser visto que qualquer padrão periódico de espaçamento a pode ser considerado como a convolução de uma unidade do padrão ($f(X)$) com uma função δ nos nós de um retículo de espaçamento a . Estendendo para três dimensões, uma função periódica tridimensional pode ser considerada como a convolução de uma unidade padrão, contido dentro de um paralelepípedo definido pelos vetores a , b e c , com um conjunto de funções δ nos nós de um retículo tridimensional definido pelos vetores a , b e c . Assim, em particular, a densidade eletrônica de um cristal pode ser considerada como a convolução da densidade eletrônica de uma cela unitária com um retículo espacial direto tridimensional, de espaçamento a , b e c .

Apêndice D

Tabelas Adicionais das Estruturas Resolvidas

D.1 - Composto NIDBU

Tabela D.1 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os átomos do ânion complexo NIDBU

Átomo	X	y	z	U(eq)*
Ni	0	0	0	36(1)
S(1)	-1065(1)	-303(1)	1058(1)	40(1)
S(2)	503(1)	2069(1)	1079(1)	44(1)
S(3)	-1544(1)	1549(1)	3099(1)	39(1)
N(1)	-632(4)	2188(4)	2536(3)	38(1)
O(1)	-953(3)	482(3)	3478(3)	46(1)
O(2)	-1766(3)	2691(3)	3826(2)	45(1)
Cl(1)	-3480(1)	2980(1)	1482(1)	46(1)
Cl(2)	-5667(1)	-2773(1)	1601(1)	56(1)
C(1)	-454(4)	1428(5)	1726(4)	36(1)
C(2)	-3223(5)	766(5)	2212(4)	39(1)
C(3)	-4069(5)	1404(5)	1583(4)	39(1)
C(4)	-5395(5)	793(5)	996(4)	42(1)
C(5)	-5906(5)	-489(5)	1007(4)	42(1)
C(6)	-5049(5)	-1124(5)	1616(4)	43(1)

$$* U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.2 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto NIDBU

Átomo	X	y	Z	U(eq)*
N(2)	626(4)	6573(4)	3125(3)	35(1)
C(7)	-3723(5)	-524(5)	2213(4)	40(1)
C(8)	-250(5)	5700(5)	2073(3)	38(1)
C(9)	-1466(5)	6302(5)	1546(4)	43(1)
C(10)	-1944(5)	5611(6)	422(4)	51(1)
C(11)	-3204(6)	6133(6)	-132(4)	55(1)
C(12)	-259(5)	7053(5)	3774(3)	37(1)
C(13)	-1186(5)	5914(5)	3880(4)	44(1)
C(14)	-1999(5)	6463(5)	4579(4)	45(1)
C(15)	-2967(6)	7421(6)	4229(5)	56(1)
C(16)	1405(5)	7815(5)	3020(4)	38(1)
C(17)	2402(5)	8781(5)	4002(4)	44(1)
C(18)	3435(5)	9703(5)	3776(4)	48(1)
C(19)	2758(6)	10527(5)	3091(4)	52(1)
C(20)	1614(5)	5714(5)	3599(4)	39(1)
C(21)	2729(5)	5343(5)	3129(4)	37(1)
C(22)	3583(5)	4424(5)	3634(4)	46(1)
C(23)	4628(5)	3915(6)	3129(4)	50(1)

$$* U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.3 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do ânion complexo NIDBU

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	37(1)	30(1)	41(1)	10(1)	12(1)	3(1)
S(1)	43(1)	31(1)	43(1)	9(1)	15(1)	1(1)
S(2)	50(1)	33(1)	51(1)	10(1)	23(1)	0(1)
S(3)	39(1)	39(1)	36(1)	12(1)	10(1)	4(1)
N(1)	40(2)	33(2)	38(2)	10(2)	12(2)	3(2)
O(1)	45(2)	42(2)	48(2)	21(2)	5(2)	5(2)
O(2)	49(2)	45(2)	48(2)	9(2)	14(2)	4(2)
Cl(1)	46(1)	42(1)	52(1)	20(1)	12(1)	6(1)
Cl(2)	59(1)	42(1)	58(1)	13(1)	14(1)	-9(1)
C(1)	32(2)	31(2)	40(3)	12(2)	5(2)	2(2)
C(2)	40(2)	42(3)	36(2)	12(2)	13(2)	6(2)
C(3)	43(3)	40(3)	40(3)	16(2)	16(2)	10(2)
C(4)	38(2)	46(3)	38(3)	11(2)	10(2)	8(2)
C(5)	35(2)	48(3)	38(3)	7(2)	11(2)	2(2)
C(6)	47(3)	36(3)	46(3)	9(2)	19(2)	-1(2)

Tabela D.4 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio do composto NIDBU

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(2)	40(2)	30(2)	35(2)	12(2)	12(2)	2(2)
C(7)	39(3)	39(3)	40(3)	10(2)	14(2)	3(2)
C(8)	41(2)	34(3)	34(2)	8(2)	8(2)	3(2)
C(9)	47(3)	36(3)	43(3)	14(2)	8(2)	10(2)
C(10)	51(3)	58(4)	44(3)	21(3)	8(2)	11(3)
C(11)	57(3)	41(3)	53(3)	14(3)	-3(3)	2(2)
C(12)	46(3)	33(3)	35(3)	11(2)	16(2)	9(2)
C(13)	47(3)	39(3)	49(3)	17(2)	18(2)	5(2)
C(14)	44(3)	51(3)	36(3)	9(2)	13(2)	4(2)
C(15)	54(3)	54(4)	63(4)	16(3)	22(3)	15(3)
C(16)	40(2)	30(2)	43(3)	12(2)	13(2)	2(2)
C(17)	50(3)	35(3)	41(3)	7(2)	11(2)	1(2)
C(18)	43(3)	39(3)	57(3)	10(3)	13(2)	0(2)
C(19)	52(3)	42(3)	64(4)	21(3)	19(3)	4(2)
C(20)	43(3)	35(3)	40(3)	15(2)	10(2)	11(2)
C(21)	39(2)	29(2)	38(3)	6(2)	9(2)	1(2)
C(22)	50(3)	48(3)	41(3)	15(2)	13(2)	14(2)
C(23)	41(3)	47(3)	65(4)	18(3)	20(3)	10(2)

D.2 - Composto NIBBU

Tabela D.5 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIBBU

Átomo	X	y	z	U(eq)*
Ni	2489(1)	-75(1)	38(1)	19(1)
S(1)	2509(1)	-1399(1)	-555(1)	21(1)
S(2)	1343(1)	-15(1)	-369(1)	24(1)
S(3)	1467(1)	-2211(1)	-1666(1)	21(1)
S(4)	2476(1)	1268(1)	621(1)	22(1)
S(5)	3633(1)	-140(1)	449(1)	24(1)
S(6)	3540(1)	2131(1)	1715(1)	22(1)
O(1)	2132(1)	-1845(1)	-1896(1)	25(1)
O(2)	829(1)	-2428(2)	-2058(1)	26(1)
O(3)	2883(1)	1782(2)	1966(1)	28(1)
O(4)	4182(1)	2375(2)	2094(1)	29(1)
N(1)	1170(1)	-1384(2)	-1218(1)	23(1)
N(2)	3822(1)	1274(2)	1276(1)	21(1)
I(2)	2723(1)	6615(1)	360(1)	27(1)
I(1)	2138(1)	-6836(1)	-421(1)	27(1)
C(1)	1610(1)	-1031(2)	-793(1)	21(1)
C(2)	1672(1)	-3427(2)	-1316(1)	19(1)
C(3)	2344(2)	-3930(2)	-1372(1)	26(1)
C(4)	2473(2)	-4923(2)	-1129(1)	28(1)
C(5)	1938(1)	-5383(2)	-832(1)	23(1)
C(6)	1266(1)	-4872(2)	-775(1)	25(1)
C(7)	1137(1)	-3893(2)	-1024(1)	25(1)
C(8)	3373(1)	902(2)	863(1)	21(1)
C(9)	3307(1)	3312(2)	1338(1)	21(1)
C(10)	2806(1)	4005(2)	1551(1)	26(1)
C(11)	2650(2)	4963(2)	1282(1)	26(1)
C(12)	2992(1)	5212(2)	806(1)	23(1)
C(13)	3490(1)	4521(2)	593(1)	25(1)
C(14)	3653(1)	3574(2)	864(1)	24(1)

$$* U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.6 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^3$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto NIBBU

Átomo	X	y	z	U(eq)*
N(3)	4009(1)	-9482(2)	-1523(1)	20(1)
N(4)	942(1)	9531(2)	1642(1)	20(1)
C(15)	4339(1)	-10307(2)	-1114(1)	22(1)
C(16)	4191(1)	-11462(2)	-1262(1)	22(1)
C(17)	4446(2)	-12117(2)	-748(1)	24(1)
C(18)	4376(2)	-13302(2)	-853(1)	32(1)
C(19)	4177(1)	-9728(2)	-2119(1)	23(1)
C(20)	4993(1)	-9734(2)	-2228(1)	25(1)
C(21)	5073(2)	-10185(2)	-2810(1)	30(1)
C(22)	5874(2)	-10136(2)	-2968(1)	32(1)
C(23)	3164(1)	-9461(2)	-1512(1)	22(1)
C(24)	2785(1)	-8484(2)	-1771(1)	24(1)
C(25)	1947(1)	-8625(2)	-1834(1)	27(1)
C(26)	1553(2)	-7646(2)	-1834(1)	27(1)
C(27)	4351(2)	-8425(2)	-2085(1)	30(1)
C(28)	4218(2)	-8101(2)	-1348(1)	24(1)
C(29)	4345(2)	-6922(2)	-748(1)	26(1)
C(30)	5115(2)	-6554(3)	-658(1)	28(1)
C(31)	787(1)	9850(2)	-776(1)	38(1)
C(32)	-35(1)	9961(2)	2232(1)	22(1)
C(33)	-129(2)	10468(2)	2322(1)	23(1)
C(34)	-941(1)	10487(2)	2888(1)	28(1)
C(35)	652(1)	10358(2)	3020(1)	28(1)
C(36)	851(1)	11499(2)	1213(1)	21(1)
C(37)	660(1)	12177(2)	1352(1)	23(1)
C(38)	883(2)	13326(2)	837(1)	24(1)
C(39)	547(1)	8495(2)	947(1)	35(1)
C(40)	765(2)	7965(2)	1497(1)	22(1)
C(41)	181(2)	7154(2)	1497(1)	22(1)
C(42)	482(2)	6422(2)	965(1)	25(1)
C(43)	1777(1)	9428(2)	758(1)	26(1)
C(44)	2160(1)	8562(2)	758(1)	26(1)
C(45)	2962(2)	8465(2)	325(1)	31(1)
C(46)	3374(2)	7554(2)	325(1)	31(1)

$$*U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.7 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do ânion complexo NIBBU

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	18(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
S(1)	20(1)	21(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	3(1)
S(2)	20(1)	26(1)	26(1)	-5(1)	0(1)	4(1)
S(3)	23(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
S(4)	19(1)	22(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
S(5)	20(1)	25(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	4(1)
S(6)	24(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
O(1)	28(1)	24(1)	24(1)	0(1)	6(1)	0(1)
O(2)	27(1)	28(1)	23(1)	-2(1)	-7(1)	1(1)
O(3)	31(1)	27(1)	26(1)	1(1)	9(1)	0(1)
O(4)	31(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	-9(1)	1(1)
N(1)	20(1)	23(1)	24(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
N(2)	20(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	0(1)	0(1)
I(2)	24(1)	23(1)	33(1)	3(1)	2(1)	3(1)
I(1)	26(1)	24(1)	31(1)	5(1)	4(1)	2(1)
C(1)	21(1)	21(1)	21(1)	4(1)	2(1)	1(1)
C(2)	20(1)	17(1)	19(1)	-4(1)	-4(1)	-1(1)
C(3)	24(1)	27(2)	29(2)	4(1)	6(1)	1(1)
C(4)	21(1)	30(2)	34(2)	6(1)	8(1)	7(1)
C(5)	24(1)	24(2)	21(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(6)	22(1)	27(2)	27(2)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(7)	21(1)	25(2)	28(2)	-2(1)	5(1)	7(1)
C(8)	23(1)	20(1)	20(1)	6(1)	3(1)	-1(1)
C(9)	17(1)	20(1)	27(2)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(10)	25(1)	28(2)	26(2)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(11)	24(1)	22(2)	30(2)	-2(1)	5(1)	3(1)
C(12)	21(1)	21(1)	27(2)	2(1)	-2(1)	-1(1)
C(13)	26(1)	26(2)	25(2)	1(1)	7(1)	-1(1)
C(14)	22(1)	23(2)	27(2)	-1(1)	4(1)	2(1)

Tabela D.8 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos dos cátions tetrabutylamônio do composto NIBBU

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(3)	19(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
N(4)	21(1)	18(1)	20(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(15)	21(1)	24(2)	20(1)	3(1)	0(1)	3(1)
C(16)	22(1)	24(2)	21(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(17)	23(1)	23(2)	26(2)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(18)	32(2)	26(2)	36(2)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(19)	25(1)	25(2)	18(1)	2(1)	0(1)	4(1)
C(20)	24(1)	31(2)	20(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(21)	29(2)	35(2)	26(2)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(22)	33(2)	39(2)	25(2)	1(1)	8(1)	2(1)
C(23)	19(1)	24(2)	23(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(24)	20(1)	25(2)	27(2)	2(1)	1(1)	1(1)
C(25)	23(1)	26(2)	32(2)	0(1)	-1(1)	0(1)
C(26)	23(1)	30(2)	37(2)	4(1)	-2(1)	6(1)
C(27)	23(1)	25(2)	24(2)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(28)	25(1)	27(2)	26(2)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(29)	30(2)	24(2)	30(2)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(30)	37(2)	38(2)	39(2)	-2(2)	1(1)	-7(1)
C(31)	22(1)	25(2)	19(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(32)	22(1)	24(2)	22(2)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(33)	26(1)	34(2)	24(2)	1(1)	3(1)	-4(1)
C(34)	27(1)	33(2)	24(2)	0(1)	6(1)	0(1)
C(35)	22(1)	20(1)	21(1)	4(1)	1(1)	1(1)
C(36)	21(1)	21(1)	26(2)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(37)	22(1)	21(1)	31(2)	2(1)	3(1)	2(1)
C(38)	30(2)	25(2)	49(2)	5(1)	-2(1)	-1(1)
C(39)	20(1)	20(1)	25(2)	0(1)	2(1)	-2(1)
C(40)	24(1)	23(2)	29(2)	0(1)	5(1)	0(1)
C(41)	25(1)	25(2)	27(2)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(42)	31(2)	33(2)	31(2)	-8(1)	4(1)	-5(1)
C(43)	17(1)	24(2)	26(2)	1(1)	2(1)	-4(1)
C(44)	22(1)	27(2)	30(2)	7(1)	-1(1)	2(1)
C(45)	23(1)	29(2)	31(2)	3(1)	3(1)	1(1)
C(46)	26(2)	28(2)	43(2)	4(1)	0(1)	6(1)

D.3 - Composto NIJBU

Tabela D.9 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIJBU

Átomo	x	y	z	U(eq)*
Ni	0	0	0	23(1)
S(1)	754(1)	442(1)	-1476(1)	29(1)
S(2)	-1681(1)	694(1)	-245(1)	30(1)
C(1)	-784(2)	892(1)	-1411(1)	23(1)
N(1)	-1322(2)	1307(1)	-2065(1)	26(1)
S(3)	-526(1)	1553(1)	-3127(1)	27(1)
O(1)	856(1)	1838(1)	-2835(1)	39(1)
O(2)	-1617(1)	1916(1)	-3706(1)	36(1)
C(2)	-139(2)	948(1)	-4003(2)	38(1)
C(3)	-1466(3)	560(1)	-4287(2)	54(1)

$$*U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.10 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutylamônio do composto NIJBU

Átomo	x	y	z	U(eq)*
N(2)	-402(1)	2975(1)	3895(1)	23(1)
C(4)	824(2)	2712(1)	4634(1)	26(1)
C(5)	2091(2)	2428(1)	4055(1)	27(1)
C(6)	3369(2)	2320(1)	4876(2)	40(1)
C(7)	4646(2)	1995(1)	4389(2)	47(1)
C(8)	-1721(2)	3113(1)	4578(1)	25(1)
C(9)	-1486(2)	3589(1)	5450(2)	34(1)
C(10)	-2801(2)	3603(1)	6174(2)	41(1)
C(11)	-2678(3)	4090(1)	7036(2)	56(1)
C(12)	195(2)	3535(1)	3388(2)	28(1)
C(13)	-799(2)	3837(1)	2526(2)	28(1)
C(14)	-154(2)	4440(1)	2253(2)	47(1)
C(15)	-869(3)	4705(1)	1230(2)	58(1)
C(16)	-895(2)	2549(1)	2990(1)	25(1)
C(17)	-1370(2)	1936(1)	3351(1)	28(1)
C(18)	-2086(2)	1608(1)	2372(2)	38(1)
C(19)	-2588(3)	987(1)	2659(2)	45(1)

$$*U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.11 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do ânion complexo NIJBU

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	22(1)	25(1)	23(1)	6(1)	2(1)	4(1)
O(1)	29(1)	44(1)	43(1)	9(1)	1(1)	-8(1)
O(2)	34(1)	40(1)	35(1)	16(1)	0(1)	8(1)
S(1)	25(1)	32(1)	29(1)	10(1)	7(1)	9(1)
S(2)	29(1)	35(1)	26(1)	10(1)	8(1)	11(1)
S(3)	24(1)	30(1)	26(1)	8(1)	2(1)	2(1)
N(1)	23(1)	28(1)	26(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(1)	22(1)	24(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	41(1)	46(1)	25(1)	3(1)	5(1)	9(1)
C(3)	56(1)	59(2)	47(1)	-18(1)	-2(1)	-2(1)

Tabela D.12 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutylamônio do composto NIJBU

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(2)	19(1)	26(1)	24(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	22(1)	33(1)	24(1)	3(1)	-4(1)	2(1)
C(5)	24(1)	30(1)	26(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(6)	26(1)	56(1)	36(1)	-1(1)	-4(1)	9(1)
C(7)	30(1)	62(2)	49(1)	2(1)	-1(1)	12(1)
C(8)	21(1)	31(1)	25(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(9)	33(1)	36(1)	34(1)	-5(1)	0(1)	3(1)
C(10)	46(1)	44(1)	34(1)	1(1)	7(1)	10(1)
C(11)	75(2)	55(1)	40(1)	-7(1)	11(1)	22(1)
C(12)	22(1)	28(1)	34(1)	5(1)	2(1)	-4(1)
C(13)	29(1)	26(1)	31(1)	5(1)	2(1)	0(1)
C(14)	38(1)	37(1)	67(2)	19(1)	7(1)	-2(1)
C(15)	81(2)	39(1)	54(1)	17(1)	15(1)	8(1)
C(16)	24(1)	30(1)	21(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(17)	29(1)	29(1)	26(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
C(18)	51(1)	33(1)	29(1)	-3(1)	2(1)	-9(1)

D.4 - Composto PTB

Tabela D.13 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto PTB

Átomo	X	y	z	U(eq)*
Pt	0	5000	5000	20(1)
S(1)	1343(1)	3261(1)	4012(1)	21(1)
S(2)	-1742(1)	4700(1)	4182(1)	22(1)
S(3)	771(1)	1842(1)	2204(1)	20(1)
O(1)	1771(2)	2474(2)	1716(1)	29(1)
O(2)	50(2)	1399(2)	1555(1)	28(1)
N(1)	-548(2)	2824(2)	2916(1)	22(1)
C(1)	-293(2)	3440(2)	3570(2)	19(1)
C(2)	1801(2)	351(2)	2981(2)	19(1)
C(3)	1065(2)	-228(2)	3743(2)	22(1)
C(4)	1871(3)	-1446(2)	4297(2)	28(1)
C(5)	3380(3)	-2077(2)	4085(2)	32(1)
C(6)	4096(3)	-1499(3)	3320(2)	34(1)

$$*U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.14 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto PTB

Átomo	X	y	z	U(eq)*
N(2)	671(2)	7046(2)	1713(1)	13(1)
C(7)	3313(3)	-273(2)	2766(2)	29(1)
C(8)	-44(2)	6038(2)	1662(1)	15(1)
C(9)	-1417(2)	6595(2)	1086(2)	17(1)
C(10)	-1957(2)	5452(2)	1053(2)	21(1)
C(11)	-3400(2)	5981(2)	559(2)	25(1)
C(12)	1816(2)	6421(2)	2482(1)	15(1)
C(13)	3147(2)	5156(2)	2213(2)	18(1)
C(14)	4215(2)	4689(2)	3036(2)	23(1)
C(15)	4215(2)	4689(2)	2866(2)	32(1)
C(16)	5501(3)	3346(2)	680(1)	15(1)
C(17)	1375(2)	7336(2)	627(2)	19(1)
C(18)	2220(2)	8266(2)	-386(2)	22(1)
C(19)	3092(2)	8293(2)	-458(2)	32(1)
C(20)	3905(3)	9253(3)	2032(1)	15(1)
C(21)	-461(2)	8389(2)	3036(1)	18(1)
C(22)	-1335(2)	8292(2)	3165(2)	21(1)
C(23)	-2574(2)	9689(2)	4202(2)	26(1)

$$*U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.15 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos do ânion complexo PTB

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt	32(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	-10(1)
S(1)	28(1)	18(1)	18(1)	-5(1)	-2(1)	-8(1)
S(2)	27(1)	20(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	-9(1)
S(3)	32(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)	-12(1)
O(1)	47(1)	23(1)	20(1)	-3(1)	8(1)	-21(1)
O(2)	44(1)	20(1)	22(1)	-4(1)	-13(1)	-11(1)
N(1)	26(1)	15(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
C(1)	26(1)	15(1)	17(1)	2(1)	0(1)	-10(1)
C(2)	27(1)	18(1)	17(1)	-4(1)	-2(1)	-12(1)
C(3)	29(1)	21(1)	17(1)	-3(1)	0(1)	-12(1)
C(4)	47(1)	21(1)	18(1)	0(1)	-3(1)	-15(1)
C(5)	47(1)	20(1)	29(1)	-5(1)	-18(1)	-6(1)
C(6)	25(1)	34(1)	42(1)	-12(1)	-10(1)	-5(1)

Tabela D.16 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio do composto PTB

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(2)	15(1)	10(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)
C(7)	27(1)	34(1)	30(1)	-5(1)	-1(1)	-16(1)
C(8)	17(1)	12(1)	17(1)	-2(1)	-2(1)	-7(1)
C(9)	17(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	-4(1)	-7(1)
C(10)	19(1)	16(1)	30(1)	-3(1)	-6(1)	-9(1)
C(11)	19(1)	25(1)	32(1)	-5(1)	-5(1)	-9(1)
C(12)	16(1)	15(1)	14(1)	-2(1)	-3(1)	-5(1)
C(13)	17(1)	16(1)	18(1)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
C(14)	17(1)	16(1)	18(1)	-6(1)	-7(1)	-2(1)
C(15)	20(1)	22(1)	23(1)	-6(1)	-11(1)	3(1)
C(16)	26(1)	27(1)	34(1)	-6(1)	-6(1)	-7(1)
C(17)	18(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	1(1)	-7(1)
C(18)	18(1)	15(1)	13(1)	-3(1)	2(1)	-12(1)
C(19)	23(1)	18(1)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-15(1)
C(20)	23(1)	18(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	-25(1)
C(21)	22(1)	29(1)	17(1)	2(1)	-7(1)	-4(1)
C(22)	22(1)	29(1)	17(1)	12(1)	1(1)	-4(1)
C(23)	33(1)	40(1)	30(1)	-3(1)	2(1)	-6(1)
C(24)	16(1)	12(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	-3(1)
C(25)	19(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-6(1)
C(26)	19(1)	19(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	-6(1)
C(27)	19(1)	19(1)	19(1)	-6(1)	5(1)	-6(1)
C(28)	26(1)	26(1)	21(1)	-6(1)	5(1)	-6(1)

D.5 - Composto PT2F1

Tabela D.17 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{Å} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{Å}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto PT2F1

Átomo	X	y	z	U(eq)*
			0	24(1)
Pt	5000	5000		25(1)
S(1)	4918(1)	6449(1)	-600(1)	29(1)
S(2)	2620(1)	4965(1)	-445(1)	23(1)
S(3)	2844(1)	7299(1)	-1685(1)	24(1)
N(1)	2259(3)	6432(2)	-1248(1)	29(1)
O(1)	4171(3)	6940(2)	-1935(1)	29(1)
O(2)	1572(3)	7552(2)	-2055(1)	32(1)
Br	4291(3)	11844(2)	-468(1)	24(1)
C(1)	3143(4)	6049(3)	-841(2)	20(2)
C(2)	3270(40)	8520(30)	-1303(16)	28(2)
C(3)	2214(10)	9059(7)	-1021(4)	26(2)
C(4)	2499(9)	10034(6)	-767(3)	26(2)
C(5)	3880(19)	10511(11)	-802(8)	31(4)
C(6)	4930(20)	10060(20)	-1101(7)	32(1)
Br'	4568(3)	11566(2)	-351(1)	23(2)
C(2')	3370(40)	8470(30)	-1332(14)	28(2)
C(3')	2760(10)	8631(7)	-805(4)	27(2)
C(4')	3128(9)	9565(6)	-519(4)	27(2)
C(5')	4050(20)	10303(11)	-780(8)	23(2)
C(7')	4249(11)	9182(7)	-1548(4)	27(4)
C(6')	4650(20)	10070(20)	-1276(6)	26(2)
C(10')	-1189(12)	11950(8)	-648(4)	42(2)
C(11')	371(11)	11632(8)	-784(4)	36(3)
C(19')	-1247(13)	18407(13)	-846(6)	

$$*U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.18 – Coordenadas atômicas fracionárias ($\text{\AA} \times 10^{-4}$) e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes* ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$), com os respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto PT2F1

Átomo	X	y	z	U(eq)*
N(2)	-1969(4)	14569(3)	-1567(2)	29(1)
C(7)	4655(10)	9028(7)	-1363(4)	20(2)
C(8)	-1234(5)	13513(3)	-1404(2)	38(1)
C(9)	-1607(5)	13075(4)	-851(3)	60(2)
C(10)	-494(12)	12195(8)	-748(4)	25(2)
C(11)	-1137(10)	11486(7)	-308(4)	33(2)
C(12)	-1616(5)	14867(3)	-2155(2)	33(1)
C(13)	32(4)	14918(4)	-2258(2)	35(1)
C(14)	250(5)	15410(4)	-2827(2)	42(1)
C(15)	1872(5)	15389(5)	-2972(2)	49(1)
C(16)	-1385(4)	15404(3)	-1149(2)	26(1)
C(17)	-1711(4)	16566(3)	-1290(2)	26(1)
C(18)	-1304(5)	17232(3)	-770(2)	33(1)
C(19)	-1918(12)	18443(12)	-890(6)	30(3)
C(20)	-3658(4)	14497(3)	-1548(2)	28(1)
C(21)	-4405(5)	13575(4)	-1865(3)	62(2)
C(22)	-6054(5)	13561(4)	-1814(2)	39(1)
C(23)	-6836(5)	12629(3)	-2116(2)	39(1)

$$* U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Tabela D.19 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos do ânion complexo PT2F1

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pt	19(1)	31(1)	23(1)	9(1)	-2(1)	-4(1)
S(1)	21(1)	30(1)	24(1)	9(1)	-2(1)	-5(1)
S(2)	20(1)	36(1)	30(1)	15(1)	-5(1)	-8(1)
S(3)	24(1)	25(1)	20(1)	5(1)	-2(1)	-2(1)
N(1)	21(2)	26(2)	25(2)	7(1)	-3(1)	-6(1)
O(1)	30(2)	29(2)	29(2)	1(1)	5(1)	1(1)
O(2)	34(2)	30(2)	23(1)	4(1)	-10(1)	-3(1)
Br	38(1)	27(1)	32(1)	-6(1)	6(1)	-6(1)
C(1)	21(2)	29(2)	20(2)	4(2)	1(2)	-1(2)
C(2)	11(4)	24(4)	26(4)	2(3)	4(3)	1(3)
C(3)	30(5)	26(5)	29(5)	2(4)	7(4)	-10(4)
C(4)	23(3)	26(4)	30(3)	-5(3)	10(3)	2(3)
C(5)	23(3)	26(4)	30(3)	-5(3)	10(3)	2(3)
C(6)	35(8)	27(6)	29(10)	-14(8)	5(7)	-26(6)
Br'	29(1)	26(1)	42(1)	-9(1)	2(1)	-5(1)
C(2')	28(5)	28(5)	13(4)	9(3)	-2(3)	3(4)
C(3')	34(5)	26(5)	26(5)	1(4)	13(4)	-8(4)
C(4')	24(4)	18(4)	38(4)	-6(3)	3(3)	2(3)
C(5')	24(4)	18(4)	38(4)	-6(3)	3(3)	2(3)
C(7')	28(5)	28(5)	13(4)	9(3)	-2(3)	3(4)
C(6')	26(8)	40(7)	17(8)	-7(8)	9(6)	-5(7)
C(10')	28(6)	25(5)	24(5)	7(4)	6(4)	-2(4)
C(11')	43(6)	34(5)	47(6)	2(4)	5(4)	14(5)
C(19')	31(7)	31(6)	45(6)	-5(4)	-3(7)	4(7)

Tabela D.20 – Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos U_{ij} ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para os átomos dos cátions tetrabutilamônio do composto PT2F1

Átomos	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(2)	21(2)	24(2)	42(2)	-9(2)	-2(2)	1(2)
C(7)	11(4)	24(4)	26(4)	2(3)	4(3)	1(3)
C(8)	28(2)	22(2)	61(3)	-15(2)	-13(2)	9(2)
C(9)	25(3)	31(3)	127(5)	33(3)	18(3)	3(2)
C(10)	23(5)	31(6)	22(5)	5(4)	3(4)	-3(5)
C(11)	37(5)	34(5)	27(5)	9(4)	-1(4)	-1(4)
C(12)	25(2)	33(2)	40(2)	-16(2)	-5(2)	5(2)
C(13)	22(2)	50(3)	33(2)	-21(2)	-3(2)	5(2)
C(14)	31(2)	59(3)	35(3)	-13(2)	-2(2)	9(2)
C(15)	35(3)	77(4)	35(3)	-14(3)	3(2)	12(3)
C(16)	21(2)	26(2)	31(2)	-10(2)	0(2)	-2(2)
C(17)	23(2)	25(2)	32(2)	-4(2)	7(2)	-4(2)
C(18)	37(2)	26(2)	37(2)	-10(2)	12(2)	-8(2)
C(19)	25(6)	22(5)	43(6)	-5(4)	3(6)	1(6)
C(20)	19(2)	21(2)	45(2)	-4(2)	-5(2)	0(2)
C(21)	25(2)	34(3)	123(5)	-33(3)	-18(3)	3(2)
C(22)	34(2)	50(3)	33(2)	-3(2)	-1(2)	-16(2)
C(23)	31(2)	31(2)	53(3)	3(2)	-8(2)	-8(2)

Apêndice E

Tabelas de distâncias e ângulos de ligação dos compostos estudados

E.1 - Composto NIDBU

Tabela E.1 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIDBU

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
Ni-S(1)	2,192(1)	C(2)-C(7)	1,382(6)
Ni-S(2)	2,203(1)	C(2)-C(3)	1,391(6)
C(1)-S(1)	1,751(5)	C(3)-C(4)	1,369(7)
C(1)-S(2)	1,740(4)	C(4)-C(5)	1,383(6)
C(1)-N(1)	1,300(6)	C(5)-C(6)	1,377(6)
S(3)-N(1)	1,612(4)	C(6)-C(7)	1,370(7)
S(3)-O(1)	1,440(3)	C(3)-Cl(1)	1,740(5)
S(3)-O(2)	1,439(4)	C(6)-Cl(2)	1,752(5)
S(3)-C(2)	1,791(5)		

Tabela E.2 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIDBU

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
S(1)-Ni-S(2)	79,09(4)	S(2)-C(1)-S(1)	106,6(3)
S(1)-Ni-S(2)'	100,91(4)	C(7)-C(2)-C(3)	119,0(4)
C(1)-S(1)-Ni	87,21(15)	C(7)-C(2)-S(3)	116,5(3)
C(1)-S(2)-Ni	87,13(17)	C(3)-C(2)-S(3)	124,4(4)
O(2)-S(3)-O(1)	116,5(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121,0(4)
O(2)-S(3)-N(1)	106,2(2)	C(4)-C(3)-Cl(1)	117,2(3)
O(1)-S(3)-N(1)	112,5(2)	C(2)-C(3)-Cl(1)	121,7(4)
O(1)-S(3)-C(2)	106,1(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120,1(4)
O(2)-S(3)-C(2)	106,2(2)	C(6)-C(5)-C(4)	118,4(4)
N(1)-S(3)-C(2)	109,1(2)	C(7)-C(6)-C(5)	122,3(4)
C(1)-N(1)-S(3)	120,4(3)	C(7)-C(6)-Cl(2)	119,0(4)
N(1)-C(1)-S(2)	122,4(4)	C(5)-C(6)-Cl(2)	118,7(4)
N(1)-C(1)-S(1)	131,0(3)	C(6)-C(7)-C(2)	119,2(4)

Código de simetria i = -x, -y, -z.

Tabela E.3 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o contra-íon tetrabutylamônio do composto NIDBU

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
		C(13)–C(14)	1,515(6)
N(2)–C(12)	1,505(5)	C(14)–C(15)	1,518(6)
N(2)–C(16)	1,516(5)	C(16)–C(17)	1,522(7)
N(2)–C(20)	1,517(5)	C(17)–C(18)	1,527(6)
N(2)–C(8)	1,518(6)	C(18)–C(19)	1,514(6)
C(8)–C(9)	1,518(6)	C(20)–C(21)	1,512(6)
C(9)–C(10)	1,510(7)	C(21)–C(22)	1,513(6)
C(10)–C(11)	1,518(7)	C(22)–C(23)	1,511(7)
C(12)–C(13)	1,516(6)		

Tabela E.4 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o cátion tetrabutylamônio do composto NIDBU

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
		N(2)–C(12)–C(13)	114,6(4)
C(12)–N(2)–C(16)	108,7(3)	C(14)–C(13)–C(12)	111,8(4)
C(12)–N(2)–C(20)	109,4(3)	C(13)–C(14)–C(15)	114,2(4)
C(16)–N(2)–C(20)	111,5(3)	N(2)–C(16)–C(17)	115,2(4)
C(12)–N(2)–C(8)	111,6(3)	C(16)–C(17)–C(18)	109,8(4)
C(16)–N(2)–C(8)	107,7(3)	C(19)–C(18)–C(17)	113,8(4)
C(20)–N(2)–C(8)	108,0(3)	C(21)–C(20)–N(2)	115,8(3)
N(2)–C(8)–C(9)	115,6(4)	C(20)–C(21)–C(22)	110,2(4)
C(10)–C(9)–C(8)	110,2(4)	C(23)–C(22)–C(21)	112,3(4)
C(9)–C(10)–C(11)	112,1(4)		

E.2 - Composto NIBBU

Tabela E.5 – Distâncias interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIBBU

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
Ni-S(1)	2,2002(7)	S(6)-N(2)	1,623(2)
Ni-S(4)	2,2009(7)	S(6)-C(9)	1,778(3)
Ni-S(5)	2,2133(7)	C(2)-C(7)	1,374(4)
Ni-S(2)	2,2141(7)	C(2)-C(3)	1,388(4)
N(1)-C(1)	1,315(3)	C(3)-C(4)	1,396(4)
N(2)-C(8)	1,313(3)	C(4)-C(5)	1,379(4)
S(1)-C(1)	1,738(3)	C(5)-C(6)	1,393(4)
S(2)-C(1)	1,734(3)	C(6)-C(7)	1,387(4)
S(3)-O(1)	1,440(2)	C(9)-C(14)	1,386(4)
S(3)-O(2)	1,448(2)	C(9)-C(10)	1,389(4)
S(3)-N(1)	1,625(2)	C(10)-C(11)	1,392(4)
S(3)-C(2)	1,778(3)	C(11)-C(12)	1,380(4)
S(4)-C(8)	1,738(3)	C(12)-C(13)	1,383(4)
S(5)-C(8)	1,739(3)	C(13)-C(14)	1,383(4)
S(6)-O(4)	1,444(2)	I(2)-C(12)	2,107(3)
S(6)-O(3)	1,445(2)	I(1)-C(5)	2,103(3)

Tabela E.6 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIBBU

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
S(1)-Ni-S(4)	179,01(3)	N(1)-C(1)-S(1)	130,5(2)
S(1)-Ni-S(5)	101,03(3)	S(2)-C(1)-S(1)	107,83(14)
S(4)-Ni-S(5)	78,91(3)	C(7)-C(2)-C(3)	120,8(2)
S(1)-Ni-S(2)	78,95(3)	C(7)-C(2)-S(3)	119,0(2)
S(4)-Ni-S(2)	101,10(3)	C(3)-C(2)-S(3)	120,0(2)
S(5)-Ni-S(2)	179,72(3)	C(2)-C(3)-C(4)	119,2(2)
C(1)-S(1)-Ni	86,62(9)	C(5)-C(4)-C(3)	119,8(2)
C(1)-S(2)-Ni	86,28(9)	C(4)-C(5)-C(6)	120,7(3)
O(1)-S(3)-O(2)	117,22(11)	C(4)-C(5)-I(1)	120,8(2)
O(1)-S(3)-N(1)	112,36(11)	C(6)-C(5)-I(1)	118,47(19)
O(2)-S(3)-N(1)	105,13(11)	C(7)-C(6)-C(5)	119,3(2)
O(1)-S(3)-C(2)	108,17(12)	C(2)-C(7)-C(6)	120,2(2)
O(2)-S(3)-C(2)	105,29(12)	N(2)-C(8)-S(4)	130,9(2)
N(1)-S(3)-C(2)	108,16(12)	N(2)-C(8)-S(5)	121,6(2)
C(8)-S(4)-Ni	86,85(9)	S(4)-C(8)-S(5)	107,57(15)
C(8)-S(5)-Ni	86,41(9)	C(14)-C(9)-C(10)	120,4(3)
O(4)-S(6)-O(3)	116,74(12)	C(14)-C(9)-S(6)	121,0(2)
O(4)-S(6)-N(2)	105,61(12)	C(10)-C(9)-S(6)	118,5(2)
O(3)-S(6)-N(2)	112,40(11)	C(9)-C(10)-C(11)	119,5(3)
O(4)-S(6)-C(9)	106,31(12)	C(12)-C(11)-C(10)	119,7(3)
O(3)-S(6)-C(9)	107,54(12)	C(11)-C(12)-C(13)	120,9(3)
N(2)-S(6)-C(9)	107,80(12)	C(11)-C(12)-I(2)	120,7(2)
C(1)-N(1)-S(3)	121,25(18)	C(13)-C(12)-I(2)	118,3(2)
C(8)-N(2)-S(6)	121,39(19)	C(14)-C(13)-C(12)	119,6(3)
N(1)-C(1)-S(2)	121,65(19)	C(13)-C(14)-C(9)	120,0(2)

Tabela E.7 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto NIBBU

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
Cátion A		Cátion B	
N(3)-C(19)	1,517(3)	N(4)-C(39)	1,519(3)
N(3)-C(27)	1,518(3)	N(4)-C(31)	1,520(3)
N(3)-C(15)	1,518(3)	N(4)-C(43)	1,524(3)
N(3)-C(23)	1,529(3)	N(4)-C(35)	1,527(3)
C(15)-C(16)	1,523(4)	C(31)-C(32)	1,526(3)
C(16)-C(17)	1,524(4)	C(32)-C(33)	1,524(4)
C(17)-C(18)	1,524(4)	C(33)-C(34)	1,529(3)
C(19)-C(20)	1,520(3)	C(35)-C(36)	1,519(4)
C(20)-C(21)	1,525(4)	C(36)-C(37)	1,518(4)
C(21)-C(22)	1,529(4)	C(37)-C(38)	1,526(4)
C(23)-C(24)	1,521(4)	C(39)-C(40)	1,521(4)
C(24)-C(25)	1,520(3)	C(40)-C(41)	1,525(4)
C(25)-C(26)	1,526(4)	C(41)-C(42)	1,527(4)
C(27)-C(28)	1,535(4)	C(43)-C(44)	1,527(4)
C(28)-C(29)	1,523(4)	C(44)-C(45)	1,524(4)
C(29)-C(30)	1,516(4)	C(45)-C(46)	1,531(4)

Tabela E.8 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os cátions tetrabutilamônio do composto NIBBU

Átomos	Ângulos	Átomos	
		Cátion B	
Cátion A		C(39)-N(4)-C(31)	108,8(2)
C(19)-N(3)-C(27)	109,3(2)	C(39)-N(4)-C(43)	111,3(2)
C(19)-N(3)-C(15)	111,5(2)	C(31)-N(4)-C(43)	109,2(2)
C(27)-N(3)-C(15)	107,4(2)	C(39)-N(4)-C(35)	108,1(2)
C(19)-N(3)-C(23)	107,6(2)	C(31)-N(4)-C(35)	111,3(2)
C(27)-N(3)-C(23)	111,3(2)	C(43)-N(4)-C(35)	108,1(2)
C(15)-N(3)-C(23)	109,8(2)	N(4)-C(31)-C(32)	114,6(2)
N(3)-C(15)-C(16)	117,3(2)	C(33)-C(32)-C(31)	110,4(2)
C(15)-C(16)-C(17)	107,4(2)	C(32)-C(33)-C(34)	111,9(2)
C(16)-C(17)-C(18)	112,7(2)	C(36)-C(35)-N(4)	116,4(2)
N(3)-C(19)-C(20)	116,1(2)	C(37)-C(36)-C(35)	109,1(2)
C(19)-C(20)-C(21)	109,2(2)	C(36)-C(37)-C(38)	111,1(2)
C(20)-C(21)-C(22)	112,2(2)	N(4)-C(39)-C(40)	114,9(2)
C(24)-C(23)-N(3)	115,0(2)	C(39)-C(40)-C(41)	110,3(2)
C(25)-C(24)-C(23)	110,8(2)	C(40)-C(41)-C(42)	110,7(2)
C(24)-C(25)-C(26)	111,8(2)	N(4)-C(43)-C(44)	116,0(2)
N(3)-C(27)-C(28)	113,7(2)	C(45)-C(44)-C(43)	108,8(2)
C(29)-C(28)-C(27)	111,2(2)	C(44)-C(45)-C(46)	112,4(2)
C(30)-C(29)-C(28)	113,8(2)		

E.3 - Composto NIJBU

Tabela E.9 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto NIJBU

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
Ni-S(1)	2,1989(4)	O(1)-S(3)	1,442(1)
Ni-S(2)	2,1966(4)	O(2)-S(3)	1,444(1)
C(1) -S(1)	1,733(2)	S(3)-N(1)	1,614(1)
C(1) -S(2)	1,734(2)	S(3)-C(2)	1,776(2)
C(1) -N(1)	1,309(2)	C(2)-C(3)	1,517(3)

Tabela E.10 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para ânion complexo do composto NIJBU

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
S(2)-Ni-S(1)	79,08(2)	O(1)-S(3)-C(2)	107,02(9)
S(2)-Ni-S(1) ⁱ	100,92(2)	O(2)-S(3)-C(2)	106,82(9)
C(1)-S(1)-Ni	86,57(6)	C(1)-N(1)-S(3)	124,4(1)
C(1)-S(2)-Ni	86,61(6)	N(1)-C(1)-S(1)	131,9(1)
N(1)-S(3)-C(2)	109,41(9)	N(1)-C(1)-S(2)	120,4(1)
O(1)-S(3)-N(1)	111,97(8)	S(1)-C(1)-S(2)	107,63(9)
O(2)-S(3)-N(1)	105,14(7)	C(3)-C(2)-S(3)	113,5(1)
O(1)-S(3)-O(2)	116,26(8)		

Código de simetria $i = -x, -y, -z$.

Tabela E.11 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto NIJBU

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
N(2)-C(16)	1,515(2)	C(9)-C(10)	1,524(3)
N(2)-C(12)	1,515(2)	C(10)-C(11)	1,520(3)
N(2)-C(4)	1,522(2)	C(12)-C(13)	1,515(2)
N(2)-C(8)	1,527(2)	C(13)-C(14)	1,521(3)
C(4)-C(5)	1,523(2)	C(14)-C(15)	1,504(3)
C(5)-C(6)	1,519(2)	C(16)-C(17)	1,516(2)
C(6)-C(7)	1,520(3)	C(17)-C(18)	1,524(2)
C(8)-C(9)	1,518(3)	C(18)-C(19)	1,515(3)

Tabela E.12 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os cátions tetrabutilamônio do composto NIJBU

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
C(16)-N(2)-C(12)	109,1(1)	C(9)-C(8)-N(2)	116,0(1)
C(16)-N(2)-C(4)	111,7(1)	C(8)-C(9)-C(10)	109,5(2)
C(12)-N(2)-C(4)	107,3(1)	C(11)-C(10)-C(9)	112,6(2)
C(16)-N(2)-C(8)	108,3(1)	C(13)-C(12)-N(2)	116,2(1)
C(12)-N(2)-C(8)	111,3(1)	C(12)-C(13)-C(14)	109,1(1)
C(4)-N(2)-C(8)	109,2(1)	C(15)-C(14)-C(13)	112,3(2)
N(2)-C(4)-C(5)	116,0(1)	N(2)-C(16)-C(17)	116,2(1)
C(6)-C(5)-C(4)	109,5(1)	C(16)-C(17)-C(18)	109,3(1)
C(5)-C(6)-C(7)	113,3(2)	C(19)-C(18)-C(17)	112,9(2)

E.4 - Composto PTB

Tabela E.13 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o anion complexo do composto PTB

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
Pt-S(1)	2,3208(5)	S(3)-C(2)	1,781(2)
Pt-S(2)	2,3227(5)	C(2)-C(7)	1,385(3)
S(1)-C(1)	1,733(2)	C(2)-C(3)	1,389(3)
S(2)-C(1)	1,750(2)	C(3)-C(4)	1,390(3)
N(1)-C(1)	1,294(3)	C(4)-C(5)	1,382(4)
S(3)-N(1)	1,623(2)	C(5)-C(6)	1,379(4)
S(3)-O(1)	1,443(2)	C(6)-C(7)	1,390(3)
S(3)-O(2)	1,446(2)		

Tabela E.14 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para anion complexo do composto PTB

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
S(1)-Pt-S(2)	74,65(2)	N(1)-C(1)-S(1)	131,3(2)
S(1)-Pt-S(2) ⁱ	105,35(2)	N(1)-C(1)-S(2)	120,9(2)
C(1)-S(1)-Pt	88,93(7)	S(1)-C(1)-S(2)	107,9(1)
C(1)-S(2)-Pt	88,47(7)	C(7)-C(2)-C(3)	120,9(2)
O(1)-S(3)-O(2)	116,4(1)	C(7)-C(2)-S(3)	119,3(2)
O(1)-S(3)-N(1)	112,82(9)	C(3)-C(2)-S(3)	119,6(2)
O(2)-S(3)-N(1)	105,6(1)	C(2)-C(3)-C(4)	119,0(2)
O(1)-S(3)-C(2)	108,0(1)	C(5)-C(4)-C(3)	120,4(2)
O(2)-S(3)-C(2)	106,19(9)	C(6)-C(5)-C(4)	120,0(2)
N(1)-S(3)-C(2)	107,40(9)	C(5)-C(6)-C(7)	120,5(2)
C(1)-N(1)-S(3)	122,0(2)	C(2)-C(7)-C(6)	119,2(2)

Código de simetria: -x, -y+1, -z+1.

Tabela E.15 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto PTB

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
N(2)-C(8)	1,523(2)	C(13)-C(14)	1,531(3)
N(2)-C(12)	1,525(2)	C(14)-C(15)	1,523(3)
N(2)-C(16)	1,519(2)	C(16)-C(17)	1,525(3)
N(2)-C(20)	1,517(2)	C(17)-C(18)	1,521(3)
C(8)-C(9)	1,521(3)	C(18)-C(19)	1,524(3)
C(9)-C(10)	1,529(3)	C(20)-C(21)	1,520(3)
C(10)-C(11)	1,520(3)	C(21)-C(22)	1,531(3)
C(12)-C(13)	1,521(2)	C(22)-C(23)	1,519(3)

Tabela E.16 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os cátions tetrabutilamônio do composto PTB

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
C(20)-N(2)-C(16)	108,2(1)	C(13)-C(12)-N(2)	115,7(2)
C(20)-N(2)-C(8)	111,4(1)	C(12)-C(13)-C(14)	109,3(2)
C(16)-N(2)-C(8)	108,9(1)	C(15)-C(14)-C(13)	112,1(2)
C(20)-N(2)-C(12)	108,5(1)	N(2)-C(16)-C(17)	114,9(2)
C(16)-N(2)-C(12)	111,4(1)	C(18)-C(17)-C(16)	110,5(2)
C(8)-N(2)-C(12)	108,4(1)	C(17)-C(18)-C(19)	110,9(2)
C(9)-C(8)-N(2)	115,6(2)	N(2)-C(20)-C(21)	115,8(2)
C(8)-C(9)-C(10)	109,6(2)	C(20)-C(21)-C(22)	108,8(2)
C(11)-C(10)-C(9)	111,7(2)	C(23)-C(22)-C(21)	112,1(2)

E.5 - Composto PT2F1

Tabela E.17 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o ânion complexo do composto PT2F1

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
Pt-S(1)	2,3150(9)	C(5)-C(6)	1,34(3)
Pt-S(2)	2,3273(9)	C(6)-C(7)	1,45(3)
N(1)-C(1)	1,312(5)	Br-C(5)	1,88(2)
S(1)-C(1)	1,733(4)	Desordem	
S(2)-C(1)	1,738(4)	S(3)-C(2')	1,741(3)
S(3)-O(2)	1,438(3)	C(2')-C(7')	1,32(4)
S(3)-O(1)	1,441(3)	C(2')-C(3')	1,43(3)
S(3)-N(1)	1,619(3)	C(3')-C(4')	1,38(1)
S(3)-C(2)	1,81(3)	C(4')-C(5')	1,42(2)
C(2)-C(3)	1,37(2)	C(5')-C(6')	1,37(3)
C(2)-C(7)	1,42(3)	C(7')-C(6')	1,33(3)
C(3)-C(4)	1,38(1)	Br'-C(5')	1,93(2)
C(4)-C(5)	1,38(2)		

Tabela E.18 – Ângulos interatômicos ($^{\circ}$), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para ânion complexo do composto PT2F1

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
S(1)-Pt-S(2)	74,69(3)	C(2)-C(3)-C(4)	122,7(17)
S(1)-Pt-S(2) ⁱ	105,31(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119,6(9)
C(1)-S(1)-Pt	88,54(13)	C(6)-C(5)-C(4)	120,8(15)
C(1)-S(2)-Pt	88,04(13)	C(6)-C(5)-Br	118,5(15)
O(2)-S(3)-O(1)	116,95(16)	C(4)-C(5)-Br	120,6(10)
O(2)-S(3)-N(1)	105,79(16)	C(5)-C(6)-C(7)	120,2(18)
O(1)-S(3)-N(1)	111,99(17)	C(2)-C(7)-C(6)	118,7(16)
O(2)-S(3)-C(2)	105,2(13)	Desordem	
O(1)-S(3)-C(2)	108,9(8)	C(7')-C(2')-C(3')	122(3)
N(1)-S(3)-C(2)	107,5(11)	C(4')-C(3')-C(2')	118,0(17)
C(1)-N(1)-S(3)	121,6(3)	C(3')-C(4')-C(5')	117,2(10)
N(1)-C(1)-S(1)	130,0(3)	C(6')-C(5')-C(4')	121,6(16)
N(1)-C(1)-S(2)	121,5(3)	C(6')-C(5')-Br ⁱ	123,0(17)
S(1)-C(1)-S(2)	108,4(2)	C(4')-C(5')-Br ⁱ	115,1(12)
C(3)-C(2)-C(7)	118(2)	C(2')-C(7')-C(6')	121,5(16)
C(3)-C(2)-S(3)	123(2)	C(7')-C(6')-C(5')	120(2)
C(7)-C(2)-S(3)	119,0(14)		

Código de simetria $i = -x+1, -y+1, -z$.

Tabela E.19 – Distâncias Interatômicas (Å), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para os contra-íons tetrabutilamônio do composto PT2F1

Átomos	Distâncias	Átomos	Distâncias
N(2)-C(12)	1,515(6)	C(16)-C(17)	1,515(5)
N(2)-C(8)	1,516(5)	C(17)-C(18)	1,528(5)
N(2)-C(16)	1,520(5)	C(18)-C(19)	1,63(2)
N(2)-C(20)	1,522(5)	C(20)-C(21)	1,515(6)
C(8)-C(9)	1,498(7)	C(21)-C(22)	1,492(6)
C(9)-C(10)	1,496(11)	C(22)-C(23)	1,520(6)
C(10)-C(11)	1,522(12)	Desordem	
C(12)-C(13)	1,516(6)	C(9)-C(10')	1,53(1)
C(13)-C(14)	1,527(6)	C(10')-C(11')	1,51(1)
C(14)-C(15)	1,519(6)	C(18)-C(19')	1,48(2)

Tabela E.20 – Ângulos interatômicos (°), com respectivos desvios padrão entre parênteses, para o cátion tetrabutilamônio do composto PT2F1

Átomos	Ângulos	Átomos	Ângulos
C(12)-N(2)-C(8)	110,0(3)	C(12)-C(13)-C(14)	110,3(3)
C(12)-N(2)-C(16)	111,5(3)	C(15)-C(14)-C(13)	112,3(4)
C(8)-N(2)-C(16)	107,5(3)	C(17)-C(16)-N(2)	117,1(3)
C(12)-N(2)-C(20)	108,1(3)	C(16)-C(17)-C(18)	107,8(3)
C(8)-N(2)-C(20)	111,0(3)	C(17)-C(18)-C(19)	107,4(6)
C(16)-N(2)-C(20)	108,8(3)	C(21)-C(20)-N(2)	116,1(3)
C(9)-C(8)-N(2)	115,4(4)	C(22)-C(21)-C(20)	112,1(4)
C(10)-C(9)-C(8)	103,4(5)	C(21)-C(22)-C(23)	113,5(4)
C(9)-C(10)-C(11)	105,4(8)	Desordem	
N(2)-C(12)-C(13)	115,3(3)	C(9)-C(10')-C(11')	112,6(8)

Apêndice F

Produção Científica

F.1 - Trabalhos em Eventos (2003 - 2004)

FRANCA, E. F.; GUILARDI, S.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; ELLENA, J. *Determinação da estrutura cristalina, por difração de raios-X, do composto bis(etilsulfonilditio-carbimato)níquelato(II) de tetrabutylamônio.* In: **III MOSTRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E II JORNADA CIENTÍFICA DE QUÍMICA**, Uberlândia, 2004.

FRANCA, E. F.; TEODORO, R.; GUILARDI, S.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; ELLENA, J.; ANDRADE, R. P. *Determinação da estrutura cristalina, por difração de raios-X, do composto bis(etilsulfonilditio-carbimato)níquelato(II) de tetrabutylamônio.* In: **XVIII ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, Lavras, 2004.

FRANCA, E. F.; GUILARDI, S.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M. *Preparação, estrutura cristalina e caracterização espectroscópica de dois complexos de platina(II) com N-R-sulfonilditio-carbimato.* In: **XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, Salvador, 2004.

FRANCA, E. F.; GUILARDI, S.; ANDRADE, R. P.; OLIVEIRA, M. R. L.; ELLENA, J.; BELLIS, V. M. *Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of two novel N-R-sulfonyldithiocarbamate nickel(II) complexes.* In: **XII BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY**, São Carlos, 2004.

FRANCA, E. F.; GUILARDI, S.; ELLENA, J.; SANTOS JR, S.; KAJA, M.; CAMPOS, A. M. O.; RODRIGUES, L. M. *Síntese e Estrutura Cristalina da 7-amino-1-(3'-bromofenil)-3-ciano-pirazolo [4,3-d] pirimidina.* In: **XII ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA E III ENCONTRO CENTRO-OESTE DE DEBATES SOBRE O ENSINO DE QUÍMICA**, Goiânia - Mg, 2004.

FRANCA, E. F.; GUILARDI, S.; OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; ELLENA, J. *Determinação da estrutura cristalina, por difração de raios-X, do composto bis(N-fenilsulfonilditio-carbimato)platino(II) de tetrabutylamônio.* In: **II MOSTRA DE PÓS-GRADUAÇÃO**, Uberlândia, 2003.

FRANCA, E. F.; GUILARDI, S. *Elucidação estrutural do composto 3-benzoxazol-2-il-*

cromen-2-ona por difração de raios-X e modelagem molecular. In: MOSTRA DE QUÍMICA, Uberlândia, 2003.

FRANCA, E. F.; RODRIGUES, L. P.; RESENDE, J. A. L. C.; GUILARDI, S.; ELLENA, J.; SANTOS JR, S.; PILOVELOSO, D.; BELINELO. *Elucidação estrutural, por difração de raios-x, do composto 6 alfa, 7 beta-dimetoxi-N-etil-N-metil-voucapan-17 beta-amida. In: XLIII CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Ouro Preto, 2003.*

F.2 - Artigos Publicados em Periódicos

GUILARDI, S.; MACHADO, A. E. H.; RESENDE, J. A. L. C.; FRANCA, E. F. *3-(Benzoxazol-2-yl)cromem-2-one. Acta Crystallographica, v.E58, p.o985-o987, 2002.*

FRANCA, E. F.; MACHADO, A. E. H.; CAMPOS, A. M. O.; SANTOS JR, S.; ELLENA, J.; GUILARDI, S. *3-(benzoxazol-2-yl)-7-hydroxycromen-2-one methanol solvate. Acta Crystallographica, v.E59, p.o820-o822, 2003.*

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; GUILARDI, S.; FRANCA E. F.; ELLENA, J.; De BELLIS, V. M. *Preparation, crystal structure and spectroscopic characterization of novel N-R-sulfonyldithiocarbamate platinum(II) complexes, Polyhedron, v.23, p.1153-1158, 2004.*

F.3 - Artigo submetido

MACHADO, A. E. H.; VELANI, V.; GUILARDI, S.; FRANCA, E. F.; MIRANDA, J. A.; SATTTLER, C.; OLIVEIRA, L.; SCHMÜCKER, M. *TiO₂/Zinc Phthalocyanine Nanocomposites. Composites Science and Technology. Submetido em agosto de 2004.*

Referências Bibliográficas

- ALISON, J. M. C.; STEPHENSON, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, p.254, 1973.
- ALLEN, F. H.; KENNARD, O.; WATSON, D. G.; BRAMMER, L.; ORPEN, G.; TAYLOR, R. *Tables of Bond Lengths determined by X-ray and Neutron Diffraction. Part 1. Bond Lengths in Organic Compounds. Journal Of The Chemical Society-Perkin Transactions. 11*, S1 - S19, 1987.
- ANDERSON, D. M.; EBSWORTH, E. A. V.; STEPHENSON, T. A.; WALKINGSHAW, M. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.2343, 1982.
- ANDRADE, R. P.; OLIVEIRA, M. R. L.; AMIN-JÚNIOR, J.; DE BELLIS, V. M.; COTTA A. J. B. *Síntese de Novos Complexos de Níquel(II) a partir de Ditiocarbimatos*, In: 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, p.QI-126, Salvador, 2004.
- ATKINS, P.W. *Físico-Química: Volume 2*. Trad.: Horácio Macedo, 6.ed, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1999.
- BENNET, A. M. A.; THORTON, D. A. *Spectroscopy*, v.10, p.85, 1992.
- BIRKO, I. M. *Analytical Reagents. Dithiocarbamates*, Moscow: Nauka, p.343, 1984.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução À Difração De Raios-X Em Cristais*. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 20 p. Apostila. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html>>. 2000.
- BLESSING, R. H. *Acta Cryst.* v.A51, p.33, 1995.
- BLOCH, G. A. *Organic accelerators of rubber vulcanization*, Moscow: Khimiya, p.559, 1972.

BORGES, F. S., **Elementos de Cristalografia**, 1º edição, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.

BURLA, M.C.; CARROZZINI, B.; CASCARANO, G.L.; GIACOVAZZO, C.; POLIDORI, G. *More Power for Direct Methods: SIR2002*. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 217, n.12, p.629, 2002.

BUSING, W. R.; LEVY, H. A. **Acta Cryst.** v.10, p.180, 1957.

CAVELL, R. G.; CREED, B.; GELMINI, L.; LAW, D. J. ; MCDONALD, R.; SANGER, A. R. ; SOMOGYVARI, A. **Inorg. Chem.**, v.37, p.757, 1998.

CCDC. **MERCURY-1.1.2**. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge, England. Disponível em: <<http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/>>, 2003.

CHAKRAVORTY, A. **Prog. Inorg. Chem.**, v.7, p.83, 1966.

COUCOUVANIS, D. **Prog. Inorg. Chem.**, v.11, p.233, 1969.

COUCOUVANIS, D. **Prog. Inorg. Chem.**, v.22, p.301, 1970.

COPPENS, P.; LEISEROWITZ, L.; RABINOVICH, D. **Acta Crystallogr.**, v.18, p.1035, 1965.

CULLITY, B. D.; STOCK S. R., **Elements of X-rays Diffraction**, 3rd ed., New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001.

DRENTH, J. **Principles of Protein X-ray Crystallography**, New York: Springer Advanced Texts in Chemistry, 1994.

ENRAF-NONIUS, **COLLECT**. Nonius BV, Delft: The Netherlands, 1997-2000.

- FACKER, JR., J. P.; SIEIDEL, W. C. *Inorg. Chem., Chem.*, v.8, p.1631, 1969.
- FACKLER JR., J. P.; THOMPSON, L. D.; LIN, I. J. B.; STEPHENSON, T. A.; GOULD, R. O.; ALISON, J. M. C.; FRASER, A. J. F. *Inorg. Chem*, v.21, p.2397, 1982.
- FARRUGIA, L. J., *ORTEP-3 for Windows*, *Journal of Applied Crystallography*, v.30, p.565, 1997.
- FELICÍSSIMO, A. M. P.; TOMA, H. E.; PRADO, J. C.; ZINNER, L. B.; ARCONDES, M. E. R.; CONSTANTINO, M. G.; KUYA, M. K.; ISUYAMA, R.; NAJJAR, R.; OSÓRIO, V. K. L.; OLIVEIRA, W. *Experiências de Química: técnicas e conceitos básicos*, São Paulo: Ed. Moderna, 1982.
- FOULDS, G. A.; BENNET, A. M. A.; NIVEN, M. I.; THORTON, D. A.; CAVELL, K. J.; DESJARDINS, S.; PEACOCK, E. J. *J. Mol. Catal.*, v.87, p.117, 1994.
- GIACOVAZZO, C.; MONACO, H.L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M. *Fundamentals of Crystallography*, New York: Oxford Pres, 1992.
- GLEMBOTSKII, V. A.; KLASSEN, V.I.; PLAKSIN, I. N. *Flotation*, Moscow: Nedra, p.384, 1973.
- GOLDFARB, Y. L.; OSTAPENKO, F. G.; IVANOV, V. B.; EFREMKIN, A. F.; LITVINOV, V. L. *Kim. Getertotsikl. Soedin*, p.481, 1982.
- GUILARDI, S.; FRANCA, E. F.; ANDRADE, R. P.; OLIVEIRA, M.O. R.L.; ELLENA J.; DE BELLIS, V. M. *Preparation, Crystal Structure and Spectroscopic Characterization of Two Novel N-R-Sulfonyldithiocarbamate Nickel(II) Complexes. In: XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry*, São Carlos, p.123, 2004.
- HADJIKOSTAS, C. C.; KATSOULOS, G. A.; SIGALAS, M. P.; TSIPIS, C. A. *Inorg. Chem. Acta*, v.163, p.173, 1989.

- HADJKOSLAS, C. C.; KATSOULOS, G. A.; SHAK- HATREH, S. K. **Inorg. Chim. Acta**, v.133, p.129, 1987.
- HAHN, T. **International Tables for Crystallography**, Volume A: Space-Group Symmetry, 4thed., London: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. I. **Física 4**. Trad: Souza J.A., 4^a ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996.
- HAMERS, F.P.T.; PETTE, C.; BRAVENBOER, B.; VECHT, C.J.; NEIJT, J.P.; GISPEN, W.H. *Cis-platin-induced neuropathy in mature rats: effects of the melano cortin-derived peptide ORG2766*. **Cancer Chemotherapy Pharmacology**, v.32, p.162, 1993.
- HAUPTMAN, H.; KARLE, I. J. **Acta Cryst.**, v.9, p.45, 1956.
- HENRY, N. F. M.; LONSDALE, K. *International Tables for X-ray Crystallography*. v. I, Birmingham: The Kynoch Press, 1969.
- HUMMEL, H.U.; KORN, U. Z., **Naturforsch** 44B, p.24, 1989a.
- HUMMEL, H.U.; KORN, U. Z., **Naturforsch** 44B, p.29, 1989b.
- IUCr, hydrogen-bond considerations. Disponível em:
<<http://journals.iucr.org/services/cif/hbonds.html>>. Acesso em outubro de 2004.
- JONES C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Trad: VARGAS, M., Porto Alegre: Bookman, 2002.
- JONES, M.M.; SING, P.K.; BASINGER, M.A.; GALE, G.R.; SMITH, A.B. **Pharmacol. Toxicol.**, 74 v. in 2, p.76, 1994.
- JORGENSEN, C. K. **Inorg. Chem.**, v.3, p.1201, 1964.

KIDANI, Y.; KIZU, R.; MIYAZAKI, M.; NOJI, M.; MATSUZAWA, A.; TAKEDA, Y.; AKIYAMA, N.; ERIGUCHI, M. (Eds.). **Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy 2**. New York: Plenum Press, 1996.

KOJIMA, S.; KAMENOSONO, T.; SHIMADA, H.; FUNAKOSHI, T. **Toxicology**, v.86, p. 3175, 1994.

KORABLEV, M. V. *Derivative of Dithiocarbamate Acids*, Chemistry, **Toxicology, Pharmacology and Clinical Application**, Belarus: Minsk, p.152, 1971.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 79th edition, 1998–1999.

LIN, I. J. B.; CHEN, H. W.; FACKLER JR., J. P. **Inorg. Chem.**, v.17, p.394, 1978.

MANOHAR, A.; RIGHI, L.; RAMALINGAN, K.; BOCELLI, G. **Inorg. Chim. Acta**, v.314, p.172, 2001.

MARSH, R. E. **Acta Cryst.**, B51, p.897, 1995.

MARZANO, C.; TREVISAN, A.; GIOVAGNINI, L.; FREGONA, D. *Synthesis of a new platinum(II) complexes: anticancer activity and nephrotoxicity in vitro*. **Toxicology in vitro**, V1, p.413, 2002.

MAIN, P.; FISKE, S.J; HULL, S. E.; LESSINGER, L. GERMAIN, G.; DECLERCQ, J. P. & WOOLFSON, M. M. **MULTAN 80**: Universities of York and Louvain, 1980.

MULSCH, A.; VANIN, A.; MOROVINTCEV, P.; HAUSCHILDT, S.; BUSSE, R. **Biochem. J.**, 288 v. in 2, p.597, 1992.

NIEUWENHUIZEN, P. J.; REEDIJK, J.; VAN DUIN, M.; MCGILL, W. J. **Ruber Chem. Technol.**, v.70, p.368, 1997.

NONIUS - NONIUS KAPPA CCD SYSTEM. Disponível em: <<http://www.bruker-axs.de/products/scd/kappacd.php>>. Acesso em março de 2004.

OLIVEIRA, M. R. L.; De BELLIS, V. M.; FERNANDES, N. G. **Struct. Chem.**, v.8, p.205, 1997.

OLIVEIRA, M. R. L.; DINIZ, R.; De BELLIS, V. M.; FERNANDES, N.G. **Polyhedron**, v. 22, p.1461, 2003.

OLIVEIRA, M. R. L.; RUBINGER, M. M. M.; GUILARDI, S.; FRANCA E. F.; ELLENA, J.; De BELLIS, V. M. **Polyhedron**, v.23, p.1153, 2004.

OLIVEIRA, M. R. L.; VIEIRA, H.P.; PERPÉTUO, G.J.; JANEZAK, J. ; De BELLIS, V.M. **Polyhedron**, v.21, p.2243, 2002.

OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W. *HKL Denzo and Scalepack*. In **Methods in Enzymology**, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet, v.276, New York: Academic Press, p.307, 1997.

PASTOREK, R.; TRÁVNÍČEK, Z.; MAREK, J.; DASTYCH, D.; ŠIDELÄR, Z. **Polyhedron**, v.19, p.1713, 2000.

RAMALINGAM, K.; ARAVAMUDAN, G.; VENKATACHALAM, V. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v.66, p.1554, 1993.

RAMALINGAN, K.; AVARAMUDAN, G.; SESHASAYEE, M. **Inorg. Chim. Acta**, v.128, p.231, 1987.

REID, E.E. **Organic Chemistry of Bivalent Sulphur**, V.4, chapter 3. New York: Chemical Publishing Co., 1962.

SAYRE, D., **Acta Cryst.**, v.3, p.181, 1952.

SBCr. Disponível em: <<http://www.sbc.org.br/>>. Acesso em novembro de 2004.

SCOTT, G. **Developments in Polymer Stabilization**, 1st. ed, Part 1, London: Applied Science, 1979.

SHELDRICK, G. M. **SHELX97**. Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). University of Göttingen, Germany, 1997.

SPEK, A. L. **Acta Cryst.**, A46, p.194. 1990.

SPEK, A.L.; STARI, I. **Extraction of chelates**, Moscow: Mir, p.343, 1966.

STEPHEN, D.W. **Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy 2**, 1st ed., New York: Plenum Press, 1996.

STOUT, G. H.; JENSEN, L. H. **X-ray structure determination: A practical guide**, 1st ed., London: The Macmillan Company, 1968.

THIUMARAN, S.; RAMALINGAN, K. **Transition Met. Chem.**, v.25, p.60, 2000.

THORN, G. D.; LUDWING, R. A. **The Dithiocarbamates and Related Compounds**, Amsterdam: Elsevier, p.298, 1962.

TIAN, Y. P.; DUAN, C.; LU Z. L.; YOU, X. Z.; FUN, H. ; YIP, B. C. **Polyhedron**, 15 v. in 9, p.1495, 1996.

TOMSON, J. **Protection of Mammalia from Ionization Irradiations**, Moscow: Atomizdat, p.176, 1964.

VON NUSSBAUM, F.; DANISHEFSKY, S.J. *A rapid total synthesis of spirotryprostatin B: proof of its relative and absolute stereochemistry.* **Angewante Chemie**, v.39, p.2175, 2000.

WEISS, R.B.; CHRISTIAN, M.C. **New cis-platin analogous indevelopment: a review.** **Drugs**, v.46, p.360-377, 1993

WOOLFSON, M. M. **An Introduction to X-ray Crystallography**. 2nd ed., Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

ZWEIER, J. L.; WANG, P.; KUPPUSAMY, P. J. **Biol. Chem.**, 270 v. in 1, p.304, 1995.