INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
21.507

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
REATIVIDADE DE CLUSTERS OURO**

Adriana Fernandez Sotelo
Tese de Doutorado

Orientadora: Prof^a Dr^a Anna Maria Passos Felicíssimo

2004

“Síntese, caracterização e estudo da reatividade de clusters de ouro”

ADRIANA FERNANDEZ SOTELO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado (a) por:

Profa. Dra. ANNA MARIA PASSOS FELICÍSSIMO
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. GIANLUCA CAMILLO AZZELLINI
IQ – USP

Profa. Dra. PAOLA CORIO
IQ – USP

Prof. Dr. BENEDITO DOS SANTOS LIMA NETO
IQSC – USP

Profa. Dra. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM DI NARDO
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
14 de abril 2004

Aos meus pais com carinho.

*Ao Valdemar pelas palavras de incentivo durante os
momentos finais do doutorado.*

Agradecimentos

Agradeço à Prof^a. Dr^a. Anna Maria Passos Felicissimo pela oportunidade concedida neste trabalho cuja execução foi possível graças à sua orientação e estímulo.

Aos meus amigos Ana Cecília, Eliana, Horácio, Karem, Neide, Ruth, Vitor José e aos professores Renato Najjar e Silvia Agostinho pelo apoio e amizade.

Aos professores Denise Silva, Vera Constantino e Hermi Brito pela facilitação dos laboratórios para a obtenção dos dados termogravimétricos, medidas de condutividade e pelos espectros de UV/vis e ao professor Louis H. Pignolet pela obtenção dos espectros de massa (FABMS).

À professora Pilar G. Sal pela oportunidade de estágio e estudos envolvendo a determinação de estrutura do cluster por difração de raios-X no laboratório da Universidade de Alcalá.

Ao professor Henrique G. Puebla do Instituto de Ciência dos Materiais, CSIC pelo uso do difratômetro.

À professora Elena V. Gusevskaya e seus alunos Marcio e Jaimes pelos ensaios catalíticos realizados no laboratório da UFMG.

A todo pessoal da Central Analítica, em particular, à Miriam, Alessandra e ao Márcio, sempre prestativos e dedicados.

Ao órgão de fomento CNPq pela bolsa concedida.

ÍNDICE

Abreviaturas	i
Resumo	iv
Abstract	v
I. Introdução	1
1. Clusters	10
1.1 Geometrias fascinantes	11
1.2 Fluxonalidade	27
1.3 Reatividade química	28
1.3.1 Adição nucleofílica em <i>clusters</i> de 16-elétrons	29
1.3.1.1 Adição de ligantes a um <i>cluster</i> de 16-elétrons	29
1.3.1.2 Adição e substituição de ligantes	30
1.3.1.3 Adição de Hg(0) para formar <i>clusters</i> de 18-elétrons	31
1.3.1.4 Adição de X ⁻ , seguido da fragmentação e crescimento de <i>cluster</i>	31
1.3.1.5 Adição de OCH ₃ ⁻ , para formar <i>clusters</i> hidretos	32
1.3.1.6 Eliminação de AuL ₂ na adição de PPh ₃ , <i>cluster shrinking</i>	33
1.3.1.7 Adição oxidativa em <i>clusters</i> de 16-elétrons	34
1.3.1.8 Adição eletrofílica de íons metálicos Au ⁺ , Ag ⁺ ou Cu ⁺	34
1.3.2 Reação de óxido-redução, transformações eletroquímicas	35
1.3.3 Formação de <i>suprachusters</i>	36

1.3.4	Substituição nucleofílica de ligantes	37
1.3.4.1	Substituição do ligante coordenado ao Au	37
1.3.4.2	Substituição do ligante coordenado ao metal central	38
1.4	Potencial catalítico	38
1.5	Referências bibliográficas	43
II.	Objetivos do trabalho	51
III.	Parte experimental	53
3.1	Métodos e materiais	53
3.2	Reagentes e solventes	54
3.3	Sínteses	55
3.3.1	Síntese do <i>cluster</i> $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$	56
3.3.2	Síntese do <i>cluster</i> $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$	59
3.3.3	Síntese do <i>cluster</i> $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{SnCl}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	61
3.3.4	Síntese do <i>cluster</i> $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$	63
3.3.5	Tratamento de resíduos	66
3.4	Referências bibliográficas	67
IV.	Caracterização	68
4.1	Referências bibliográficas	70

V.	Resultados e discussões	71
5.1	<i>Cluster</i> trimetálico $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{SnCl}_3)_2](\text{NO}_3)_2$	71
5.1.1	Ressonância magnética nuclear de ^{31}P com $\{^1\text{H}\}$	72
5.1.2	Espectroscopia vibracional (IV) e Raman	76
5.1.3	Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos – FABMS	82
5.1.4	Análise termogravimétrica	85
5.1.5	Solubilização em detergente NaLS e CTAB	87
5.1.5.1	Preparação, caracterização e resultados	87
5.2	<i>Cluster</i> bimetálico $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$	90
5.2.1	Ressonância magnética nuclear de ^{31}P com $\{^1\text{H}\}$	91
5.2.2	Espectroscopia eletrônica (UV/vis)	93
5.3	<i>Cluster</i> bimetálico $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$	95
5.3.1	Ressonância magnética nuclear de ^{31}P com $\{^1\text{H}\}$	96
5.3.2	Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos – FABMS	98
5.3.3	Difração de raios-X	100
5.4	Instrumentação para ensaios catalíticos	107
5.4.1	Testes catalíticos	108
5.5	Referências bibliográficas	111

VI. Conclusões finais	113
VII. Apêndice A	115
VIII. Curriculum Vitae	171

ABREVIATURAS

C₃D₆O	acetona deuterada
ca	cerca de; aproximadamente
CDCl₃	clorofórmio deuterado
CTAB	brometo de hexadecil trimetilamônio, $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$
COA	ciclooctano, C_8H_{16}
1,5-COD	1,5-ciclooctadieno, C_8H_{12}
COE	cicloocteno, C_8H_{14}
CVE	Contagem de Elétrons de Valência
DTG	Termogravimetria Derivada
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano, $(C_6H_5)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$
dmpi	2,6 – dimetilfenilisonitrila, C_9H_9N
Et₂O	éter dietílico
EtOH	etanol
FABMS	Espectrometria de Massa por Bombardeamento Rápido de Átomos
IV	Infravermelho
$\nu_{NO_3^-}$	frequência de estiramento do grupo NO_3^-
sh	ombro
br	banda larga
vs	banda muito forte
s	banda forte
m	banda média
w	banda fraca

m/e	razão massa carga
M-M	Metal-Metal
M-L	Metal-Ligante
MeOH	metanol
MNBA	álcool meta-nitrobenzílico, $C_7H_7NO_3$
NaLS	dodecil sulfato de sódio, $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-Na^+$
NC	número de coordenação
PdAu ₆	<i>cluster</i> [Pd(PPh ₃)(AuPPh ₃) ₆](NO ₃) ₂
PdAu ₆ (PF ₆) ₂	<i>cluster</i> [Pd(PPh ₃)(AuPPh ₃) ₆](PF ₆) ₂
PdAu ₆ Sn ₂	<i>cluster</i> [Pd(SnCl ₃) ₂ (AuPPh ₃) ₆](NO ₃) ₂
Ph	fenil, C_6H_5
PPh ₃	trifenilfosfina, $P(C_6H_5)_3$
PtAu ₈	<i>cluster</i> [Pt(AuPPh ₃) ₈](NO ₃) ₂
Py	piridina

RMN de $^{31}P\{^1H\}$ Ressonância Magnética Nuclear de fósforo 31 com próton desacoplado

δ	deslocamento químico
J	constante de acoplamento
s	singleto
d	dubleto
t	triplete
m	multiplete

Sn(II) SnCl₂ · 2H₂O

TGA	Análise Termogravimétrica
TMU	tetrametil-uréia, $(CH_3)_2NOCN(CH_3)_2$
u	unidade de massa atômica
UV	Ultravioleta
vis	visível
$\bar{\nu}$	número de onda

RESUMO

Nesta tese são abordadas as propriedades químicas e espectroscópicas dos *clusters* de Au-M, onde M = Pd ou Pt com o ligante PPh₃. A nuclearidade destes compostos varia de 7: [Pd(PPh₃)(AuPPh₃)₆](PF₆)₂ a 9: [Pt(AuPPh₃)₈](NO₃)₂ tendo ambos 16 e⁻ de valência, segundo a contagem de elétrons estabelecida por Mingos.

Um terceiro *cluster* preparado a partir dos precursores [Pd(PPh₃)(AuPPh₃)₆]²⁺ e Sn²⁺ também apresentou nuclearidade 9, com contagem de 16 e⁻ de valência e possível fórmula molecular: [Pd(SnCl₃)₂(AuPPh₃)₆](NO₃)₂.

Foi empreendido um estudo da solubilidade e estabilidade do *cluster* [Pd(SnCl₃)₂(AuPPh₃)₆](NO₃)₂ nos detergentes CTAB ou NaLS em meio aquoso, sendo esta solubilidade monitorada utilizando um espectrofotômetro UV/vis.

A caracterização dos compostos foi feita com o uso das técnicas termogravimétricas (TGA/DTG) e espectroscópicas RMN, IV, UV-vis, Raman, FABMS e difração de raios-X.

A estrutura cristalina e molecular do *cluster* [Pd(PPh₃)(AuPPh₃)₆](PF₆)₂, obtida por difração de raios-X, mostra que o sistema cristalino é o **triclínico** com grupo espacial *P*1 com $a = 17,138 (3) \text{ \AA}$, $b = 27,263 (5) \text{ \AA}$, $c = 27,543 (6) \text{ \AA}$, $\alpha = 101,70 (3)^\circ$, $\beta = 105,80 (3)^\circ$, $\gamma = 90,19 (3)^\circ$, $T = 273^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $V = 12\,102 \text{ \AA}^3$, $R = 0,1149$ e $R_w = 0,2669$ para 23\,620 observações e radiação Mo K α .

Testes catalíticos realizados com o *cluster* [Pd(PPh₃)(AuPPh₃)₆](NO₃)₂ na reação de hidrogenação, à alta pressão, do 1,5-COD foram bem sucedidos.

ABSTRACT

This work presents the chemistry and spectroscopic properties of phosphine-stabilized, M-centered Au cluster compounds where M = palladium or platinum. The nuclearity of the clusters ranges from 7: $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ to 9: $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$ both having 16-electrons in terms of the electron counting model established by Mingos.

A third cluster prepared from $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ and Sn^{2+} presents nuclearity 9 too and 16-electrons and the molecular formula apparently is $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

The solubility study of the cluster $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ was made using CTAB or NaLS and the results obtained are based on UV/vis analysis.

Nuclear magnetic resonance (NMR), fast atom bombardment mass (FABMS), UV-visible, Infrared, TGA/DTG thermogravimetric and a single-crystal X-ray - crystallographic analysis of the clusters were of great utility for the characterization of these compounds.

The crystal data for $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ are as follows: triclinic $P1$, $a = 17,138 (3) \text{ \AA}$, $b = 27,263 (5) \text{ \AA}$, $c = 27,543 (6) \text{ \AA}$, $\alpha = 101,70 (3)^\circ$, $\beta = 105,80 (3)^\circ$, $\gamma = 90,19 (3)^\circ$, $T = 273^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $V = 12\,102 \text{ \AA}^3$, $R = 0,1149$ and $R_w = 0,2669$ for 23 620 observed reflections and Mo $K\alpha$ radiation.

The catalytic application of the cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ in the hydrogenation of 1,5-COD brought promising results when the reaction is developed at high pressure.

Um pouco sobre as propriedades e aplicações dos metais: Au, Pd, Pt e Sn.

Ouro (Au)

O ouro foi, provavelmente, o primeiro metal a ser descoberto pelo homem. A procura deste metal está ligada ao aparecimento, desenvolvimento e conquistas das primeiras civilizações.

O elemento **Au** é um metal amarelo, macio, maleável e está distribuído por toda a crosta terrestre embora ocorra sempre em concentrações muito pequenas e na forma nativa (**Au⁰**). Normalmente, surge associado à prata e a pequenas quantidades de cobre.

Os únicos compostos de ouro que ocorrem na natureza são os teluretos, presentes nos minérios calaverita (**AuTe₂**), petzita [**(AuAg)₂Te**], silvanita [**(AuAg)Te₂**]. Encontra-se, também, como metal livre em cascalho ou em veios de quartzo. Por vezes, este metal ocorre em piritas e pirrotitas, sendo obtido como produto secundário durante a extração do cobre, prata, chumbo, zinco ou níquel. Em quantidades muito pequenas, o ouro também existe na água do mar, estimando-se que nos oceanos e mares de todo o mundo existam cerca de 70 milhões de toneladas deste elemento [1].

As maiores aplicações não monetárias deste elemento têm aspectos ou usos decorativos e funcionais. Os usos decorativos incluem a joalheria, adornos religiosos, vitrais, etc. As aplicações funcionais são encontradas na indústria eletrônica e aeroespacial. É comum realizar eletrodeposições de ouro em componentes eletrônicos,

escudos de calor, diodos, circuitos impressos ou pinos de ligação. Os filmes de ouro muito finos têm uma excelente refletividade ao infravermelho, uma boa resistência à corrosão e garantem um baixo ruído de contato. Também se utiliza ouro em ligas destinadas a próteses dentárias, contatos elétricos, equipamentos químicos, fotografias, etc.

Este metal não é atacado por nenhum ácido conhecido (clorídrico, nítrico, sulfúrico, etc.), mas é corroído pela água-régia (HNO_3 : 3 HCl).

Há também diversas colorações desse metal na presença de outros [2]:

Ouro + 2/3 de prata + 1/3 de cobre

Ouro Amarelo

Ouro + 1/3 de prata + 2/3 de cobre

Ouro Rosa

Ouro + prata + zinco

Ouro Azul

Ouro + prata + ferro (ou aço)

Ouro Negro

Ouro + cobre

Ouro Vermelho

Ouro + paládio

Ouro Branco

Ouro + prata

Ouro Verde

Paládio (Pd)

Em 1800, formou-se em Londres uma sociedade entre W. H. Wollaston e Smithson Tennant, com o propósito de investigar e aperfeiçoar a tecnologia de refinação da platina. Estes dois investigadores ocuparam-se, durante quinze anos, do tratamento de minérios oriundos da América do Sul. A primeira operação da purificação da platina consistia na adição de água régia ao mineral importado. O composto precipitado resultante era então retirado e a solução excedente era inicialmente desperdiçada. No entanto, Wollaston ocupou-se do estudo desta solução, o que viria a dar origem à descoberta do paládio, em 1803, e do ródio, em 1804. Wollaston adicionou cianeto de mercúrio à solução, obtendo um precipitado amarelo. Após diversos processos de purificação procedeu a uma lixiviação do precipitado, obtendo-se um metal branco, macio e dúctil. A este novo elemento, Wollaston chamou paládio em honra ao recém-descoberto asteroide Pallas.

Este elemento dissolve-se lentamente em ácido clorídrico; forma poucos sais, sendo a maioria dos compostos complexos de paládio (II) com algum paládio (IV).

O paládio é utilizado na indústria elétrica e na fabricação de contatos em sistemas eletromecânicos, como por exemplo “relays”. Na indústria química e farmacêutica usa-se como catalisador nas reações de hidrogenação e na indústria petrolífera, o paládio é importante na catálise de frações de petróleo destilado. O elemento também se aplica em algumas ligas usadas em medicina dentária. Em

joalheria, o paládio é endurecido com uma pequena fração de rutênio ou ródio, ou pode ser usado como descolorante do ouro, dando origem ao chamado "ouro branco".

Também é utilizado como filtro na admissão de hidrogênio gasoso. Seu funcionamento está baseado no aquecimento de esferas de Pd que se dilatam, permitindo apenas a passagem de moléculas de $H_{2(g)}$ e retendo outras substâncias. Este processo é bastante utilizado na obtenção de plasmas em pesquisas de Fusão Nuclear.

Platina (Pt)

A primeira referência à platina surge nos escritos de Julius Caesar Scaliger, em 1557, que a descreve como uma substância encontrada nas minas do que corresponde hoje a América Central. Em meados do século XVIII há referência à platina como um material que surge misturado com o ouro nas minas da Colômbia. O nome de platina é um diminutivo depreciativo da prata (plata), em certa medida pela semelhança das suas propriedades. Neste mesmo século chegaram às primeiras amostras de platina à Europa, tendo sido as primeiras experiências com este metal realizadas pelo médico inglês William Brownring que as comunicou a Royal Society em 1750. Em 1775, l'Isle conseguiu, pela primeira vez, fundir platina que havia separado de uma mistura de ferro e areia. Pierre-Francois Chabaneau desenvolveu e patenteou, em 1786, um processo de produção de platina maleável. A primeira amostra de platina pura parece ter sido obtida na Inglaterra, em 1803, por W. H. Wollaston que estudou cuidadosamente várias soluções de platina em água régia, o que levaria também à descoberta de outros elementos como o paládio e o ródio. O método de Wollaston foi, em certa medida, precursor de algumas das modernas técnicas metalúrgicas de obtenção de platina [3].

Este metal branco prateado é relativamente duro e resistente à corrosão, não se oxida nem se dissolve em ácido clorídrico.

A platina é usada principalmente na forma de metal livre, como catalisador em reações de hidrogenação em química orgânica. Aplica-se na preparação de gasolina para aumentar as octanas por isomerização e na purificação de gases por oxidação catalítica

ou hidrogenação. Usam-se também telas metálicas de platina-ródio para catalisar a oxidação da amônia em óxido nítrico para preparar ácido nítrico.

A platina quando, muito pura é usada, em termômetros resistivos e em termopares, juntamente com uma liga de platina-ródio. Esta liga é usada durante o processo de fabricação de seda artificial e fibras de vidro. A liga de platina-irídio é utilizada em joalheria, utensílios de laboratório, eletrodos e contatos elétricos. Ligada ao paládio a platina encontra aplicação em próteses dentárias.

Estanho (Sn)

O estanho é um dos metais mais antigos conhecidos pelo homem. Existem utensílios domésticos e armas feitas em bronze (cobre com cerca de 15% de estanho), que remontam a 3500 a.C. Plínio referiu, em 49 d.C., a existência de ligas de estanho e chumbo, atualmente conhecidas por solda, e que eram usadas pelos Romanos, bem como recipientes de cobre estanhado [4].

Originalmente confinada à Bretanha e à Espanha, a exploração de estanho alargou-se aos países da Ásia austral e ao Congo, Nigéria e Bolívia.

O metal Sn é maleável e prateado, pertence ao grupo do carbono, e encontra-se na forma de SnO_2 em minérios, como a cassiterita.

Quimicamente é reativo, reage com o cloro e o oxigênio e desloca hidrogênio de ácidos diluídos. Também se dissolve em soluções alcalinas.

Como metal puro, o estanho é usado na construção de tubos e válvulas, na fabricação de recipientes para água destilada, cerveja e bebidas carbonatadas.

Pode ainda ser usado em tanques de armazenamento de soluções químicas farmacêuticas, em eletrodos de condensadores, fusíveis, munições, papel metalizado (*folhas de flandres*) para envolver alimentos, doces ou tabaco.

A galvanoplastia é outra importante aplicação do estanho podendo ser feita a eletrodeposição em torno de peças de aço, cobre, alumínio, etc. As peças estanhadas têm inúmeras aplicações tais como em utensílios de cozinha, recipientes de *sprays* e creme para a barba, latas de tinta, componentes eletrônicos, circuitos impressos, clips,

pins e muitas outras. São também utilizados objetos estanhados para efeitos decorativos [5].

Os compostos de estanho mais importantes são o óxido de estanho (IV) (SnO_2), usado em resistências elétricas e dielétricas, e o óxido de estanho (II) (SnO) que se usa na fabricação de sais estanhosos para galvanoplastia e como reagentes químicos. Os estanatos de chumbo, bário, cálcio e cobre são indispensáveis na manufatura de condensadores elétricos. O fluoreto estanhoso é usado como aditivo em pastas dentífricas.

Alguns compostos orgânicos de estanho encontram aplicação como fungicidas e inseticidas para a agricultura e ainda como conservantes de madeira, têxteis e papel.

Referências bibliográficas

1. J. H. Maar, *Pequena História da Química*, Papa-Livro, (1999) p.56.
2. J. Stillman, *op. cit.*, p. 7.
3. J.M. Stillman, *The Story of Alchemy and Early Chemistry*, Dover Publications Inc., NY, (1960) p. 439-440.
4. E. Farber, *Evolution of Chemistry*, The Ronald Press Co., NY, (1969) p. 28.
5. E.L. Canto, *Minerais, minérios, metais de onde vêm e para onde vão?*, ed. Moderna Ltda, (1997) p.80.

1. *Clusters*

Os *clusters* metálicos formam um grupo, único e crescente, na área da química inorgânica. Milhares de exemplos destes compostos têm sido registrados na literatura. Os primeiros complexos polinucleares contendo ligações Metal-Metal foram descobertos há, aproximadamente, 40 anos.

A primeira definição de *clusters* metálicos foi registrada em 1966 por Cotton [1] como sendo um grupo finito de átomos que se mantêm unidos por ligações diretas entre os metais, ainda que alguns elementos não metálicos possam também formar compostos classificados como *clusters*, tais como os boranos (ex. $[B_{12}H_{12}]^{2-}$), “*clusters naked*” (ex. Bi_9^{5+} , Ge_9^{2-} , Pb_5^{2-}), etc.

Clusters são espécies iônicas ou neutras, que despertam grande interesse, entre químicos e físicos, devido, principalmente, a sua fascinante geometria, comportamento fluxional, reatividade química e potencial catalítico. Estes tópicos serão abordados no decorrer deste texto.

Neste campo de estudo, procurou-se focalizar os *clusters* que contém as unidades M-L, com M = Pd ou Pt, Au e um terceiro metal; L = bases de Lewis, mais freqüentemente, PPh_3 .

1.1 Geometrias fascinantes

Sem dúvida, a questão que se refere à determinação da estrutura de *clusters* metálicos é tanto intrigante quanto difícil de se obter. A maioria dos registros na literatura correspondem a *clusters* pequenos, contendo menos do que 10 átomos metálicos.

Na tabela 1-1, estão listados diversos exemplos de *clusters* organometálicos de baixa nuclearidade com diferentes geometrias e a contagem de elétrons de valência, (CVE) [2].

Uma das maneiras de se determinar a CVE de *clusters* metálicos é realizada contabilizando os elétrons de valência dos metais, mais o número de elétrons desemparelhados de cada ligante.

Exemplo: $[\text{Au}_2\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{CVE} = (11e^- \times 2) + 8e^- + (2e^- \times 4) + (2e^- \times 2) = 42$ elétrons.

Tabela 1-1. *Clusters* organometálicos, estrutura e CVE.

Cluster	Nuclearidade	Estrutura	CVE	Ref.
$[\text{Au}_2\text{Os}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$	3	Trigonal plana	42	a
$[\text{Co}_2\text{Pt}(\text{CO})_8(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$	3	Angular	48	b
$[\text{Pd}_4(\text{CO})_5(\text{PR}_3)_4]$	4	Tetraedro	58	c
$[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$	4	Borboleta	62	d

<i>continuação da tabela 1-1.</i>				
$\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)_2$	4	Quadrado planar	62	e
$[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$	5	Bipirâmide trigonal	76	f
$[\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}]$	5	Pirâmide de base quadrada	74	g
$[\text{Pt}_5(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_4]$	5	Tetraedro de aresta encapuçado	70	h
$[\text{Fe}_4\text{Pd}(\text{CO})_{16}]^{2-}$	5	Triângulo com átomo compartilhado	76	i
$[\text{Co}_6(\text{CO})_{16}]$	6	(pseudo) Octaedro	86	j
$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6\text{C}]^{2+}$	6	Octaedro	80	k
$[\text{Ni}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{Cp})_3]$	6	Tetraedro biencauçado	90	l
$[\text{Os}_6\text{H}_2(\text{CO})_{18}]$	6	Pirâmide quadrada encapuçada	86	m
$[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2+}$	6	Tetraedro com aresta compartilhada	76	n
$[\text{Pt}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$	6	Prisma Trigonal	86	o
$[\text{Fe}_3\text{Pt}_3(\text{CO})_{15}]^{2-}$	6	Trigonal plana	86	p
$[\text{Fe}_3\text{Cu}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$	6	Trigonal plana	84	q
$[\text{Os}_7(\text{CO})_{21}]$	7	Octaedro encapuçado	98	r
$[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]^{2-}$	8	Octaedro biencauçado	110	s

<i>continuação da tabela 1-1.</i>				
$[\text{Co}_9\text{Si}(\text{CO})_{21}]^{2-}$	9	Antiprisma quadrado encapuçado	129	t
$[\text{Ni}_9(\text{CO})_{18}]^{2-}$	9	Prisma trigonal	128	u
$[\text{Cu}_5\text{Fe}_4(\text{CO})_{16}]^{3-}$	9	Rombus planar	122	v
$[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^+$	9	Cúbica de corpo centrado	114	x

Tabela 1-1. (Referências)

- (a) B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, A. Sanders, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C29.
 (b) D. Moras, J. Dehand, R. Weiss, *C. R. Acad. Sci., Ser. C.*, 267 (1968) 1471. (c) J. Dubrawski, J.C. Kriege-Simonsen, R.D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1980) 102. (d) M. R. Churchill, R. Bau, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2606. (e) J.S. Field, R.J. Haines, D.N. Smit, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C49. (f) G. Longoni, P. Chini, L.D. Lower, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5034. (g) E.H. Braye, L.F. Dahl, W. Hubel, D.S. Wampter, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4633.
 (h) J.P. Barbier, R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, *J. Chem. Res.*, 230 (1978) 2913.
 (i) G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3242. (j) V.G. Albano, P. Chini, V.J. Scatturin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1968) 163. (k) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1544. (l) E. Sappa, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, M.T. Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 995. (m) A.G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) C1. (n) C.E. Briant, K.P. Hall, D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) C18. (o) J.C. Calabrese, L.F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2614. (p) G. Longoni, M. Manassero, M.

Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3242. (q) G. Doyle, K.A. Eriksen, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 445. (r) C.R. Eady, B.F.G. Johnson, J. Lewis, R. Mason, P.B. Hitchcock, K.M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 385. (s) P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 60. (t) K.M. Mackay, B.K. Nicholson, W.T. Robinson, A.W. Sims, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 1276. (u) R.A. Nagaki, L.D. Lower, G. Longoni, P. Chini, L.F. Dahl, *Organometallics*, 5 (1986) 1764. (v) G. Doyle, K.A. Eriksen, D. Van. Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 445. (x) J.G.M. Van der Linden, M.L.H. Paulissen, J.E.J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1903.

As diversas estruturas listadas na tabela 1-1 apresentam formas geométricas desde a mais simples trigonal plana, cuja molécula possui 3 átomos metálicos até as mais complexas como antiprisma quadrado encapuçado com 9 átomos metálicos. Estas e outras estruturas geométricas são mostradas na figura 1-1.

Para prever tais geometrias, não se pode apenas relacionar a contagem de elétrons com a estrutura.

Exemplos são os compostos $[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$ e $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)_2]$ que apresentam a mesma nuclearidade e o mesmo número de elétrons mas geometrias diferentes um é definido como borboleta e o outro quadrado planar, respectivamente.

Assim, deve-se levar em conta, na determinação das geometrias, algumas particularidades de cada fórmula molecular, como: **a nuclearidade e a variedade de metais; a magnitude das repulsões entre os pares de elétrons ligantes e/ou isolados presentes na camada de valência**, um par isolado de elétrons ocupa mais espaço em

torno do átomo central que um par de elétrons ligante, já que o par isolado é atraído por apenas um núcleo e o par ligante é compartilhado por dois núcleos; e o **ângulo cônico dos ligantes**, quanto mais volumoso o ligante maior é o espaço ocupado na estrutura e o ângulo de ligação entre os átomos.

Figura 1-1. Estruturas geométricas de *clusters* organometálicos de baixa nuclearidade [3].

As estruturas dos *clusters* de alta nuclearidade (10 - 50 átomos metálicos) são resolvidas por métodos cristalográficos de raios-X. Nas figuras 1-2 e 1-3 estão alguns destes exemplos.

Figura 1-2. Estruturas geométricas de *clusters* metálicos de alta nuclearidade: a) $[\text{Rh}_{22}(\text{CO})_{37}]^{4+}$ [4], b) $[\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{44}]^{2-}$ [5], c) $[\text{Ni}_{138}\text{Pt}_6(\text{CO})_{44}]^{6-}$ [6].

Figura 1-3. Tipos de estruturas geométricas de *clusters* metálicos de alta nuclearidade: a) $[\text{Au}_{13}(\text{PR}_3)_{10}\text{Cl}_2]^{3+}$ icosaédrico [7]; b) $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{22}]^{4+}$ formado pela condensação de 3 bipirâmides pentagonais [8]; c) $[\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}(\text{PR}_3)_{12}\text{Cl}_6]^{m+}$ constituído por 3 icosaedros condensados [9].

Os *clusters* são também classificados como homo e heterometálicos dependendo do tipo de metal presente na estrutura molecular. Exemplos: $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}]^{4+}$ homometálico e $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ heterometálico.

Estudos sistemáticos sobre diversos *clusters* **M-Au** e **M-Au-X**, onde **M** = Pd [10,11,12] ou Pt [13,14,15,16,17] e **X** = Hg [18,19,20,21], Ag [22] ou Sn [23,24], estabilizados por ligantes fosfínicos, têm sido realizados, buscando melhor compreender a sua reatividade química e propriedades catalíticas. Estes *clusters* catiônicos exibem modos de ligação interessantes do tipo Metal-Metal ^{e/ou} Metal-Ligante, alguns possuindo relativa reatividade, quer para adições eletrofílicas quer para nucleofílicas. Esta reatividade é vista como promissora para o estudo de catálise homogênea com os *clusters* que foram sintetizados no laboratório.

Uma outra maneira de se contar o número de elétrons de valência de *clusters* metálicos está baseado no modelo de orbitais moleculares delocalizados derivado da Teoria Harmônica de Superfície de Tensor de Stone [25,26]. Deste complicado modelo, Mingos e colaboradores condensaram, em um formalismo, a contagem de elétrons e a utilizaram para prever a estrutura e reatividade destes compostos.

Nessa nova contagem de elétrons (CE), os metais centrais contribuem com o número de elétrons de valência; as unidades AuPPh_3 , SnCl_3^- , AuP(OR)_3 , HgNO_3 , H ou haletos contribuem com 1 elétron cada; RNC , PR_3 , P(OR)_3 , CO , Hg contribuem com 2

elétrons cada; e a carga positiva é subtraída do total de elétrons. Exemplo:

$[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{SnCl}_3)_2]^{2+}$, $\text{CE} = 10 + (6 \times 1) + (2 \times 1) - 2 = 16$ elétrons de valência.

Os *clusters* de 16- elétrons de valência podem ser descritos como compostos com geometria toroidal e os de 18 como de geometria esferoidal ou cúbica de corpo centrada (*vide tab. 1-1*). Nas figuras 1-4 e 1-5 estão representados dois exemplos de cada tipo de estrutura.

Figura 1-4. Estrutura toroidal e esferoidal dos *clusters* $[\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_8]^{3+}$ e $[\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_8]^+$ de 16- e 18-elétrons, respectivamente [27].

Figura 1-5. *Clusters* heterometálicos: a) $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, geometria toroidal; b) $[\text{Pt}(\text{CO})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, geometria esferoidal [14].

Fica evidente, principalmente, na figura 1-5 a diferença nas geometrias citadas para os *clusters* de 16- e 18-elétrons. O *cluster* PtAu_8 de geometria toroidal tem forma mais achatada, encobrindo o núcleo metálico Pt, enquanto no $\text{PtAu}_8(\text{CO})$, de geometria esferoidal, o grupo CO, coordenado ao centro metálico, faz com que o metal esteja em uma posição periférica, ficando mais exposto a interações com outros elementos.

Consultando a literatura especializada (programa de cristalografia fornecido pela *Cambridge data base*) verificou-se que foram determinadas, até o momento, apenas 10 estruturas de *clusters* **Pd-Au-Y** (sendo Y = metal ou não-metal), com ligantes do tipo PPh_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ e/ou dppe o que representa pouco quando se compara com os *clusters* de **Pt-Au-Y** que apresentam cerca de 55 estruturas determinadas. Este fato, sinaliza para a possibilidade de obtenção de novos clusters com propriedades físicas e químicas interessantes.

Das 10 estruturas dos *clusters* Pd-Au, 8 estão representadas a seguir na forma *ORTEP* ou *PLUTO*, sendo omitidos todos os grupos fenil para maior clareza estrutural. Estes compostos foram divididos em três grupos: 16-elétrons, com forma geométrica toroidal, 18-elétrons, com forma geométrica esferoidal, e 20-elétrons, ressaltando que estas estruturas são formadas de fragmentos icosaédricos (faces triangulares, formas mais estáveis).

As 2 outras estruturas dos *clusters* Pd-Au, com fórmula molecular $[\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_2\text{Se}_2(\text{SeH})_2]$ e $[\text{Pd}_3(\text{PPh}_3)_3(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-SO}_2)_2(\mu\text{-N}_3)]$ apresentam

geometria diferenciada das demais, um octaedro distorcido e tetraedro distorcido, respectivamente.

Cluster de 16-elétrons

Clusters de 18-elétrons

Clusters de 18-elétrons

Clusters de 20-elétrons

1.2 Fluxionalidade

Em geral, a caracterização de *clusters* torna-se complicada principalmente pela existência de um grande nº de isômeros que tem estabilidades similares em solução [35]. A possibilidade de haver uma interconversão entre estas estruturas requer uma consideração sobre a natureza fluxional destes sistemas.

Entende-se por fluxionalidade a migração de ligantes ao redor do núcleo metálico de alguns compostos e/ou rearranjo dos mesmos.

Clusters metálicos em estado sólido ou em solução podem ser considerados rígidos em nível vibracional ponto-zero (energia mínima = estado fundamental) e podem tornar-se fluxionais em soluções à temperaturas maiores.

Este comportamento fluxional é observado principalmente nos espectros de RMN para os *clusters* de ouro-fosfina, obtendo-se picos de linhas finas, que indicam sítios distintos de um mesmo átomo.

Como exemplo, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *cluster* $[\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_8]^{3+}$ [36], em solvente orgânico, apresentou um único singlete, indicando que todos os átomos de P estavam coordenados ao Au e eram quimicamente equivalentes. Esta última atribuição não foi confirmada no espectro de RMN em estado sólido, uma vez que o mesmo apresentou duas linhas, ou seja, nem todos os átomos de P do composto apresentavam sítios equivalentes na sua estrutura.

Com os dados do exemplo do *cluster* $[\text{Au}(\text{AuPPh}_3)_8]^{3+}$ pode-se concluir que a RMN em solução nos informa, com certeza, quais átomos estão coordenados ao núcleo

analisado pela técnica espectroscópica; para obter informações sobre os sítios equivalentes é necessário realizar RMN em estado sólido e/ou difração de raios-X.

Existem exceções, como os *clusters* $[\text{Au}(\text{AuCl})_2(\text{AuP}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_{10}]^{3+}$ [37] e $[\text{Pt}(\text{Ag})(\text{AuPPh}_3)_8]^{3+}$ [38], que não apresentam comportamento fluxional em solução. A razão da ausência desta propriedade ainda não está bem compreendida. Presume-se que o comportamento estereoquímico pode mudar quando a estrutura do *cluster* se torna mais complexa [39].

1.3 Reatividade química dos *clusters*

A reatividade dos *clusters* segundo Pignolet et alii [40], ocorre em diversos exemplos de *clusters* que podem sofrer inúmeras reações e transformações, em solução, formando novos compostos. Algumas vezes, obtém-se produtos inesperados, devido à labilidade da ligação Au-Metal.

Neste item, a classificação das transformações em reações de adição e substituição de diferentes grupos (elementos ou compostos químicos), foi centrada nos *clusters* de Au, com metal central Pt ou Pd.

1.3.1 Adição nucleofílica em *clusters* de 16-elétrons

Existem muitos exemplos da adição de nucleófilos (bases de Lewis ou agentes de oxidação) ao metal central do *cluster* resultando em novos compostos.

Nos sub-itens seguintes serão descritos diversas reações de adições partindo de *clusters* de 16- ou 18-elétrons.

1.3.1.1 Adição de ligantes a um *cluster* de 16-elétrons

Exemplos de simples adição de ligantes doadores de elétrons (bases de Lewis), tais como, CO, X⁻, RNC e C=C-C₆H₅⁻ [12,13,14,15] a um *cluster* de 16- para formar um de 18-elétrons.

A reação de CO com os *clusters* PdAu₆ (reação c-1.3.1.1), PdAu₈ (reação c-1.3.1.1), PtAu₆ (reação a-1.3.1.1) ou PtAu₈ (reação c-1.3.1.1) ocorre de diferentes maneiras; com PdAu₆ não reage, com PdAu₈ é rápida e reversível, com PtAu₆ é lenta e reversível e com PtAu₈ a adição de CO é irreversível. Estes resultados, provavelmente, estão relacionados com a reatividade dos metais e a nuclearidade dos mesmos.

1.3.1.2 Adição e substituição de ligantes

A adição nucleofílica a um *cluster* de 16-elétrons, às vezes, envolve a substituição de ligantes ligados ao Au⁰ ou ao átomo central [12,15]. A estabilidade e a extensão dessa substituição é ditada por fatores eletrônicos e de impedimento estérico, de acordo com o volume do ligante. Em todas as reações deste sub-item os produtos são *clusters* de 18-elétrons.

1.3.1.3 Adição de Hg(0) para formar *clusters* de 18-elétrons

A partir da adição ou substituição do Hg(0) resultam produtos de 16 e 18-elétrons respectivamente [18,19]. Na *reação a-1.3.1.3*, o átomo de Hg foi removido pela reação com CO.

1.3.1.4 Adição de X^- , seguido da fragmentação e crescimento de *cluster*

Em muitos casos, a adição de haletos a *clusters* de 16-elétrons resulta na sua fragmentação e crescimento [30,41]. Como exemplos de clusters de alta nuclearidade a partir de ligantes pequenos, temos:

O *cluster* $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6(\text{AuX})_3]$, formado a partir dos reagentes

O *cluster* $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_7(\text{AuBr})_3]^+$, formado a partir dos reagentes

O *cluster* $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8(\text{AuX})_3]$, formado a partir dos reagentes

O *cluster* $[\text{Pd}(\text{I})(\text{AuPPh}_3)_7(\text{AuI})_2]$, formado a partir dos reagentes

As reações acima ocorrem a temperatura ambiente com a adição de ligantes coordenados ao metal central. Na reação entre $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ e I^- o composto obtido é um exemplo raro de um haleto ligado ao metal central.

Os produtos formados nestas reações dependem do metal central, dos ligantes e das condições reacionais.

1.3.1.5 Adição de OCH_3^- , para formar *clusters* hidretos

Um dos métodos para a preparação de *clusters* monohidretos contendo os metais Pt e Au é por adição de OCH_3^- seguida da eliminação de formaldeído, OCH_2 [42].

Estas reações foram feitas para a preparação dos *clusters* de Pt-Au monohidretos que são estáveis ao ar e reativos com ácido diluídos gerando H₂.

Na literatura os *clusters* de Pd-Au monohidretos são instáveis e portanto não há exemplos relatados.

1.3.2 Eliminação de AuL₂ na adição de PPh₃, *cluster shrinking*

A adição de PPh₃ (ligante volumoso), nos *clusters* de 16- ou 18-elétrons, promove a eliminação do grupo AuL₂, devido ao impedimento estérico [14].

1.3.3 Adição oxidativa em *clusters* de 16-elétrons

Certos substratos adicionados aos *clusters* de 16-elétrons, aumentam o número de coordenação e o estado de oxidação formal do metal central formando *clusters* de 18-elétrons [21,32,43].

1.3.4 Adição eletrofílica de íons metálicos Au^+ , Ag^+ ou Cu^+

A adição de eletrófilos não aumenta a contagem de elétrons, portanto este tipo de reação ocorre tanto para *clusters* de 16- quanto para os de 18-elétrons originando compostos tri- e tetrametálicos [16,17].

Um exemplo interessante é o do *cluster* $[\text{Pt}(\text{H})(\text{AgNO}_3)(\text{AuPPh}_3)_8]^+$ (reação f) que, em solução, apresenta o ligante NO_3^- dissociado, ocasionando átomos metálicos (Ag) descobertos.

1.3.5 Reação de óxido-redução, transformações eletroquímicas

Os *clusters* de 16-elétrons $[\text{M}(\text{AuPPh}_3)_8]^{n+}$, onde M = Au (n = 3), Pt ou Pd (n = 2) em solução de CH_2Cl_2 ou CH_3CN apresentam comportamento eletroquímico reversível [12].

A razão crescente dos potenciais de meia onda estão relacionados ao metal central, onde $E_{1/2}(\text{Au}) > E_{1/2}(\text{Pt}) > E_{1/2}(\text{Pd})$, e estão na mesma ordem de grandeza dos complexos mononucleares de Au, Pt e Pd.

Estudos mostraram também que as reações de oxidação dos *clusters* de 16-elétrons provocaram a fragmentação irreversível dos mesmos e os de 18-elétrons são eletroquimicamente irreversíveis. Em vista destes dados, compostos dessa natureza com menos de 16 e mais de 18-elétrons não tem sido preparados para transformações eletroquímicas.

1.3.6 Formação de *suprclusters*

Os *suprclusters* de Au-Ag que contém de 25 átomos metálicos, foram preparados e caracterizados estruturalmente por Teo et alii [44] e por Kappen et alii [45]. Em ambos os casos os precursores eram *clusters* e/ou complexos metálicos de Au (I) e Ag (I) que foram reduzidos na presença de um agente redutor, NaBH₄.

A síntese destes novos materiais, visa futuramente, o estudo de sistemas catalíticos dos compostos *clusters* heterometálicos.

1.3.7 Substituição nucleofílica de ligantes

Existem exemplos de substituições nucleofílicas ao metal periférico que está coordenado a ligantes volumosos do tipo PPh_3 ou ao próprio ligante. Estes casos estão relatados nos sub-itens seguintes.

1.3.7.1 Substituição do ligante coordenado ao Au

A substituição do ligante PPh_3 ligado ao Au não ocorre frequentemente em reações envolvendo *clusters*. Geralmente essa troca se dá no ligante coordenado ao metal central. Porém, este fato foi observado nas reações com $\text{PtAu}_8(\text{CO})$ de 18-elétrons, mostrado abaixo [15,41].

1.3.7.2 Substituição do ligante coordenado ao metal central

Outra possibilidade, pouco comum, é a substituição do ligante ligado ao metal central, como se observa no exemplo a seguir [42].

1.4 Potencial Catalítico

Um dos motivos para se investigar o potencial catalítico dos *clusters* está relacionado com a utilização, em geral, de pequenas quantidades destes compostos, seguida de seu reaproveitamento no final do ciclo, ocasionando uma diminuição na relação custo/benefício em processos que, por exemplo, necessitem muitas horas de reação.

Muitos *clusters* M-Au com ligantes fosfinicos apresentam propriedades catalíticas. Estudos sistemáticos têm sido empreendidos buscando melhor compreender o sinergismo catalítico após a adição de Au, Ag^e/ou Cu a centros metálicos como Pt, Pd ou Ru, o que produz efeitos benéficos na atividade e seletividade desses catalisadores [46-54].

Seguem-se alguns exemplos de *clusters* homo e heterometálicos e seus empregos em catálise.

O *cluster* $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ é utilizado em catálise homogênea na síntese do etanodiol [55].

Os *clusters* $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+} = \text{M}^{2+}$ e $[\text{Pt}(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_7]^{2+}$ são bons catalisadores, em condição homogênea, nas reações de equilíbrio entre $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ - $\text{D}_{2(\text{g})}$ e $\text{H}_{2(\text{g})}$ - $\text{D}_{2(\text{g})}$, respectivamente [56].

Reação catalítica entre H_2O e D_2

Pignolet et alii [40] estudaram a atividade catalítica de alguns clusters de Au-Pt e concluíram que estes são excelentes catalisadores no equilíbrio H_2/D_2 , sob condições homogêneas:

Verificaram, também, que o átomo central destes compostos tem grande influência sobre a velocidade da reação, seguindo a ordem crescente $Pt \gg Pd \gg Au$ [56].

Em relação a atividade catalítica de clusters Pt-Au de 16- e 18-elétrons, os de 16-elétrons mostraram-se muito mais ativos em relação aos clusters não hidretos de 18-elétrons. Os clusters hidretos de 18-elétrons apresentaram velocidades de reações similares aos análogos de 16 [57]. Outra influência importante na atividade catalítica está relacionada com a basicidade dos ligantes. Por exemplo, $[Pt(p\text{-tolil}_3Pau)_8]^{2+}$ (Ligante = p-tolil₃P) é mais ativo no equilíbrio H_2/D_2 do que $[Pt(AuPPh_3)_8]^{2+}$.

O cluster $[Pt(PPh_3)(AuPPh_3)_6]^{2+}$, que apresenta seis unidades $(AuPPh_3)$ é menos ativo no equilíbrio H_2/D_2 [57] sugerindo que há um aumento da atividade catalítica com o aumento dos grupos $(AuPPh_3)$ e que esta alteração é devida ao aumento de elétrons no cerne do cluster metálico.

As discussões, na literatura, sobre a importância dos efeitos eletrônicos e geométricos provocados pela presença de Au em clusters que contém Pt ou Pd podem ser úteis na compreensão do sinergismo catalítico destes compostos [64-65].

O *cluster* $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$, foi estudado no que se refere a sua reatividade frente a pequenas moléculas (O_2 , H_2 , C_2H_4 , CO , CO_2) [58]. Os resultados obtidos por espectroscopia de RMN de ^{31}P , ^1H e Infravermelho mostraram que a trifenilfosfina, na presença de O_2 molecular e do *cluster* PdAu_8 em soluções de metanol e clorofórmio, é oxidada cataliticamente a óxido de trifenilfosfina. Também, foram observados, nos espectros de Infravermelho, a presença de complexos peróxidos e carbonatos, formados a partir da reação entre o *cluster* PdAu_8 e O_2 ou CO_2/O_2 , respectivamente.

A formação de $[\text{Pd}(\text{CO})(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$ ocorreu pela adição nucleofílica do monóxido de carbono ao *cluster* $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$. Esta reação, considerada reversível, está associada a uma mudança de coloração no produto final. A equação (1a) mostra o ligante CO sendo removido quando submetido ao borbulhamento dos gases N_2 ou O_2 ; sob atmosfera de C_2H_2 o aduto carbonil é muito mais estável.

O *cluster* $[\text{Pd}_4(\mu_3\text{-CF})(\mu\text{-Cl})_3(\text{Pbu}^t_3)_4]$ apresentou atividade catalítica no ciclo de hidrogenação de CFCl_3 à CFH_3 [59]. Este tipo de reação poderá trazer grandes vantagens para o meio ambiente, uma vez que CFH_3 não reage com $\text{O}_{3(g)}$.

O *cluster* $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, estudado nesta tese, apresentou atividade e seletividade catalítica na reação de hidrogenação de 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD). A

importância desta reação se dá pela formação do cicloocteno (COE), produto de interesse industrial na síntese de polímeros e olefinas de especialidades [60].

Transformações do 1,5-COD

O composto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_5\text{O}(\text{PPh}_3)_3]$ foi obtido, primeiramente, a partir de rejeitos de ouro e paládio de sínteses realizadas no laboratório [61,62]. Esse composto apresentou atividade catalítica na reação de hidrogenação com olefinas (*conversão do ciclohexeno para ciclohexano*) [63].

1.5 Referências bibliográficas

1. F.A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, (1966) 416.
2. G. Schmid, *Clusters and Colloids: from theory to applications*, VCH, Weinheim, (1994) 38.
3. D.M.P. Mingos, A.S. May in *The Chemistry of Metal-Cluster Complexes* (Eds.: D.F. Shriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams), VCH, Weinheim, (1990) 22.
4. S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7564.
5. P. Chini, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 37.
6. A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 697.
7. C.E. Briant, B.R.C. Theobald, J.W. White, L.K. Bell, D.M.P. Mingos, A.J. Welsh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 201.
8. D.M. Washecheck, E.J. Wucherer, L.F. Dahl, A. Ceriotti, G. Longoni, M. Manassero, M. Sansoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6110.

9. B.K. Teo, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2224.
10. W. Quintilio, A.F. Sotelo, A.M.P. Felicissimo, *Spectrosc. Letters*, 27 (1994) 605.
11. L.N. Ito, B.J. Johnson, A.M. Mueting, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2026.
12. L.N. Ito, A.M.P. Felicissimo, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 988.
13. L.N. Ito, J.D. Sweet, A.M. Mueting, L.H. Pignolet, M.F.J. Schoondergang, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3696.
14. L.N. Ito, A.M.P. Felicissimo, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 387.
15. R.P.F. Kanters, P.P.J. Schlebos, J.J. Bour, W.P. Bosman, H.J. Behm, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4034.
16. R.P.F. Kanters, P.P.J. Schlebos, J.J. Bour, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 324.
17. M.F.J. Schoondergang, J.J. Bour, P.P.J. Schlebos, A.W.P. Vermeer, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4704.

18. A.F. Sotelo, A.M.P. Felicissimo, *J. Chromatogr. A.*, 862 (1999) 29.
19. R.A.T. Gould, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 40.
20. R.P.F. Kanter, J.J. Bour, P.P.J. Schlebos, J.J. Steggerda, *J. C. S. Chem. Comm.*, (1988) 1634.
21. J.J. Bour, W. van der Berg, P.P.J. Schlebos, R.P.F. Kanter, M.F.J. Schoondergang, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, P. van der Sluis, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2971.
22. T.G.M.M. Kappen, P.P.J. Schlebos, J.J. Bour, W.P. Bosman, G. Beurskens, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2121.
23. Z. Demidowicz, R.L. Johnston, J.C. Machell, D.M.P. Mingos, I.D. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 1751.
24. L.R. Allain, C.A.L. Filgueiras, A. Abras, A.G. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.*, 7 (1996) 247.
25. A.J. Stone, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 563.

26. D.M.P. Mingos, T. Slee, *J. Organomet. Chem.*, 394 (1990) 679.
27. N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst.*, A39 (1983) 158.
28. M. Laupp, J. Strähle, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1994) 33.
29. N.H. Takata, A.M.P. Felicissimo, V.G. Young Jr., *Inorg. Chim. Acta*, 325 (2001) 79.
30. K.L. Craighead, A.M.P. Felicissimo, D.A. Krogstad, L.T.J. Nelson, L.H. Pignolet, *Inorg. Chim. Acta*, 212 (1993) 31.
31. P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Ed. Wiley-VCH, v.1, (1999).
32. R.A.T. Gould, K.L. Craighead, J.S. Wiley, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 2902.
33. P.D. Harvey, A. Eichhofer, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, (1998) 3901.
34. A.D. Burrows, A.A. Gosden, C.M. Hill, D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 452 (1993) 251.

35. T. Halicioglu, *Surf. Sci.*, 197 (1988) L233.
36. K.P. Hall, D.M.P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1982) 239.
J.J. Steggerda, J.J. Bour, J.W.A. van der Velden, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 101 (1982) 164.
37. C.E. Briant, B.R.C. Theobald, J.W. White, L.K. Bell, D.M.P. Mingos, A.J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 201.
38. R.P.F. Kanters, P.P.J. Schlebos, J.J. Bour, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 29(2) (1990) 324.
39. W. Bos, R.P.F. Kanters, C.J. Van Halen, W.P. Bosman, H. Behm, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Bour, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 385.
40. M.A. Aubart, K.L. Craighead, R.A.T. Gould, D.A. Krogstad, J.S. Wiley, L.H. Pignolet, *Coord. Chem. Rev.*, 143 (1995) 219.
41. M.F.J. Schoondergang, J.J. Bour, G.P.F. van Strijdonck, P.P.J. Schlebos, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2048.

42. J.J. Bour, P.P.J. Schlebos, R.P.F. Kanters, M.F.J. Schoondergang, H. Addens, A. Overweg, J.J. Steggerda, *Inorg. Chim. Acta*, 181 (1991) 195.
43. J.J. Bour, P.P.J. Schlebos, R.P.F. Kanters, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chim. Acta*, 171 (1990) 177.
44. B.K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 8489.
45. T.G.M.M. Kappen, P.P.J. Schlebos, J.J. Bour, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 754.
46. J. Schwank, K. Balakrishnan, A. Sachdev, L. Guezi, F. Solymosi, P. Tetenyi (eds.), *New Frontiers in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, (1993) p. 905.
47. D. Rouabah, J. Friassard, *J. Catal.*, 144 (1993) 30.
48. K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.*, 132 (1991) 451.
49. A. Sachdev, J. Schwank, *J. Catal.*, 120 (1989) 353.
50. P.A. Sermon, J.M. Thomas, K. Keryou, G.R. Millward, *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, 26 (1987) 918.

51. K. Balakrishnan, A. Sachdev, J. Schwank, *J. Catal.*, 121 (1990) 441.

52. R.C. Yeates, G.A. Somorjai, *J. Catal.*, 103 (1987) 208.

53. J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts*, Wiley, New York, 1983.

54. J.K.A. Clarke, I. Manniger, T. Baird, *J. Catal.*, 54 (1978) 230.

55. C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics – A Concise Introduction*, VHC, 2^a ed., (1992) p.495.

56. M.A. Aubart, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3724.

57. F.A. Cotton, R.D. Adams, *Catalysis by Di and Polynuclear Metal Clusters Complexes*, cap.3, Wiley-VCH, NY (1998).

58. A.M.P. Felicissimo, E.V. Gusevskaya, *Química Nova*, 17 (1994) 381.

59. D.M.P. Mingos, R. Vilar, *J. of Organomet. Chem.*, 557 (1998) 131.

60. F.C.C. Moura, R.M. Lagos, E.N. dos Santos, M.H. Araújo, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 541.

A.M.P. Felicíssimo, H.J.V. Barros, A.F. Sotelo, E.V. Gusevskaya, *XXXIII International Conference on Coordination Chemistry – “Study of the reactivity of $[Pd(PPh_3)(AuPPh_3)_6](NO_3)_2$ in the hydrogenation of 1-hexene and 1,5-COD”* – Agosto de 2004 – Merida – México.

61. M.S. Campos, A.M.P. Felicissimo, *Spectrosc. Lett.*, 33 (4) (2000) 485.

62. M.S. Campos, N.H. Takata, A.M.P. Felicissimo, E. Castellano, *Spectrosc. Lett.*, 33 (2000) 671.

63. N.H. Takata, *Tese de Doutorado*, IQ/USP (2001).

64. M.A. Aubart, L.H. Pignolet, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 7901.

65. E.G. Allison, G.C. Bond, *Catal. Rev.*, 7 (1972) 233.

O objetivo central deste trabalho é o de ampliar o estudo dos *clusters* de Pd-Au, tendo em vista a possibilidade de virem a ser utilizados como catalisadores, principalmente em condições homogêneas.

Para a consolidação deste objetivo foram empreendidas as seguintes etapas:

- i. síntese dos precursores $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NO}_3)_2]$ $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e *clusters* heterometálicos $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$;
- ii. síntese e caracterização do novo *cluster* $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$;
- iii. determinação da estrutura por difração de raios-X do *cluster* $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$;
- iv. caracterização espectroscópica (RMN, IV, UV-vis, FABMS) e analítica (TGA) dos novos compostos;
- v. estudo da atividade catalítica e seletividade de um *cluster* heterometálico contendo Pd-Au, no caso o PdAu_6 , quando submetido a condições reacionais mais drásticas de temperatura e pressão.

No campo da síntese, o objetivo foi o de obter compostos puros com bons rendimentos, a partir dos precursores obtidos no laboratório; por isso em algumas preparações modificou-se a rota original e foram desenvolvidos novos métodos mais simples e seguros.

Em termos de caracterização, a técnica de RMN, em conjunto com FABMS e TGA elucidou a fórmula molecular de um dos *clusters* heterometálicos, o

$[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, uma vez que não foi possível obter-se um monocristal adequado para a determinação da sua estrutura por difração de raios-X.

3.1 Métodos e materiais

Para a preparação dos *clusters* heterometálicos de ouro foram necessários: a destilação dos solventes orgânicos [1], a fim de purificar e eliminar resíduos de água, e também o uso de técnicas de síntese em atmosfera inerte, para evitar que reagentes e produtos se decomponham na presença de umidade e oxigênio atmosférico.

O Sistema de Vácuo/Gás Inerte (SVG), esquematizado na figura 3-1, permite a realização das sínteses em atmosfera inerte. Os materiais necessários para se trabalhar em SVG são frascos do tipo Schlenk, seringas de vidro graduada, cânulas de metal flexível ou de polietileno, rolhas de borracha, linha de vácuo/N₂, bomba de alto vácuo com pressão total final menor que 10⁻³ mbar e *dewars* de vidro espelhado ou de metal, onde são colocados CO_{2(s)} ou N_{2(l)}.

Na linha de vácuo/N₂ o ar é retirado do frasco tipo Schlenk pela bomba de alto vácuo e substituído por N_{2(g)}; os vapores dos líquidos, quando removidos do recipiente ficam condensados em *traps* mantidos a baixa temperatura no frasco Dewar com N_{2(l)}.

Figura 3-1. Linha de vácuo/ N_2 , utilizada no laboratório para as sínteses de compostos instáveis à umidade e à atmosfera oxidante.

3.2. Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados na preparação dos complexos e dos *clusters* metálicos foram: $AgNO_3$, $NaBH_4$, NH_4PF_6 , $PdCl_2$, PPh_3 , TMU todos da marca Aldrich com grau de pureza que varia de 97 a 99%; metais: ouro e platina - Degussa com grau de pureza igual a 99,99%; $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, C_3H_6O , CH_2Cl_2 , Et_2O , $EtOH$, $MeOH$ todos da marca Merck com grau de pureza que varia de 98 a 99,8%; e terra infusória (terra diatomácea ou *kieselguhr*) que consiste em um pó proveniente de algas com alto conteúdo de sílica (SiO_2).

Apenas o reagente PPh_3 foi previamente purificado em meio etanólico, para posteriormente ser utilizado nas sínteses dos complexos de Au, Pd e Pt.

Procedimento para a purificação da PPh₃

Foram dissolvidos 1g de PPh₃ em EtOH a quente (ca 70 °C) durante 15 minutos. A seguir, esta solução foi resfriada em banho de gelo, resultando em cristais brancos livres de impurezas.

3.3. Sínteses

As reações de obtenção dos *clusters* heterometálicos de ouro envolveram a substituição de ligantes, adição de metais ou troca do contra-íon, segundo o esquema abaixo:

3.3.1. Síntese do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

O método de preparação deste cluster foi desenvolvido por Felicissimo et alii [2].

Procedimento

Primeiramente, no mesmo frasco do tipo Schlenk, misturaram-se os reagentes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ [3] (0,299 g – 0,427 mmol) e $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$ [4] (1,080g – 2,073 mmols) em 20 mL de CH_2Cl_2 obtendo-se uma solução amarela.

A seguir, adicionou-se a esta mistura 10 mL de solução metanólica do agente redutor NaBH_4 (0,039 g – 1,026 mmols) e imediatamente a solução mudou de cor passando para marrom.

Após 30 minutos de agitação sob N_2 , adicionou-se 0,1 mL de H_2O para finalizar a reação.

Os solventes foram completamente removidos a pressão reduzida. O sólido resultante nesta etapa foi dissolvido em 25 mL de MeOH e filtrado em terra de diatomácea. O resíduo sólido desta separação foi descartado e o líquido foi evaporado a pressão reduzida.

Este processo de purificação (dissolução, filtração e evaporação) foi repetido mais uma vez, utilizando como solvente a acetona (20 mL).

O sólido resultante das sucessivas purificações foi dissolvido em quantidade mínima de MeOH e novamente cristalizado após a adição de 50 mL de éter dietílico e,

após 24 horas, houve a formação de vários subprodutos de diferentes colorações (branco, verde e marrom) que foram separados do filtrado por decantação.

No filtrado foram adicionados mais 50 mL de éter dietílico e após, mais 48 horas formaram-se cristais aglomerados, em forma de agulhas, de cor marrom (*aspecto verificado a olho nu*).

Rendimento: 5%, cálculo baseado no reagente limitante, no caso $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Fluxograma

3.3.2. Síntese do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$

A substituição do contra-íon NO_3^- por PF_6^- no cluster PdAu_6 foi realizada segundo o método desenvolvido por Ito et alii [5] e adaptado para obtenção do cluster $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$.

Procedimento

Primeiramente, partiu-se do sal NH_4PF_6 , 1,050 g – 6,440 mmols dissolvidos em 6 mL de MeOH. Esta solução foi mantida por 1 hora sob agitação em atmosfera de N_2 .

A seguir, filtrou-se a mesma em terra diatomácea onde o sólido retido no filtro foi descartado e o filtrado foi transferido para um frasco do tipo Schlenk. Neste recipiente já havia uma solução metanólica com $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (0,050 g – 0,015 mmol). O volume desta mistura foi reduzido à baixa pressão, até iniciar a precipitação. Esta suspensão foi mantida em repouso por 1 hora.

Após o tempo de cristalização proposto à solução foi filtrada em terra diatomácea, o sólido retido no filtro, foi dissolvido com MeOH e colocado em um balão de fundo redondo e foram então adicionados 50 mL de éter dietílico. Após 96 horas, aproximadamente, houve a formação cristais cúbicos de cor marrom (*aspecto verificado a olho nu*).

Rendimento: 31%, cálculo baseado no reagente limitante, no caso $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Fluxograma

3.3.3. Síntese do *cluster* $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

A preparação do *cluster* trimetálico PdAu_6Sn_2 foi baseada no método desenvolvido por Mingos et alii [6] e adaptado para obtenção do novo composto.

Procedimento

Primeiramente, no mesmo frasco Schlenk, misturaram-se os reagentes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ (0,050 g – 0,015 mmol) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,035 g – 0,280 mmol) dissolvidos em 10 mL de acetona. Esta solução foi mantida sob agitação em atmosfera de N_2 e imediatamente a solução mudou de cor passando de marrom para laranja. A seguir, o solvente foi parcialmente removido a baixa pressão.

A solução resultante foi transferida para um tubo de RMN de diâmetro igual a 10 mm que estava acondicionado em um frasco Schlenk sob atmosfera de N_2 , segundo o esquema apresentado na figura 3-2. A seguir, foram adicionados 20 mL de éter dietílico no frasco Schlenk para ocorrer uma difusão lenta do éter na solução cetônica. Após 48 horas, sob N_2 , houve a formação de cristais cúbicos de cor laranja (*aspecto verificado a olho nu*).

Rendimento: 67%, cálculo baseado no reagente limitante, no caso $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$.

Figura 3-2. Esquema do equipamento utilizado na cristalização, do *cluster* $PdAu_6Sn_2$, por difusão lenta de vapor.

Fluxograma

3.3.4. Síntese do *cluster* $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$

A preparação do cluster PtAu_8 foi baseada no método desenvolvido por Felicissimo et alii [2] no qual, o precursor $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ foi substituído por $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Procedimento

Primeiramente, no mesmo frasco Schlenk, misturaram-se os reagentes $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (0,050 g – 0,063 mmol) e $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$ (0,285 g – 0,547 mmol) dissolvidos em 20 mL de CH_2Cl_2 obtendo-se uma solução laranja.

A seguir, adicionou-se a esta mistura 10 mL de solução metanólica do agente redutor NaBH_4 (0,018 g – 0,4735 mmol) e imediatamente a solução mudou de cor passando para marrom.

Após 30 minutos de agitação sob N_2 , os solventes foram completamente removidos a baixa pressão. O sólido resultante nesta etapa foi dissolvido em 25 mL de MeOH e filtrado em terra de diatomácea. O resíduo sólido desta separação foi descartado e o líquido evaporado à baixa pressão.

Este processo de purificação (dissolução, filtração e evaporação) foi repetido mais uma vez, utilizando como solvente a acetona (20 mL).

O sólido resultante das sucessivas purificações foi dissolvido na menor quantidade de MeOH e cristalizado com 60 mL de éter dietílico. Após 24 horas houve a formação de cristais de forma cúbica de cor marrom (*aspecto verificado a olho nu*).

Rendimento: 8%, cálculo baseado no reagente limitante, no caso $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Fluxograma

Tratamento de Resíduos

Todas as soluções de solventes orgânicos descartadas, em cada etapa da síntese, foram armazenadas em frascos âmbar quando as mesmas continham íons metálicos de ouro, paládio e/ou estanho. O mesmo ocorreu com os resíduos sólidos que continham ouro e paládio.

O procedimento adotado para reaproveitamento dos rejeitos foi dividido em duas etapas:

- 1) Filtração do sólido armazenado;
- 2) Destilação do filtrado, a temperatura controlada, para a remoção dos solventes.

Nesta última etapa observou-se a formação de um precipitado, que, foi filtrado em placa sinterizada, à pressão reduzida e, em seguida, dissolvido em uma quantidade mínima de CH_2Cl_2 e, em seguida foi adicionado Et_2O (três vezes o volume de CH_2Cl_2). Este procedimento adotado resultou na obtenção do $\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ puro (confirmado por microanálise e RMN).

Os solventes como acetona e etanol foram coletados e armazenados como solventes de limpeza.

3.4 Referências bibliográficas

1. W.L.F. Amarengo, D.P. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 3^a ed. (1988) 391p.
2. W. Quintilio, A.F. Sotelo, A.M.P. Felicissimo, *Spectrosc. Lett.*, 27 (1994) 605.
3. R. Barbiéri, L. Massabni, C.R. Bellato, *Quim. Nova*, 14 (1991) 212.
4. L. Malatesta, L. Naldini, G. Simonetta, F. Cariati, *Coord. Chem. Rev.*, 1 (1966) 255.
5. R. Kanthers, J. Bour, P. Schlebos, W. Bosman, H. Behm, J. Steggerda, L.N. Ito, L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2591.
6. Z. Demidowicz, R.L. Johnston, J.C. Machell, D.M.P. Mingos, I.D. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 1751.

Os compostos obtidos foram caracterizados mediante a utilização das seguintes técnicas:

Espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Brucker de 200 e 500 MHz, com amostras dissolvidas em $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, CDCl_3 , MeOH, CH_2Cl_2 ou TMU e padrão de H_3PO_4 85% em D_2O .

Análise realizada na Central Analítica IQ/USP.

Difração de raio-X

A difração de raios-X foi obtida em um difratômetro CCD plataforma SMART Brucker-Siemens, radiação $\text{MoK}\alpha$ 0,71073 Å.

Análise realizada no Instituto de Ciências de Materiais, CSIC - Madri – Espanha.

Os programas utilizados para elucidação da estrutura foram SHELXL 90 [1] e SHELXL [2].

FABMS

Os espectros de massa, na região de 2000 a 5600 m/e , foram obtidos em espectrômetro VG 7070-HF Analytical de alta e baixa resolução por bombardeamento de feixes gasosos de Xe, utilizando a matriz MNBA e referência CsI.

Análise realizada na Universidade de Minnesota - USA.

Espectroscopia Raman

Os espectros na região de 100 a 1800 cm^{-1} , foram obtidos em espectrofotômetro Renishaw Ramanscope “system 3000” com detetor CCD, equipado com microscópio Olympus BTH2 com objetiva de aumento 80 vezes e radiação excitante de 632,8 nm de um laser de He-Ne spectra physics.

Análise realizada no laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ/USP.

Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-visível

Os espectros na região ultravioleta-visível foram obtidos em espectrofotômetro Hitachi U3000, operando na região de 200 a 600 nm com cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm e abertura de fenda igual a 1,0 nm. *Análise realizada no laboratório do Prof. Hermi F. de Brito – IQ/USP.*

Espectroscopia na região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho, 2000 a 500 cm^{-1} , foram obtidos em espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 1750 FT-IR, em discos de KBr.

Análise realizada na Central Analítica IQ/USP.

Análise Termogravimétrica

As curvas TG e TGA foram registradas em um aparelho Shimadzu TGA-50, sob atmosfera oxidante (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de

temperatura de 25 a 900 °C em cadinho de alumina sem tampa. *Análise realizada no laboratório das professoras Denise de O. Silva e Vera Regina L. Constantino - IQ/USP.*

Medida de condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro Digimed DM-31, utilizando uma solução padrão de KCl com condutância específica de 146,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e uma célula de constante $K = 0,1 \text{ cm}^{-1}$. A amostra com concentração de $3,51 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ foi dissolvida em acetonitrila.

Análise realizada no laboratório das professoras Denise de O. Silva e Vera Regina L. Constantino - IQ/USP.

4.1. Referências bibliográficas

1. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, A 46 (1990) 467.
2. G.M. Sheldrick, SHELXL-97, University of Göttingen, Göttingen, Germany, (1997).

5.1. *Cluster* trimetálico $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$

O *cluster* trimetálico $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ foi obtido a partir dos precursores $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em acetona, no mesmo frasco Schlenk, sob atmosfera de N_2 .

Este tipo de reação envolveu a substituição do ligante volumoso (PPh_3), coordenado ao metal central (Pd), pelo grupo metálico (SnCl_3^-) aumentando o número de coordenação de 7 para 8 e permanecendo o produto com 16-elétrons de valência.

Este novo composto, PdAu_6Sn_2 , apresentou algumas dificuldades, como:

- i. Baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos (ex. CH_2Cl_2 , CH_3CN , CHCl_3 , MeOH , EtOH , acetona, etc.) com exceção do solvente TMU;
- ii. Pouca estabilidade em solução, preparada a partir de solventes orgânicos, à temperatura ambiente e em atmosfera oxidante.

Esta última propriedade é comum à todos os outros *clusters* de Au, sintetizados no laboratório, o que torna necessário preparar a amostra no instante de realizar as análises espectroscópicas, como por exemplo, a de ressonância magnética nuclear.

5.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com $\{^1\text{H}\}$

A caracterização do *cluster* PdAu_6Sn_2 iniciou-se com a técnica de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$.

Através de duas amostras diferentes, resultantes da **reação (I)** foram obtidos os espectros nomeados como A e B.

O espectro A (**fig. 5-1**) refere-se à alíquota retirada poucos minutos depois que a solução mudou de cor e o espectro B (**fig. 5-2**) foi obtido a partir do precipitado de cor laranja formado na cristalização com acetona e éter dietílico.

Através destes dois espectros foi possível definir os picos que apareceriam apenas no precipitado e assim iniciar uma seleção prévia das impurezas que seriam eliminadas na cristalização.

As atribuições e os deslocamentos químicos observados nos espectros A e B são mostrados na **tabela 5-1**.

Tabela 5-1. Parâmetros espectrais de RMN para o *cluster* PdAu₆Sn₂.

Espectros	δ	Picos e Atribuições
A	46,99	<i>Singlete com satélite</i> , caracterizado como subproduto.
A	44,64	<i>Singlete</i> , caracterizado como subproduto.
A	34,00	<i>Singlete</i> , caracterizado como subproduto.
A	49,00	<i>Singlete (pico largo)</i> , caracterizado como novo produto.
B	49,00	<i>Singlete (pico largo)</i> , caracterizado como novo produto.

Os resultados da ressonância levam a concluir que apenas o pico em 49 ppm, observado nos dois espectros, refere-se ao novo composto PdAu₆Sn₂ e os outros deslocamentos químicos são produtos secundários formados na reação (I).

O pico singlete em 49 ppm, foi atribuído aos átomos de fósforos equivalentes ligados aos de ouro (P-Au). A ausência de outros acoplamentos no espectro comprova que não há fósforos coordenados ao Pd, como havia no precursor PdAu₆.

Figura 5-1. Espectro A de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em solvente acetona, a 30 °C.

Figura 5-2. Espectro B de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em solvente CD_2Cl_2 , a 30 °C.

5.1.2. Espectroscopia vibracional (Infravermelho) e Raman

Através da espectroscopia de absorção (IV) e espalhamento inelástico de luz (Raman) foi possível o estudo da estrutura do *cluster* PdAu₆Sn₂.

O espectro de absorção do composto (fig. 5-3), na região do infravermelho, apresentou diversas bandas, sendo a maioria atribuídas ao ligante PPh₃ e apenas uma em 1186 cm⁻¹ que correspondia ao estiramento do contra-íon NO₃⁻, evidenciou que o *cluster* em discussão era catiônico.

Utilizando a espectroscopia Raman (fig. 5-4) verificou-se a presença de uma banda com modo normal de estiramento do grupo SnCl₃⁻ em 292 cm⁻¹, esta atribuição foi dada em relação ao artigo referente a banda de Infravermelho [1], o que confirmou a inclusão do metal Sn na estrutura do *cluster* precursor PdAu₆.

As atribuições das bandas nos espectros de IV e Raman, referentes ao ligante PPh₃, foram baseadas nos trabalhos de Whiffen [2] e Clark [3]. Nele, os modos vibracionais foram diferenciados por letras, como *q*, *r*, *t* X-sens que pertencem à mesma representação de simetria do tipo A₁ (totalmente simétrico) e o movimento de estiramento C-X. Enquanto os modos vibracionais *x*, *y* pertence à espécie de simetria B₂ (anti-simétrico) e envolvem o movimento de deformação C-X.

A seguir, um breve comentário sobre os modos vibracionais, mais frequentes, listados nas tabelas 5-2 e 5-3.

O modo **X-sens** corresponde ao grupo **Ph-X**, no qual a frequência depende da massa substituinte X.

Os movimentos vibracionais representados por $\nu \phi$ (C-C); $f \gamma$ (C-H); e $b \beta$ (C-H) são referentes, respectivamente, a deformação dos ângulos de ligação do anel fora do plano de simetria B_2 ; do grupo (C-H) fora do plano de simetria B_2 ; e do grupo (C-H) no plano de simetria A_1 .

Os modos $n \nu$ (C-C); $m \nu$ (C-C); e (C-H) são devidos ao estiramento das ligações: (C-C) de simetrias B_1 e A_1 ; e (C-H) de simetria A_1 .

A representação **p-anel** refere-se a “ring breathing” uma contração (expansão) do anel nos triângulos formados pelos carbonos 1, 3, 5 e uma expansão (contração) do anel nos triângulos formados pelos carbonos 2, 4, 6, todos de simetria A_1 .

As combinações $h + j$; $h + i$; $h + g$; $f + i$; $h + f$; $j + i$; $j + g$; $j + f$; $g + i$; $g + f$; e os modos normais f, g, h, i, j são atribuídas à deformação fora do plano do grupo C-H.

As letras ν, w referem-se ao modo vibracional de deformação do anel.

Tabela 5-2. Números de ondas ν e intensidades das bandas registradas no espectro de absorção, na região do infravermelho, referentes ao *cluster* PdAu₆Sn₂ e suas respectivas atribuições.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) e Intensidades	Atribuições tentativas
506 (s)	<i>y</i> X-sens
533 (s)	<i>y</i> X-sens
691 (vs)	$\nu \phi$ (C-C)
710 (s)	<i>f</i> γ (C-H)
750 (s)	<i>f</i> γ (C-H)
998 (m)	<i>p</i> -anel
1028 (w)	<i>b</i> β (C-H)
1098 (s)	<i>q</i> X-sens
1164 (w)	<i>c</i> β (C-H)
1186 (m)	$\nu(\text{NO}_3^-)$ [4, 5]
1312 (w)	$\nu + s$
1332 (w)	<i>o</i> ν (C-C)
1435 (s)	<i>n</i> ν (C-C)
1480 (m)	<i>m</i> ν (C-C)

Obs: As intensidades das bandas de absorção, na região do IV, foram definidas nas abreviaturas.

Na tabela seguinte (tabela 5-3), há uma lista dos principais números de ondas e suas atribuições registradas no espectro Raman.

Neste espectro, observaram-se dois fatos relevantes, o primeiro devido a elevação da linha base, denotando a fluorescência da amostra e o segundo, a ausência da maioria das bandas que estavam presentes no Infravermelho. Este fato se deve, provavelmente, a baixa intensidade das mesmas.

Tabela 5-3. Principais bandas observadas no espectro Raman referentes ao *cluster* PdAu₆Sn₂ e suas respectivas atribuições.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Atribuições tentativas
292	ν SnCl ₃ ⁻
533	γ X-sens
998	p -anel
1028	b β (C-H)
1098	q X-sens
1676	$f+i$

Figura 5-3. Espectro de absorção, na região do IV, com da amostra PdAu_6Sn_2 no estado sólido contida em discos de KBr.

Figura 5-4. Espectro Raman com o laser He-Ne incidindo em um pequeno cristal da amostra PdAu₆Sn₂.

5.1.3. Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos - FABMS

A espectrometria de massa (*FABMS*) aliada às outras técnicas de caracterizações como RMN, condutividade e análise térmica são muito úteis na determinação correta da fórmula molecular de *clusters* metálicos.

Os cálculos dos fragmentos catiônicos do *cluster* PdAu₆Sn₂ foram baseados nas combinações isotópicas dos elementos químicos envolvidos. Assim Pd tem massa atômica média igual a 106,42 u; Au 196,97 u; Sn 118,69 u; P 30,97 u; C 12,01 u.; H 1,01 u; Cl 35,45 u; N 14,01 u; e O 16,00 u.

Para o *cluster* PdAu₆Sn₂ o primeiro fragmento iônico positivo de maior massa foi caracterizado como $[M]^+ = [Pd(SnCl_3)_2(AuPPh_3)_6]^+ = 3312,10 \text{ m/e}$ (fig.5-5). Em geral, os fragmentos dos *clusters* de Au com ligantes fosfinicos são formados a partir da perda de uma ou mais espécies do tipo: PPh₃, Ph, AuPPh₃, Cl.

Na **tabela 5-4** são apresentados os fragmentos catiônicos, do *cluster* [Pd(AuPPh₃)₆(SnCl₃)₂](NO₃)₂, registrados no espectro massa com suas respectivas intensidades.

Tabela 5-4. Fragmentos de massa com seus respectivos valores teóricos (V_t) e experimentais (V_e) e intensidades relativas (I_r) do *cluster* PdAu₆Sn₂.

Fragmentos e I_r (%)	V_t (m/e)	V_e (m/e)
$[M]^+$ (3)	3312,06	3312,10
$[M - Cl]^+$ (10)	3276,61	3276,20
$[M - 2 Cl - 2 Ph]^+$ (38)	3086,94	3086,50
$[M - (AuPPh_3) - Cl]^+$ (38)	2817,35	2818,30
$[M - (AuPPh_3) - (SnCl_4)]^+$ (61)	2592,30	2592,00
$[M - (AuPPh_3) - (PPh_3) - (SnCl_4)]^+$ (35)	2330,01	2329,60
$[M - 2 (AuPPh_3) - (SnCl_4)]^+$ (100)	2133,05	2133,40
$[M - 2 (AuPPh_3) - (SnCl_6)]^+$ (52)	2062,14	2062,04

Figura 5-5. Espectro de massa (FABMS) do *cluster* PdAu_6Sn_2 , utilizando a matriz MNBA e referência CsI, na região de 2000 a 5000 m/e .

5.1.4. Análise termogravimétrica

Aliada a outras técnicas já mencionadas, a análise termogravimétrica (*TGA* e *DTG*) foi fundamental na determinação da fórmula molecular do *cluster* PdAu₆Sn₂.

Um fator positivo para realizar tal estudo foi a utilização da amostra no estado sólido, uma vez que a mesma apresenta certa limitação na sua solubilização em solventes orgânicos.

O processo de termodecomposição observado nas curvas TGA/DTG (fig. 5-6) do composto, iniciou-se a 24 °C, foi acentuado a 196 °C e finalizou-se em 895 °C (tabela 5-5). Nestes intervalos de temperaturas ocorreram perdas de massas totalizando 56,30% (teórico - 55,58%), sendo a maior perda de massa caracterizada pela queima da PPh₃ na forma de CO₂. Os valores experimental e teórico são bastante próximos o que confirma a estequiometria proposta de 1Pd: 6Au: 2Sn, para *cluster* PdAu₆Sn₂.

Tabela 5-5. Valores percentuais da perda de massa do *cluster* PdAu₆Sn₂.

Intervalo de temperatura (°C)		Perda de massa experimental (%)
1º)	24 – 196	2,30
2º)	196 – 895	54,00

O cálculo da perda de massa teórica (m) para o *cluster* PdAu_6Sn_2 foi baseado na massa molar (MM) do composto e na dos metais (m_I), que foram caracterizados como produto não volatilizado na temperatura final de 900 °C (*expressões I e II*).

$$\text{MM} \cdot x\% = m_I \cdot 100\%; \quad (x = \text{percentual da massa dos metais}) \quad (\text{I})$$

$$m = 100 - x \quad (\text{II})$$

Figura 5-6. Curvas TGA/DTG do *cluster* PdAu_6Sn_2 , sob atmosfera oxidante, no intervalo de 25 - 900 °C.

5.1.5. Solubilização em Detergentes NaLS e CTAB

O *cluster* PdAu₆Sn₂ apresentou pouca solubilidade nos solventes orgânicos mais comuns como, MeOH, EtOH, acetona, CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃CN. Apenas em TMU sua solubilidade foi total.

Devido a esta dificuldade foram utilizados os detergentes: aniônico NaLS e catiônico CTAB em solução aquosa, a fim de aumentar a solubilidade do composto em outros solventes e também verificar a estabilidade dos *clusters* heterometálicos de ouro em meio aquoso.

5.1.5.1. Preparação, caracterização e resultados

Este ensaio foi realizado em três etapas: preparação, caracterização e resultados das amostras do ligante, PPh₃, e do *cluster* PdAu₆Sn₂.

a) Preparação

Primeiramente preparou-se uma solução do detergente NaLS ou CTAB (1×10^{-2} M) em 10 mL de H₂O destilada. A seguir, misturou-se, na mesma, o ligante PPh₃ ($1,4 \times 10^{-2}$ M) e em outro recipiente uma pequena quantidade do *cluster* PdAu₆Sn₂; após 10 minutos no ultra-som a solução tornou-se, respectivamente, incolor e levemente colorida. Estas misturas foram filtrada em papel de filtro e o filtrado foi recolhido em um béquer para ser posteriormente utilizado como amostra.

As soluções foram mantidas à temperatura ambiente, em frascos âmbar com tampas de plástico.

b) Caracterização

As amostras preparadas na etapa (a), foram utilizadas em um espectrofotômetro UV/vis. Nesta caracterização, o “*branco*” tido como uma solução de referência era um dos detergentes (NaLS ou CTAB) em meio aquoso.

c) Resultados

Nos espectros (**fig. 5-7**) obtidos na região do UV/vis com $\text{PPh}_3 + \text{CTAB}$ obteve-se absorção máxima em 284 nm e com o *cluster* $\text{PdAu}_6\text{Sn}_2 + \text{CTAB}$ em 283 nm. Nestes dois casos os valores de absorção são muito próximos, o que confirma que a banda em questão refere-se a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ atribuída ao grupo fenil do ligante PPh_3 . Este dado indica que o *cluster* em questão é parcialmente solúvel no meio.

Com estes resultados verificou-se também a estabilidade do composto, à temperatura ambiente e em solução aquosa, por 24 horas. Esta conclusão se deu pelo fato que a intensidade da banda não se alterou e não ocorreu desdobramento da mesma neste período de tempo.

Os espectros (**fig. 5-7**) na região do UV/vis com a $\text{PPh}_3 + \text{NaLS}$ e com o *cluster* $\text{PdAu}_6\text{Sn}_2 + \text{NaLS}$ foram praticamente os mesmos aos apresentados acima.

Figura 5-7. Espectros de Absorção *versus* comprimento de onda, na região do UV/vis, do *cluster* PdAu_6Sn_2 com os detergentes CTAB e NaLS em meio aquoso com o ligante PPh_3 e o *cluster* PdAu_6Sn_2 .

5.2. Cluster bimetálico $[\text{Pt}(\text{AuPPh}_3)_8](\text{NO}_3)_2$

O *cluster* PtAu_8 foi preparado pela primeira vez por Steggerda et alii [6], utilizando os precursores $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ e $[\text{Au}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$.

A nova preparação deste *cluster* envolveu os mesmos precursores citados acima, mais o agente redutor NaBH_4 . Esta reação foi mantida sob atmosfera de N_2 e agitação por 30 minutos; o que demonstrou a eficiência e segurança do método, comparado com a síntese relatada inicialmente por Steggerda, que envolvia tempo de reação, de 24 a 48 horas, sob atmosfera de H_2 .

cluster 16 elétrons

composto de cor marrom escuro

O *cluster* PtAu_8 é um material cristalino, solúvel na maioria dos solventes orgânicos, tais como MeOH , EtOH , CH_3CN , CH_2Cl_2 , acetona, CHCl_3 e insolúvel em éter dietílico e benzeno.

5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com $\{^1\text{H}\}$

O estudo por RMN para o *cluster* PtAu_8 foi importante, primeiro para verificar a presença de satélites referentes a ^{195}Pt e as posições de coordenação dos átomos de fósforo aos metais de ouro e segundo para calcular a constante de acoplamento e compará-la com os dados da literatura [6].

Neste espectro (**fig. 5-8**) pode-se observar um singlete em 58,89 ppm relativo ao sinal (P-Au) indicando a equivalência dos 8 átomos de fósforo presentes no *cluster* e satélites em 60,11 ppm e 57,66 ppm com $^2J_{(\text{P-Pt})} = 496 \text{ Hz}$, atribuídos ao isótopo de ^{195}Pt acoplado aos átomos de fósforo ligados aos de ouro (Pt-Au-P).

Figura 5-8. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do *cluster* PtAu_8 , em solvente acetona- D_2 , a 30 °C.

5.2.2. Espectroscopia eletrônica (UV/vis)

Geralmente, os *clusters* de Au de 16-elétrons apresentam coloração marrom, marrom esverdeado ou preto e os de 18-elétrons as tonalidades vão do alaranjado ao marrom avermelhado [7]. Os compostos altamente coloridos apresentam espectros eletrônicos distintos e podem ser úteis na caracterização dos mesmos.

Uma das características espectrais importante entre *clusters* de 16- e 18-elétrons é que os de 16-elétrons apresentam bandas de absorção razoavelmente bem definidas enquanto os de 18-elétrons apresentam bandas mais suaves atribuídas como ombros [8,9].

Para o composto PtAu₈ o espectro de absorção (fig. 5-9), na região do UV/vis, apresentou bandas de absorção bem definidas, como seria esperado para um *cluster* de 16 elétrons. As bandas podem ser atribuídas às transições do grupo fenil $\pi \rightarrow \pi^*$, presentes no ligante PPh₃, e estão de acordo com os dados da literatura [10].

Tabela 5-5. Dados do espectro eletrônico do *cluster* PtAu₈.

λ_{max} (nm) e Intensidades
429,0 (sh), 395,5 (sh), 354,5 (vs) e 325,0 (s)

Figura 5-9. Espectro eletrônico do *cluster* PtAu_8 , em solvente acetona, a temperatura ambiente.

5.3. Cluster bimetálico $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$

O objetivo central na preparação deste *cluster* foi conseguir um monocristal de tamanho adequado para obter sua estrutura por difração de raios-X. Uma vez que, não havia referência de estrutura na literatura.

Assim, o composto $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$, foi obtido a partir da reação de substituição do contra-íon NO_3^- , presente no *cluster* precursor $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, pelo grupo PF_6^- (reação II).

(II)

cluster 16 elétrons

cluster 16 elétrons

composto de cor marrom

composto de cor marrom avermelhado

Este novo composto mostrou total solubilidade na maioria dos solventes orgânicos como acetona, MeOH, EtOH, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3CN e insolubilidade em éter dietílico e benzeno.

5.3.1. Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com $\{^1\text{H}\}$

O resultado apresentado no espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para o *cluster* $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$ (fig. 5-10) foi utilizado para verificar as posições de coordenação dos grupos funcionais dos átomos de fósforo pertencentes ao ligante (PPh_3) aos diferentes metais (Au, Pd) presentes no composto.

A observação mais importante deste estudo foi a presença do multipletto, em campo alto, que é característica para o contra-íon PF_6^- , no qual indicou que houve a substituição do contra-íon NO_3^- por PF_6^- .

Na **tabela 5-6**, foram colocados os valores de deslocamento químico e as constantes de acoplamento em relação aos átomos de fósforo e flúor, núcleos magnéticos visíveis em RMN.

Tabela 5-6. Parâmetros espectrais de RMN para o *cluster* $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$.

δ	J (Hz)	Atribuições
45,4	$^3J_{\text{P-P}} = 31$	<i>dublete</i> , referente ao grupo P-Au acoplado a 1 átomo de P-Pd
57,3	$^3J_{\text{P-P}} = 31$	<i>multipletto</i> , referente ao grupo P-Pd acoplado a 6 átomos de P-Au
- 148,5	$^1J_{\text{P-F}} = 712$	<i>multipletto</i> , referente ao acoplamento dos átomos de P-F

Figura 5-10. Espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do *cluster* $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$, em solvente CDCl_3 , a 30 °C.

5.3.2. Espectrometria de massa com bombardeamento por átomos rápidos – FABMS

Os resultados obtidos pela técnica FABMS vieram complementar a caracterização do *cluster* $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$ e confirmar a fórmula molecular que a seguir foi determinada por difração de raios-X.

Neste caso, o espectro de massa do *cluster* heterometálico em questão (fig. 5-11) apresentou picos de fragmentos catiônicos relacionados à parte catiônica = M e aniônica = X do composto, sendo o primeiro pico caracterizado por $[\text{M} + \text{X}]^+$ igual a em 3269,22 m/e, onde M corresponde a $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]$ e X a (PF_6) . Este e outros fragmentos de menor massa foram listados na tabela 5-7.

Tabela 5-7. Valores teórico (V_t) e experimental (V_e) dos fragmentos catiônicos de massa e intensidades relativas (I_r) do *cluster* $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$.

Fragmentos e I_r (%)	V_t (m/e)	V_e (m/e)
$[\text{M} + \text{X}]^+ (25)$	3269,22	3269,00
$[\text{M} - \text{PPh}_3 + \text{X}]^+ (100)$	3006,93	3006,40
$[\text{M} - \text{PPh}_3]^+ (30)$	2861,96	2861,50
$[\text{M} - \text{AuPPh}_3]^+ (5)$	2665,00	2664,70
$[\text{M} - \text{AuPPh}_3 - \text{PPh}_3 + \text{X}]^+ (45)$	2547,67	2547,30

Continuação da tab. 5-7

$[M - AuPPh_3 - 2(PPh_3) - Ph]^+ (55)$	2063,31	2062,80
--	---------	---------

Os espectros de RMN e FABMS apresentados para o *cluster* $PdAu_6(PF_6)_2$ já haviam sido relatados na minha dissertação de mestrado, porém a elucidação da estrutura por difração de raios-X deste composto só foi possível no doutorado, o que tornou necessário a repetição dos resultados espectrais.

Figura 5-11. Espectro de massa (FABMS) do *cluster* $PdAu_6(PF_6)_2$, nas regiões de 2000 a 5600 m/e .

5.3.3. Difração de raios-X

A estrutura cristalina e molecular do *cluster* heterometálico $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$ foi determinada em um difratômetro CCD.

Para a resolução da estrutura foram necessários a seleção do monocristal com o auxílio de um microscópio de luz polarizada e a montagem do monocristal, que foi preso em um capilar de vidro com uma cola de secagem rápida e após 24 horas foi utilizado no difratômetro (*vide esquema abaixo*).

Montagem do cristal:

Com a conclusão das etapas acima foram obtidos os dados cristalográficos, medidas de intensidade e a resolução e o refinamento realizado nos programas: SHELX e SHELX-90.

A célula unitária do cristal triangular marrom avermelhado apresentou um sistema cristalino *triclinico*, de densidade igual à $1,874 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, com volume de $12102 (4) \text{ \AA}^3$ que corresponde a um valor muito alto devido ao grande número de átomos, total de 259 átomos, existentes na molécula analisada. Estes e outros detalhes cristalográficos e experimentais foram listados nas tabelas 5-8 e 5-9. Esta última, refere-se aos

comprimentos das ligações entre Pd-Au e Au-Au e os ângulos entre P-Pd-Au e Au-Pd-Au.

Na unidade assimétrica da célula unitária 2 moléculas foram encontradas mas, ambas são quimicamente equivalentes (**fig. 5-12**).

Um fato curioso na estrutura do referido *cluster* foi a ausência dos átomos do ânion PF_6^- . Provavelmente, estes não foram encontrados devido a sua desordem e ocupação parcial. Todas as tentativas para encontrar o ânion falharam, porém por RMN e pela medida de condutividade molar que apresentou valor igual a $231,05 \text{ mho.cm}^2.\text{mol}^{-1}$ em solução de acetonitrila, indicando eletrólito na proporção 1:2 [12], pode-se comprovar sua presença no composto.

A estrutura molecular do cátion (**fig. 5-12 e 5-13**) mostra geometria de faces triangulares de fragmentos icosaédricos, forma mais estável quando comparada a outros tipos de estruturas esferoidais, com metal central Pd. O átomo de Pd é ligado a uma molécula PPh_3 e seis átomos de ouro que, por sua vez, estão ligados a seis moléculas PPh_3 . Esta estrutura é isoeletrônica e isoestrutural ao *cluster* $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ [5]. A distância da ligação Au-Pd varia de 2,643(3) [2,643(3)] à 2,702(3) [2,710(3)] Å (os dados da segunda molécula foram colocados entre colchetes). O comprimento das ligações Au-Pd varia de 2,271(10) [2,273(10)] à 2,311(9) [2,305(10)] e a distância Au-Au varia de 2,712(2) [2,695(2)] à 2,902(2) [2,985(2)] Å. Todos esses valores são similares aos encontrados no *cluster* isoestrutural de Pt, mencionado acima. O mesmo ocorre com os ângulos.

Tabela 5-8. Dados cristalográficos do cluster PdAu₆(PF₆)₂

Grupo espacial	Triclínico, P1
Temperatura (K)	293 (2)
a (Å)	17,138 (3)
b (Å)	27,263 (5)
c (Å)	27,543 (6)
α (°)	101,70 (3)
β (°)	105,80 (3)
γ (°)	90,19 (3)
Volume (Å ³)	12102 (4)
Densidade calculada (mg.m ⁻³)	1,874
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	7,575
Formula	C ₁₂₆ H ₁₀₅ Au ₆ F ₁₂ P ₉ Pd
Massa molecular (u.)	3414,03
Comprimento de onda (Å)	0,71073
Reflexões coletadas	39 152/23 620 [$R_{\text{int}} = 0,1089$]

Continuação da tab. 5-8

Índice R final [$I > 2 \sigma(I)$]	$R_1 = 0,1149$, $wR_2 = 0,2669$
Índice R (todos os dados)	$R_1 = 0,1318$, $wR_2 = 0,2790$

Tabela 5-9. Comprimentos de ligação selecionados [Å] e ângulos [°] para o *cluster* PdAu₆(PF₆)₂.

Molécula I		Molécula II	
Au(1)-P(1)	2.290(10)	Au(7)-P(7)	2.291(11)
Au(1)-Pd(1)	2.702(3)	Au(7)-Pd(2)	2.643(3)
Au(1)-Au(4)	2.723(2)	Au(7)-Au(11)	2.695(2)
Au(1)-Au(2)	2.870(2)	Au(7)-Au(10)	2.886(2)
Au(1)-Au(5)	2.897(2)	Au(8)-P(8)	2.285(8)
Au(2)-P(2)	2.306(10)	Au(8)-Pd(2)	2.662(3)
Au(2)-Pd(1)	2.691(3)	Au(8)-Au(9)	2.804(2)
Au(2)-Au(3)	2.820(2)	Au(8)-Au(12)	2.861(2)
Au(2)-Au(6)	2.839(2)	Au(9)-P(9)	2.302(10)
Au(2)-Au(4)	2.903(2)	Au(9)-Pd(2)	2.710(3)
Au(3)-P(3)	2.304(10)	Au(9)-Au(12)	2.711(2)
Au(3)-Pd(1)	2.689(3)	Au(9)-Au(10)	2.985(2)

Continuação da tab. 5-9

Au(3)-Au(6)	2.712(2)	Au(10)-P(10)	2.305(10)
Au(4)-P(4)	2.279(10)	Au(10)-Pd(2)	2.690(3)
Au(4)-Pd(1)	2.670(3)	Au(10)-Au(11)	2.824(2)
Au(4)-Au(5)	2.867(2)	Au(10)-Au(12)	2.840(2)
Au(5)-Pd(1)	2.643(3)	Au(11)-Pd(2)	2.687(3)
Au(6)-P(6)	2.271(10)	Au(12)-P(12)	2.299(10)
Au(6)-Pd(1)	2.666(3)	Au(12)-Pd(2)	2.708(3)
Pd(1)-P(13)	2.309(10)	Pd(2)-P(14)	2.293(9)
P(13)-Pd(1)-Au(5)	85.0(2)	P(14)-Pd(2)-Au(7)	100.1(2)
P(13)-Pd(1)-Au(6)	92.5(2)	P(14)-Pd(2)-Au(8)	80.0(2)
Au(5)-Pd(1)-Au(6)	148.62(12)	Au(7)-Pd(2)-Au(8)	139.18(12)
P(13)-Pd(1)-Au(4)	133.4(3)	P(14)-Pd(2)-Au(11)	97.5(2)
Au(5)-Pd(1)-Au(4)	65.30(7)	Au(7)-Pd(2)-Au(11)	60.73(7)
Au(6)-Pd(1)-Au(4)	95.49(9)	Au(8)-Pd(2)-Au(11)	160.09(12)
P(13)-Pd(1)-Au(3)	94.8(2)	P(14)-Pd(2)-Au(10)	159.7(2)
Au(5)-Pd(1)-Au(3)	150.51(12)	Au(7)-Pd(2)-Au(10)	65.52(8)
Au(6)-Pd(1)-Au(3)	60.86(7)	Au(8)-Pd(2)-Au(10)	120.29(10)
Au(4)-Pd(1)-Au(3)	128.78(10)	Au(11)-Pd(2)-Au(10)	63.35(7)
P(13)-Pd(1)-Au(2)	153.2(2)	P(14)-Pd(2)-Au(12)	133.4(3)

Continuação da tab. 5-9

Au(6)-Pd(1)-Au(2)	64.00(7)	Au(8)-Pd(2)-Au(12)	64.39(7)
Au(4)-Pd(1)-Au(2)	65.56(8)	Au(11)-Pd(2)-Au(12)	126.08(11)
Au(3)-Pd(1)-Au(2)	63.23(8)	Au(10)-Pd(2)-Au(12)	63.49(8)
P(13)-Pd(1)-Au(1)	138.0(3)	P(14)-Pd(2)-Au(9)	128.4(3)
Au(5)-Pd(1)-Au(1)	65.62(7)	Au(7)-Pd(2)-Au(9)	131.48(11)
Au(6)-Pd(1)-Au(1)	128.25(10)	Au(8)-Pd(2)-Au(9)	62.91(7)
Au(4)-Pd(1)-Au(1)	60.92(7)	Au(11)-Pd(2)-Au(9)	105.67(10)
Au(3)-Pd(1)-Au(1)	97.07(10)	Au(10)-Pd(2)-Au(9)	67.11(8)
Au(2)-Pd(1)-Au(1)	64.30(7)	Au(12)-Pd(2)-Au(9)	60.05(7)

Os dados cristalográficos completos estão listados no apêndice A.

Figura 5-12. Desenho ORTEP do *cluster* $\text{PdAu}_6(\text{PF}_6)_2$. Os anéis do grupo fenil foram omitidos para maior clareza [11].

Figura 5-13. Estrutura molecular do *cluster* $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{PF}_6)_2$.

5.4. Instrumentação para ensaios catalíticos

O *cluster* PdAu₆ foi testado como catalisador na reação de hidrogenação do 1,5-COD. O teste foi realizado no laboratório da Prof^a. Dr^a. Elena V. Gusevskaya da UFMG.

As reações catalíticas foram conduzidas em dois tipos de reatores: uma autoclave de aço inoxidável 316 de 30 mL (esquema 1), equipada com uma camisa de vidro com agitação magnética a alta pressão e um reator de vidro conectado à uma bureta para monitorar o consumo de gás H₂ (esquema 2).

As reações foram acompanhadas por cromatografia gasosa utilizando-se um equipamento acoplado a um espectrômetro de massa.

Esquema 1 - Reator de aço inoxidável

Esquema 2 - Reator de vidro

5.4.1. Testes catalíticos

Nos reatores de aço inoxidável (autoclave) e de vidro, demonstrados nos esquemas 1 e 2, foram colocados o *cluster* PdAu₆, o substrato 1,5-COD e o solvente MeOH. No reator de vidro essa mistura reagente foi mantida sob agitação em atmosfera de H₂, à 50 °C e pressão ambiente (~1 bar). Decorrido o tempo determinado para a reação, a solução resultante foi retirada do reator e analisada por cromatografia gasosa. O resultado mostrou que o *cluster* não apresentou atividade catalítica significativa na hidrogenação do substrato, sendo os produtos detectados apenas na quantidade de traços. Entretanto, quando a mistura reagente foi mantida em uma autoclave em condições reacionais mais drásticas com P = 40 bar de H₂ e T = 50 °C (o aquecimento da solução foi mantido em banho de silicone termostatizado), foram obtidos até 40% de conversão e seletividade total, sendo um dos produtos o COE de até 36% e o COA,

totalmente hidrogenado, formado em pequenas proporções, com uma razão substrato/catalisador = 170 (esquema 3).

Esquema 3 - Transformações do 1,5-ciclooctadieno

Os compostos formados a partir da reação descrita no esquema 3 são os isômeros **1,3-COD** e o **1,4-COD**, o **COE** parcialmente hidrogenado (*hidrogenação seletiva*) e o **COA**, produto de hidrogenação completa do substrato.

A partir desses resultados, pode-se concluir que a hidrogenação do 1,5-COD com o catalisador PdAu₆ é seletiva, pois somente uma dupla do dieno foi hidrogenada formando o COE, o que é muito interessante do ponto de vista catalítico.

Na **tabela 5-10**, são apresentados os principais resultados obtidos na reação de hidrogenação catalítica do *cluster* PdAu₆ com o substrato 1,5-COD.

Tabela 5-10. Hidrogenação do 1,5-COD com o catalisador PdAu₆ em sistema homogêneo.

Exp.	Cat.	n(cat.)/mmo l	Tempo/ h	Conversão ^b /%	Distribuição dos produtos ^b /%			
					COA	COE	1,3-COD	1,4-COD
1 ^c	PdAu ₆	9,24.10 ⁻³	6	-	-	-	-	-
2 ^a	PdAu ₆	1,85.10 ⁻³	30	11	18	34	9	39
3 ^a	PdAu ₆	9,24.10 ⁻³	4	17	7	28	10	55
4 ^a	PdAu ₆	1,85.10 ⁻²	40	40	9	36	17	38

^a condições de reação: 3,14 mmol de 1,5-COD, 5 mL de MeOH, 50 °C, 40 bar de H₂;

^b determinadas por cromatografia gasosa;

^c 1 bar de H₂.

5.5. Referências bibliográficas

1. L.R. Allain, C.A.L. Figueiras, A. Abras, A.G. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.*, 7 (1996) 247.
2. D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
3. R.J.H. Clark, C.D. Flint, A.J. Hempleman, *Spectrochim. Acta*, 43 (1987) 805.
4. E.A. Allen, W. Wilkinson, *Spectrochim. Acta*, 30 (1974) 1219.
5. L.N. Ito, J.D. Sweet, A.M. Mueting, L.H. Pignolet, M.F.J. Schoondergang, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3696.
6. J.J. Bour, R.P.F. Kanters, P.P.J. Schlebos, J.J. Steggerda, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 107 (1988) 211.
7. D.M.P. Mingos, *Polyhedron*, 3 (1984) 1289.
8. D.R. Coulson, *Inorg. Synth.*, 13 (1972) 121.

9. M.F.J. Schoondergang, J.J. Bour, G.P.E. van der Strijdonck, P.P.J. Schlebos, W.P. Bosman, J.M.M. Smits, P.T. Beurskens, J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2048.
10. K.P. Hall, D.M.P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.*, 32 (1984) 237.
11. A.F. Sotelo, A.M.P. Felicissimo, P.G. Sal, *Inorg. Chim. Acta*, 348 (2003) 63.
12. W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971) 81.

CONCLUSÕES FINAIS

Este trabalho tratou da preparação, caracterização e reatividade dos *clusters* heterometálicos de ouro, paládio, platina e estanho com o ligante trifenilfosfina. Também foi feito um estudo preliminar sobre a estabilidade e solubilidade do *cluster* $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$. Os resultados obtidos estão resumidos abaixo:

I. A reação do $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{AuPPh}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ com $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resultou no *cluster* $[\text{Pd}(\text{AuPPh}_3)_6(\text{SnCl}_3)_2](\text{NO}_3)_2$. Nesta reação, ao que tudo indica, houve a substituição do ligante (PPh_3) coordenado ao metal central (Pd) pelo grupo (SnCl_3^-) . Este fato foi comprovado por RMN de ^{31}P onde um espectro com apenas um singleto foi atribuído aos átomos de fósforo coordenados a um tipo de metal, no caso (Au). Outra técnica utilizada para comprovar este resultado foi a espectroscopia Raman, sendo que, no espectro obtido, entre outras bandas, observa-se uma atribuída ao estiramento de ligação Sn-Cl em $291,6 \text{ cm}^{-1}$.

A fórmula molecular do *cluster* foi consolidada com o auxílio da espectrometria de massa – FABMS e da análise termogravimétrica TGA/DTG.

II. O estudo de estabilidade e solubilidade do *cluster* acima evidenciou que o mesmo é estável em detergentes (CTAB ou NaLS) em meio aquoso por 24 horas a temperatura ambiente e sua solubilidade é apenas parcial. Estas propriedades foram

comprovadas pelo espectro eletrônico, obtido na região do UV/vis, com uma banda em 283 nm referente ao ligante PPh₃.

III. A reação entre [Pt(PPh₃)₂Cl₂] e [Au(PPh₃)NO₃] resultou na formação do *cluster* [Pt(AuPPh₃)₈](NO₃)₂ este composto já havia sido preparado por Steggerda et alii, o que fizemos foi otimizar o método de preparação e tornar possível uma síntese empreendida com menos riscos e em menor tempo.

IV. A estrutura molecular do *cluster* [Pd(PPh₃)(AuPPh₃)₆](PF₆)₂ foi determinada por difração de raios-X e confirmada pelo espectro de massa FABMS.

V. Finalmente, os testes catalíticos com [Pd(PPh₃)(AuPPh₃)₆](NO₃)₂ realizados a temperatura de 50°C, pressão de 40 bar sob H₂, mais o substrato 1,5-COD mostraram que o *cluster* é um catalisador seletivo, o que o torna interessante do ponto de vista catalítico.

Tabela 7-1. Posição fracional selecionada para o *cluster* PdAu₆(PF₆)₂. Desvios entre parênteses.

Átomo	X/a	Y/b	Z/c
Au7	1.10768(11)	0.25661(7)	0.24726(7)
Au8	0.94084(10)	0.22006(7)	0.35919(6)
Au9	0.89581(10)	0.14819(7)	0.26640(7)
Au10	0.97347(10)	0.18392(7)	0.19410(6)
Au11	1.13157(10)	0.15822(7)	0.24092(7)
Au12	0.89535(10)	0.24614(7)	0.26017(7)
Pd2	1.03748(18)	0.20532(13)	0.29723(12)
P7	1.16294(85)	0.32999(53)	0.23939(58)
P8	0.87749(65)	0.23933(50)	0.42349(42)
P9	0.82590(80)	0.07299(51)	0.25386(49)
P10	0.91623(77)	0.15783(57)	0.10638(45)
P11	1.21688(78)	0.09677(47)	0.22489(49)
P12	0.81341(69)	0.30969(48)	0.24032(47)
P14	1.13302(63)	0.22000(45)	0.37586(41)
C711	1.13728(232)	0.38978(156)	0.27815(144)
C712	1.05752(410)	0.39304(276)	0.27655(260)
C713	1.04000(382)	0.43507(263)	0.30959(244)
C714	1.09704(429)	0.47551(279)	0.33276(261)
C715	1.17664(436)	0.46744(288)	0.33942(270)
C716	1.20278(469)	0.42487(320)	0.30569(302)
C721	1.13756(299)	0.33727(207)	0.17404(192)
C722	1.10645(368)	0.28481(252)	0.13597(238)
C723	1.08687(453)	0.29821(319)	0.07856(291)
C724	1.09289(375)	0.34628(269)	0.07285(242)
C725	1.11139(421)	0.38960(292)	0.10728(277)
C726	1.13444(328)	0.38608(225)	0.16212(211)
C731	1.27918(357)	0.32870(241)	0.26262(239)
C732	1.31289(483)	0.33052(315)	0.22769(304)

C733	1.40625(531)	0.33964(349)	0.23840(347)
C735	1.39909(551)	0.33438(356)	0.33233(348)
C734	1.43555(594)	0.33134(397)	0.28785(407)
C736	1.31059(415)	0.33391(271)	0.31414(264)
C811	0.89729(249)	0.30269(168)	0.46066(157)
C812	0.97435(295)	0.32210(199)	0.47620(186)
C813	0.99460(287)	0.37102(195)	0.51215(181)
C814	0.93423(312)	0.39850(210)	0.52671(196)
C815	0.85726(307)	0.37425(208)	0.50984(194)
C816	0.83364(276)	0.32901(188)	0.47595(176)
C821	0.76998(243)	0.23400(164)	0.39875(153)
C822	0.73054(324)	0.24507(218)	0.35003(205)
C823	0.64697(308)	0.24847(207)	0.32951(194)
C824	0.59871(395)	0.23282(267)	0.35822(256)
C825	0.63292(374)	0.21264(251)	0.40044(240)
C826	0.71929(307)	0.21719(206)	0.42377(193)
C831	0.89713(234)	0.19755(160)	0.47160(149)
C832	0.92414(248)	0.21891(169)	0.52290(158)
C833	0.93965(312)	0.19233(214)	0.55904(201)
C834	0.93254(285)	0.13788(194)	0.54083(183)
C835	0.90608(302)	0.11529(206)	0.49092(195)
C836	0.88930(289)	0.14885(198)	0.45116(185)
C911	0.88798(285)	0.02051(193)	0.24049(179)
C912	0.97113(392)	0.03161(265)	0.24994(245)
C913	1.01859(447)	-0.01650(310)	0.24743(285)
C914	0.97619(459)	-0.05775(301)	0.21549(283)
C915	0.89841(368)	-0.06817(240)	0.20153(224)
C916	0.84850(355)	-0.02779(243)	0.21106(224)
C921	0.72934(301)	0.06521(204)	0.20270(191)
C922	0.72433(284)	0.09569(193)	0.16669(182)
C923	0.65116(321)	0.09177(218)	0.12666(202)
C924	0.58981(366)	0.05828(250)	0.12655(234)
C925	0.59350(370)	0.02497(251)	0.16111(238)

C926	0.66865(357)	0.03083(239)	0.19922(225)
C931	0.79684(252)	0.06131(172)	0.30922(160)
C932	0.82611(305)	0.02708(208)	0.33657(196)
C933	0.79437(347)	0.02269(231)	0.37861(216)
C934	0.73790(445)	0.04960(298)	0.38912(276)
C935	0.69961(337)	0.08092(230)	0.36354(216)
C936	0.73201(336)	0.09789(229)	0.31950(215)
C11A	0.99339(298)	0.14962(198)	0.07010(188)
C12A	1.06894(311)	0.15894(205)	0.09253(193)
C13A	1.12421(420)	0.15141(285)	0.06208(275)
C14A	1.09206(449)	0.12902(292)	0.00714(286)
C15A	1.01470(406)	0.12150(262)	-0.01649(249)
C16A	0.95879(344)	0.13022(232)	0.01458(221)
C21A	0.85916(277)	0.09942(187)	0.08762(176)
C22A	0.89177(278)	0.06148(190)	0.11765(176)
C23A	0.85188(367)	0.01317(244)	0.10109(233)
C24A	0.78638(381)	0.00284(253)	0.06227(241)
C25A	0.74952(382)	0.03564(263)	0.03925(243)
C26A	0.78392(345)	0.08939(235)	0.04938(219)
C31A	0.84509(263)	0.20242(178)	0.07640(167)
C32A	0.87620(357)	0.23310(242)	0.04798(227)
C33A	0.81778(410)	0.26447(270)	0.02581(251)
C34A	0.74285(466)	0.26648(305)	0.03261(289)
C35A	0.71392(383)	0.23973(260)	0.06666(245)
C36A	0.76756(319)	0.20278(216)	0.09077(202)
C11B	1.31725(304)	0.12102(211)	0.22991(194)
C12B	1.38216(388)	0.09754(261)	0.25870(246)
C13B	1.46970(425)	0.11792(297)	0.25559(272)
C14B	1.47138(500)	0.16231(333)	0.23477(308)
C15B	1.41039(463)	0.18031(290)	0.21691(273)
C16B	1.32604(470)	0.16099(321)	0.21137(296)
C21B	1.18468(306)	0.05749(202)	0.15691(190)
C22B	1.11108(338)	0.03790(227)	0.14092(212)

C23B	1.07496(365)	0.01182(245)	0.08534(234)
C24B	1.13309(374)	0.00563(244)	0.06032(232)
C25B	1.21617(445)	0.02428(297)	0.07715(284)
C26B	1.24162(352)	0.05064(239)	0.12857(230)
C31B	1.22444(256)	0.05411(175)	0.26432(164)
C32B	1.24312(291)	0.00015(202)	0.25156(188)
C33B	1.24800(329)	-0.03024(226)	0.28485(218)
C34B	1.24238(394)	-0.01709(271)	0.33248(258)
C35B	1.21969(374)	0.03615(262)	0.34544(243)
C36B	1.21200(366)	0.06699(254)	0.31425(241)
C11C	0.84656(276)	0.34619(188)	0.20273(176)
C12C	0.85348(333)	0.40252(229)	0.21884(213)
C13C	0.87598(366)	0.43055(248)	0.18675(238)
C14C	0.90892(344)	0.41346(235)	0.15234(221)
C15C	0.91900(351)	0.36000(244)	0.14202(225)
C16C	0.88622(323)	0.33169(220)	0.16604(206)
C21C	0.79654(266)	0.35516(178)	0.29637(167)
C22C	0.71918(343)	0.36301(229)	0.29849(217)
C23C	0.71453(393)	0.39855(263)	0.34918(251)
C24C	0.78356(418)	0.41880(273)	0.38510(259)
C25C	0.85419(308)	0.40060(205)	0.38215(191)
C26C	0.86522(277)	0.37187(188)	0.33675(178)
C31C	0.71433(223)	0.28312(151)	0.20019(139)
C32C	0.68335(354)	0.23790(236)	0.19947(221)
C33C	0.60590(319)	0.22155(212)	0.17595(200)
C34C	0.55383(390)	0.24758(267)	0.14743(248)
C35C	0.58474(397)	0.29538(269)	0.14266(249)
C36C	0.66394(319)	0.31453(214)	0.17034(201)
C11E	1.23605(280)	0.20079(190)	0.38174(179)
C12E	1.27942(293)	0.21958(197)	0.34875(184)
C13E	1.36117(317)	0.20497(214)	0.35201(202)
C14E	1.39725(344)	0.17968(234)	0.38693(221)
C15E	1.35849(269)	0.16305(182)	0.41852(170)

C16E	1.28021(279)	0.17519(188)	0.41875(176)
C21E	1.14647(204)	0.28931(138)	0.40693(128)
C22E	1.21369(285)	0.30417(195)	0.44800(181)
C23E	1.22607(354)	0.35652(241)	0.47054(225)
C24E	1.16564(314)	0.38788(212)	0.45222(198)
C25E	1.09958(277)	0.36791(187)	0.41078(175)
C26E	1.08998(296)	0.31739(203)	0.38704(189)
C31E	1.11321(204)	0.18496(138)	0.42053(129)
C32E	1.12931(253)	0.20346(173)	0.47418(162)
C33E	1.12091(272)	0.17017(185)	0.50637(173)
C34E	1.09540(277)	0.12050(189)	0.48368(178)
C35E	1.07233(282)	0.10203(193)	0.43070(182)
C36E	1.08432(292)	0.13179(199)	0.39896(186)
Au1	0.64083(10)	0.27024(7)	0.77612(6)
Au2	0.52230(10)	0.31599(7)	0.82406(6)
Au3	0.40358(10)	0.24054(7)	0.76193(7)
Au4	0.60745(10)	0.36635(7)	0.76832(6)
Au5	0.61126(10)	0.29639(7)	0.67613(6)
Au6	0.37599(10)	0.33715(7)	0.75550(7)
Pd1	0.49397(18)	0.29185(12)	0.72083(11)
P1	0.75216(72)	0.22808(53)	0.80691(51)
P2	0.53619(74)	0.33421(51)	0.91150(44)
P3	0.35598(69)	0.16199(44)	0.76436(47)
P4	0.65473(70)	0.44732(42)	0.77922(44)
P5	0.68341(70)	0.28879(49)	0.61572(46)
P6	0.29002(81)	0.40004(63)	0.75887(48)
P13	0.41038(63)	0.26834(46)	0.63811(43)
C111	0.83065(288)	0.27259(198)	0.84699(184)
C112	0.89237(283)	0.26432(192)	0.89052(179)
C113	0.94743(435)	0.29918(302)	0.92188(277)
C114	0.94728(396)	0.34724(274)	0.90830(255)
C115	0.88852(408)	0.35623(272)	0.86538(260)
C116	0.83040(361)	0.32131(249)	0.83400(231)

C121	0.74759(246)	0.18180(168)	0.84542(156)
C122	0.71423(274)	0.19283(187)	0.88349(175)
C123	0.70524(362)	0.15498(251)	0.91573(228)
C124	0.74327(346)	0.11425(239)	0.90978(218)
C125	0.78228(303)	0.10389(208)	0.87013(195)
C126	0.78980(293)	0.13484(200)	0.83945(188)
C131	0.78956(285)	0.19564(191)	0.75130(180)
C132	0.87298(309)	0.19196(209)	0.75876(196)
C133	0.89023(397)	0.16077(264)	0.70925(257)
C134	0.83634(402)	0.14126(253)	0.67090(246)
C135	0.75896(439)	0.14595(285)	0.66235(270)
C136	0.73567(277)	0.17440(187)	0.70777(177)
C211	0.63165(228)	0.36313(155)	0.95512(144)
C212	0.64244(378)	0.38450(253)	1.00791(241)
C213	0.71817(344)	0.40500(227)	1.03903(215)
C214	0.77948(438)	0.40630(295)	1.01721(286)
C215	0.77404(412)	0.38294(278)	0.96604(269)
C216	0.69504(307)	0.36250(206)	0.93495(194)
C221	0.51705(303)	0.28142(206)	0.93625(196)
C222	0.49931(381)	0.28852(265)	0.98218(247)
C223	0.48604(423)	0.24389(302)	0.99687(273)
C224	0.49642(367)	0.19704(257)	0.97460(240)
C225	0.51251(384)	0.18670(262)	0.92548(248)
C226	0.53027(330)	0.22938(228)	0.90654(211)
C231	0.45684(309)	0.37279(208)	0.92594(195)
C232	0.47519(378)	0.42868(257)	0.94606(238)
C233	0.40341(496)	0.45912(322)	0.95318(302)
C234	0.33087(449)	0.43266(311)	0.93837(280)
C235	0.31455(431)	0.38635(306)	0.92206(274)
C236	0.37592(377)	0.35364(250)	0.91330(232)
C311	0.33325(308)	0.15780(215)	0.82576(197)
C312	0.30283(490)	0.20434(334)	0.84591(322)
C313	0.27505(486)	0.20236(337)	0.88843(323)

C314	0.28683(450)	0.15584(327)	0.91003(291)
C315	0.31352(465)	0.11884(325)	0.89124(300)
C316	0.33747(300)	0.11621(207)	0.84435(195)
C321	0.42674(223)	0.11763(152)	0.75454(140)
C322	0.38952(311)	0.06326(211)	0.73025(196)
C323	0.45406(388)	0.03033(258)	0.72487(242)
C324	0.54122(454)	0.04338(308)	0.74751(285)
C325	0.56609(408)	0.09294(286)	0.76652(258)
C326	0.51040(363)	0.12830(244)	0.77390(226)
C331	0.26214(250)	0.13902(169)	0.71300(158)
C332	0.27034(278)	0.12974(188)	0.66309(177)
C333	0.19657(348)	0.11094(232)	0.62133(218)
C334	0.12523(350)	0.10377(235)	0.63255(227)
C335	0.11958(373)	0.11871(254)	0.67991(244)
C336	0.18998(310)	0.14072(209)	0.72723(197)
C411	0.76577(270)	0.44599(183)	0.77839(172)
C412	0.78254(332)	0.41893(225)	0.73791(213)
C413	0.85975(358)	0.42244(239)	0.72876(227)
C414	0.91494(333)	0.45276(227)	0.76903(218)
C416	0.81899(430)	0.48033(288)	0.81623(272)
C415	0.90036(352)	0.47736(238)	0.80788(227)
C421	0.65990(265)	0.49179(184)	0.84013(169)
C422	0.65229(349)	0.54215(241)	0.84203(225)
C423	0.66600(430)	0.57855(297)	0.88848(289)
C424	0.67239(531)	0.55365(387)	0.93096(347)
C425	0.68173(506)	0.50138(369)	0.92954(334)
C426	0.66838(388)	0.46787(266)	0.88393(257)
C431	0.59781(284)	0.47942(191)	0.72531(179)
C432	0.51547(298)	0.47780(201)	0.72186(188)
C433	0.46566(366)	0.49728(248)	0.68239(235)
C434	0.50084(329)	0.52294(220)	0.65212(206)
C435	0.58481(393)	0.51845(263)	0.65818(249)
C436	0.63575(301)	0.49811(204)	0.69749(193)

C511	0.65546(294)	0.33086(201)	0.57120(190)
C512	0.66097(287)	0.37978(197)	0.59101(184)
C513	0.64984(374)	0.41086(256)	0.55507(249)
C514	0.63649(426)	0.40183(291)	0.50349(283)
C515	0.62951(288)	0.34471(200)	0.48462(185)
C516	0.64368(324)	0.31157(222)	0.51887(210)
C521	0.79466(271)	0.29936(183)	0.64328(174)
C522	0.84204(310)	0.32071(209)	0.61523(196)
C523	0.92739(268)	0.32586(181)	0.63508(171)
C524	0.96690(350)	0.31727(238)	0.68013(226)
C525	0.91659(360)	0.29442(241)	0.70822(227)
C526	0.82977(324)	0.28592(217)	0.68833(205)
C531	0.66873(241)	0.22638(162)	0.57769(151)
C532	0.72881(244)	0.20042(167)	0.56000(155)
C533	0.71473(349)	0.15542(238)	0.52906(222)
C534	0.63581(337)	0.12700(226)	0.51527(211)
C535	0.57377(348)	0.15427(240)	0.53317(223)
C536	0.59403(392)	0.20111(269)	0.56050(251)
C611	0.20878(88)	0.39289(56)	0.78587(47)
C612	0.18384(90)	0.34303(58)	0.78047(50)
C613	0.13201(106)	0.33080(67)	0.80782(60)
C614	0.10512(116)	0.36842(75)	0.84057(64)
C615	0.13007(114)	0.41828(72)	0.84597(61)
C616	0.18189(102)	0.43051(62)	0.81862(54)
C621	0.23592(73)	0.41401(42)	0.69972(46)
C622	0.15619(77)	0.42575(49)	0.68530(53)
C623	0.11472(85)	0.44354(55)	0.64211(59)
C624	0.16286(92)	0.44798(51)	0.61143(57)
C625	0.24510(89)	0.43912(43)	0.61735(52)
C626	0.27767(76)	0.42353(39)	0.66602(47)
C631	0.34564(92)	0.45671(52)	0.79884(48)
C632	0.41564(98)	0.46575(60)	0.83155(49)
C633	0.45738(110)	0.50291(66)	0.85957(57)

C634	0.43505(123)	0.55382(58)	0.83930(71)
C635	0.37266(123)	0.55595(49)	0.80349(72)
C636	0.32277(104)	0.50507(46)	0.77666(60)
C11D	0.41190(75)	0.20299(42)	0.61438(48)
C12D	0.34902(82)	0.17827(40)	0.56863(50)
C13D	0.34994(101)	0.12603(41)	0.55517(61)
C14D	0.40008(115)	0.09707(42)	0.57988(70)
C15D	0.46678(107)	0.12614(48)	0.62344(67)
C16D	0.47004(89)	0.17400(49)	0.64396(57)
C21D	0.29941(57)	0.27466(38)	0.62601(37)
C22D	0.25688(67)	0.24700(39)	0.65024(44)
C23D	0.17401(66)	0.25335(45)	0.64508(50)
C24D	0.13777(55)	0.28568(50)	0.61179(48)
C25D	0.17112(57)	0.31294(49)	0.58495(41)
C26D	0.25760(57)	0.30530(41)	0.59228(35)
C31D	0.43105(63)	0.30258(45)	0.58844(41)
C32D	0.41959(76)	0.27966(50)	0.53684(42)
C33D	0.42858(92)	0.30732(57)	0.50228(47)
C34D	0.44375(98)	0.35007(57)	0.51566(53)
C35D	0.45528(88)	0.37945(50)	0.56962(54)
C36D	0.44814(66)	0.34840(45)	0.61048(45)

Tabela 7-2. Coordenadas ortogonais (Å), matriz de ortogonalização.

a	b	cosgamma	c	cosbeta	17.13800	-0.09041	-7.49941	
0	b	singamma	-c	sinbeta	cosalpha*	0.00000	27.26285	-5.61027
0	0	c	sinbeta	sinalpha*	0.00000	0.00000	25.90175	

Atomo	X	Y	Z
Au7	17.1059(0.0023)	5.6087(0.0022)	6.4045(0.0019)
Au8	13.4105(0.0021)	3.9843(0.0022)	9.3036(0.0016)
Au9	13.3412(0.0021)	2.5455(0.0022)	6.9002(0.0019)
Au10	15.2111(0.0021)	3.9252(0.0022)	5.0275(0.0016)
Au11	17.5718(0.0021)	2.9619(0.0022)	6.2402(0.0019)
Au12	13.3711(0.0021)	5.2509(0.0022)	6.7389(0.0019)
Pd2	15.5327(0.0034)	3.9301(0.0038)	7.6988(0.0032)
P7	18.1053(0.0152)	7.6534(0.0148)	6.2006(0.0150)
P8	11.8409(0.0116)	4.1489(0.0139)	10.9691(0.0109)
P9	12.2439(0.0142)	0.5657(0.0142)	6.5754(0.0127)
P10	14.8903(0.0137)	3.7061(0.0158)	2.7554(0.0117)
P11	19.1596(0.0139)	1.3765(0.0131)	5.8250(0.0127)
P12	12.1100(0.0124)	7.0948(0.0134)	6.2247(0.0122)
P14	16.5791(0.0113)	3.8892(0.0125)	9.7354(0.0106)
C711	17.3695(0.0412)	9.0660(0.0433)	7.2046(0.0373)
C712	16.0143(0.0729)	9.1639(0.0767)	7.1631(0.0673)
C713	15.4624(0.0680)	10.1244(0.0730)	8.0189(0.0632)
C714	16.2626(0.0761)	11.0969(0.0775)	8.6191(0.0676)
C715	17.5775(0.0774)	10.8395(0.0800)	8.7916(0.0699)
C716	18.2823(0.0835)	9.8682(0.0889)	7.9179(0.0782)
C721	18.1598(0.0532)	8.2185(0.0575)	4.5079(0.0497)
C722	17.9169(0.0656)	7.0019(0.0700)	3.5219(0.0616)
C723	18.0107(0.0807)	7.6893(0.0885)	2.0348(0.0754)
C724	18.1523(0.0668)	9.0319(0.0746)	1.8869(0.0627)
C725	18.2072(0.0751)	10.0197(0.0811)	2.7787(0.0717)
C726	18.1913(0.0584)	9.6161(0.0625)	4.1992(0.0547)

C731	19.9234(0.0638)	7.4879(0.0671)	6.8023(0.0619)
C732	20.7629(0.0859)	7.7335(0.0876)	5.8976(0.0787)
C733	22.2817(0.0947)	7.9221(0.0971)	6.1750(0.0899)
C735	21.4551(0.0980)	7.2517(0.0990)	8.6079(0.0901)
C734	22.4138(0.1063)	7.4184(0.1106)	7.4558(0.1054)
C736	20.0748(0.0738)	7.3409(0.0754)	8.1368(0.0684)
C811	11.8957(0.0443)	5.6678(0.0467)	11.9319(0.0407)
C812	13.0981(0.0525)	6.1098(0.0553)	12.3344(0.0482)
C813	13.1711(0.0510)	7.2418(0.0541)	13.2656(0.0469)
C814	12.0248(0.0555)	7.9093(0.0583)	13.6427(0.0508)
C815	10.8344(0.0546)	7.3428(0.0578)	13.2057(0.0503)
C816	10.6878(0.0491)	6.2995(0.0522)	12.3279(0.0456)
C821	10.1844(0.0432)	4.1424(0.0455)	10.3283(0.0396)
C822	9.8728(0.0576)	4.7175(0.0605)	9.0664(0.0531)
C823	8.5942(0.0548)	4.9254(0.0575)	8.5349(0.0503)
C824	7.5532(0.0704)	4.3376(0.0742)	9.2785(0.0663)
C825	7.8247(0.0666)	3.5506(0.0697)	10.3721(0.0622)
C826	9.1295(0.0546)	3.5438(0.0572)	10.9764(0.0500)
C831	11.8204(0.0416)	2.7400(0.0444)	12.2153(0.0386)
C832	11.8967(0.0441)	3.0345(0.0469)	13.5440(0.0409)
C833	11.8939(0.0556)	2.1071(0.0594)	14.4801(0.0521)
C834	11.9135(0.0507)	0.7248(0.0539)	14.0084(0.0474)
C835	11.8364(0.0538)	0.3889(0.0572)	12.7157(0.0505)
C836	11.8439(0.0514)	1.5269(0.0550)	11.6858(0.0479)
C911	13.4128(0.0507)	-0.7901(0.0536)	6.2291(0.0464)
C912	14.7660(0.0697)	-0.5405(0.0735)	6.4739(0.0635)
C913	15.6025(0.0795)	-1.8380(0.0860)	6.4089(0.0738)
C914	15.1191(0.0815)	-2.7834(0.0836)	5.5816(0.0733)
C915	13.8918(0.0653)	-2.9891(0.0666)	5.2200(0.0580)
C916	12.9613(0.0631)	-1.9417(0.0674)	5.4668(0.0580)
C921	10.9734(0.0535)	0.6406(0.0566)	5.2503(0.0495)
C922	11.1548(0.0506)	1.6736(0.0536)	4.3176(0.0471)
C923	10.2014(0.0571)	1.7913(0.0605)	3.2807(0.0523)

C924	9.1538(0.0651)	0.8789(0.0694)	3.2779(0.0606)
C925	8.9609(0.0659)	-0.2231(0.0697)	4.1730(0.0616)
C926	9.9625(0.0635)	-0.2772(0.0664)	5.1601(0.0583)
C931	11.3317(0.0448)	-0.0633(0.0478)	8.0093(0.0414)
C932	11.6313(0.0543)	-1.1500(0.0578)	8.7178(0.0508)
C933	10.7725(0.0616)	-1.5055(0.0641)	9.8067(0.0560)
C934	9.7235(0.0790)	-0.8308(0.0827)	10.0789(0.0715)
C935	9.2563(0.0600)	0.1666(0.0639)	9.4163(0.0560)
C936	10.1403(0.0598)	0.8763(0.0636)	8.2756(0.0557)
C11A	16.4855(0.0530)	3.6858(0.0550)	1.8157(0.0487)
C12A	17.6112(0.0552)	3.8140(0.0569)	2.3967(0.0500)
C13A	18.7875(0.0749)	3.7796(0.0792)	1.6080(0.0712)
C14A	18.6505(0.0799)	3.4774(0.0812)	0.1849(0.0741)
C15A	17.5026(0.0721)	3.4049(0.0728)	-0.4271(0.0645)
C16A	16.3106(0.0613)	3.4684(0.0645)	0.3776(0.0572)
C21A	14.0582(0.0493)	2.2189(0.0519)	2.2695(0.0456)
C22A	14.3953(0.0495)	1.0161(0.0527)	3.0473(0.0456)
C23A	13.8402(0.0653)	-0.2081(0.0678)	2.6184(0.0604)
C24A	13.0097(0.0678)	-0.2719(0.0703)	1.6129(0.0624)
C25A	12.5477(0.0680)	0.7514(0.0730)	1.0166(0.0629)
C26A	13.0564(0.0614)	2.1600(0.0652)	1.2790(0.0567)
C31A	13.8919(0.0468)	5.0899(0.0494)	1.9789(0.0433)
C32A	14.6354(0.0635)	6.0858(0.0672)	1.2428(0.0588)
C33A	13.7976(0.0728)	7.0654(0.0750)	0.6685(0.0650)
C34A	12.4623(0.0828)	7.0821(0.0847)	0.8447(0.0749)
C35A	11.7136(0.0682)	6.1617(0.0722)	1.7266(0.0635)
C36A	12.4554(0.0567)	5.0191(0.0600)	2.3511(0.0523)
C11B	20.8399(0.0541)	2.0095(0.0586)	5.9551(0.0503)
C12B	21.7385(0.0690)	1.2078(0.0725)	6.7008(0.0637)
C13B	23.2603(0.0756)	1.7809(0.0824)	6.6202(0.0705)
C14B	23.4412(0.0888)	3.1079(0.0924)	6.0810(0.0798)
C15B	22.5283(0.0820)	3.6988(0.0805)	5.6183(0.0707)
C16B	21.1260(0.0836)	3.2032(0.0891)	5.4749(0.0767)

C21B	19.1211(0.0544)	0.6870(0.0561)	4.0642(0.0492)
C22B	17.9814(0.0601)	0.2427(0.0630)	3.6501(0.0549)
C23B	17.7816(0.0650)	-0.1565(0.0681)	2.2105(0.0606)
C24B	18.9660(0.0664)	-0.1849(0.0678)	1.5624(0.0601)
C25B	20.2619(0.0792)	0.2291(0.0825)	1.9983(0.0736)
C26B	20.3101(0.0628)	0.6593(0.0664)	3.3302(0.0596)
C31B	18.9973(0.0456)	-0.0077(0.0486)	6.8463(0.0425)
C32B	19.4180(0.0518)	-1.4072(0.0561)	6.5158(0.0487)
C33B	19.2548(0.0587)	-2.4225(0.0628)	7.3781(0.0565)
C34B	18.8000(0.0703)	-2.3312(0.0753)	8.6118(0.0668)
C35B	18.3092(0.0666)	-0.9525(0.0727)	8.9475(0.0629)
C36B	18.4085(0.0653)	0.0633(0.0706)	8.1396(0.0624)
C11C	12.9567(0.0491)	8.3008(0.0522)	5.2511(0.0456)
C12C	12.9494(0.0593)	9.7461(0.0636)	5.6683(0.0552)
C13C	13.5731(0.0652)	10.6903(0.0689)	4.8372(0.0616)
C14C	14.3972(0.0613)	10.4174(0.0653)	3.9459(0.0572)
C15C	14.6522(0.0625)	9.0179(0.0677)	3.6786(0.0583)
C16C	13.9128(0.0575)	8.1113(0.0611)	4.3007(0.0534)
C21C	11.3964(0.0473)	8.0200(0.0494)	7.6765(0.0433)
C22C	10.0540(0.0610)	8.2221(0.0636)	7.7314(0.0562)
C23C	9.5909(0.0699)	8.9066(0.0731)	9.0444(0.0650)
C24C	10.5028(0.0742)	9.2572(0.0758)	9.9748(0.0671)
C25C	11.7370(0.0547)	8.7775(0.0569)	9.8984(0.0495)
C26C	12.2691(0.0493)	8.2490(0.0522)	8.7224(0.0461)
C31C	10.7153(0.0396)	6.5955(0.0419)	5.1853(0.0360)
C32C	10.1938(0.0629)	5.3668(0.0655)	5.1666(0.0572)
C33C	9.0444(0.0567)	5.0530(0.0589)	4.5574(0.0518)
C34C	8.3635(0.0694)	5.9226(0.0741)	3.8187(0.0642)
C35C	8.9247(0.0706)	7.2525(0.0747)	3.6951(0.0645)
C36C	10.0727(0.0567)	7.6193(0.0594)	4.4121(0.0521)
C11E	18.3024(0.0498)	3.3324(0.0528)	9.8877(0.0464)
C12E	19.2914(0.0521)	4.0298(0.0547)	9.0332(0.0477)
C13E	20.6693(0.0564)	3.6132(0.0594)	9.1177(0.0523)

C14E	21.0281(0.0613)	2.7278(0.0650)	10.0222(0.0572)
C15E	20.1284(0.0478)	2.0972(0.0505)	10.8404(0.0440)
C16E	18.7840(0.0496)	2.4269(0.0522)	10.8464(0.0456)
C21E	16.5703(0.0363)	5.6044(0.0383)	10.5402(0.0332)
C22E	17.4130(0.0507)	5.7791(0.0541)	11.6040(0.0469)
C23E	17.4514(0.0630)	7.0799(0.0669)	12.1878(0.0583)
C24E	16.5503(0.0558)	8.0376(0.0589)	11.7133(0.0513)
C25E	15.7307(0.0493)	7.7257(0.0519)	10.6399(0.0453)
C26E	15.7488(0.0527)	6.4816(0.0564)	10.0250(0.0490)
C31E	15.9077(0.0363)	2.6833(0.0383)	10.8925(0.0334)
C32E	15.7796(0.0450)	2.8866(0.0480)	12.2821(0.0420)
C33E	15.3973(0.0484)	1.7984(0.0514)	13.1159(0.0448)
C34E	15.1348(0.0493)	0.5716(0.0525)	12.5282(0.0461)
C35E	15.1384(0.0502)	0.3653(0.0536)	11.1559(0.0471)
C36E	15.5792(0.0520)	1.3547(0.0553)	10.3338(0.0482)
Au1	5.1377(0.0021)	3.0133(0.0022)	20.1029(0.0016)
Au2	2.7426(0.0021)	3.9916(0.0022)	21.3446(0.0016)
Au3	1.1808(0.0021)	2.2832(0.0022)	19.7353(0.0019)
Au4	4.6154(0.0021)	5.6773(0.0022)	19.9008(0.0016)
Au5	5.3784(0.0021)	4.2872(0.0022)	17.5129(0.0016)
Au6	0.7474(0.0021)	4.9531(0.0022)	19.5688(0.0019)
Pd1	3.0335(0.0034)	3.9126(0.0035)	18.6708(0.0029)
Pt	6.8185(0.0130)	1.6911(0.0148)	20.9004(0.0132)
P2	2.3233(0.0132)	3.9978(0.0142)	23.6094(0.0114)
P3	0.3539(0.0124)	0.1280(0.0123)	19.7983(0.0122)
P4	5.3366(0.0125)	7.8236(0.0118)	20.1832(0.0114)
P5	7.0686(0.0125)	4.4189(0.0136)	15.9482(0.0119)
P6	-0.7569(0.0144)	6.6488(0.0174)	19.6561(0.0124)
PI3	2.2234(0.0113)	3.7357(0.0128)	16.5282(0.0112)
C111	7.8591(0.0513)	2.6797(0.0550)	21.9385(0.0477)
C112	8.5912(0.0503)	2.2101(0.0533)	23.0660(0.0464)
C113	9.2964(0.0774)	2.9845(0.0838)	23.8783(0.0717)
C114	9.3914(0.0705)	4.3709(0.0761)	23.5266(0.0661)

C115	8.7054(0.0726)	4.8568(0.0756)	22.4149(0.0673)
C116	7.9478(0.0643)	4.0809(0.0691)	21.6021(0.0598)
C121	6.4556(0.0438)	0.2134(0.0466)	21.8979(0.0404)
C122	5.5974(0.0488)	0.3005(0.0519)	22.8839(0.0453)
C123	5.2050(0.0644)	-0.9123(0.0696)	23.7190(0.0591)
C124	5.9050(0.0615)	-1.9893(0.0663)	23.5649(0.0565)
C125	6.8719(0.0540)	-2.0493(0.0578)	22.5379(0.0505)
C126	7.2280(0.0522)	-1.0334(0.0555)	21.7432(0.0487)
C131	7.8795(0.0507)	1.1187(0.0531)	19.4600(0.0466)
C132	9.2535(0.0550)	0.9765(0.0580)	19.6532(0.0508)
C133	9.9233(0.0707)	0.4040(0.0734)	18.3708(0.0666)
C134	9.2891(0.0713)	0.0872(0.0703)	17.3775(0.0637)
C135	8.0266(0.0779)	0.2631(0.0792)	17.1560(0.0699)
C136	7.2843(0.0493)	0.7839(0.0520)	18.3325(0.0458)
C211	3.6295(0.0406)	4.5415(0.0430)	24.7393(0.0373)
C212	3.4166(0.0673)	4.8279(0.0703)	26.1066(0.0624)
C213	4.4793(0.0611)	5.2122(0.0631)	26.9127(0.0557)
C214	5.6935(0.0781)	5.3701(0.0820)	26.3475(0.0741)
C215	5.9861(0.0734)	5.0203(0.0773)	25.0221(0.0697)
C216	4.8672(0.0546)	4.6375(0.0572)	24.2168(0.0503)
C221	1.8144(0.0540)	2.4197(0.0572)	24.2505(0.0508)
C222	1.1653(0.0679)	2.3556(0.0736)	25.4402(0.0640)
C223	0.8318(0.0753)	1.0564(0.0838)	25.8207(0.0707)
C224	1.1809(0.0654)	-0.0959(0.0714)	25.2438(0.0622)
C225	1.8260(0.0684)	-0.1022(0.0728)	23.9715(0.0642)
C226	2.2685(0.0587)	1.1676(0.0633)	23.4810(0.0547)
C231	0.8516(0.0550)	4.9685(0.0578)	23.9835(0.0505)
C232	1.0102(0.0672)	6.3794(0.0713)	24.5046(0.0616)
C233	-0.2762(0.0880)	7.1693(0.0894)	24.6890(0.0782)
C234	-1.4059(0.0798)	6.5310(0.0862)	24.3054(0.0725)
C235	-1.5591(0.0767)	5.3600(0.0848)	23.8830(0.0710)
C236	-0.4387(0.0669)	4.5174(0.0694)	23.6561(0.0601)
C311	-0.4957(0.0548)	-0.3307(0.0597)	21.3886(0.0510)

C312	-1.1724(0.0874)	0.8251(0.0928)	21.9105(0.0834)
C313	-1.9672(0.0867)	0.5326(0.0937)	23.0119(0.0837)
C314	-1.9231(0.0802)	-0.8569(0.0906)	23.5714(0.0754)
C315	-1.3214(0.0828)	-1.7602(0.0902)	23.0847(0.0777)
C316	-0.5591(0.0535)	-1.5688(0.0575)	21.8701(0.0505)
C321	1.6442(0.0396)	-1.0262(0.0422)	19.5439(0.0363)
C322	1.1934(0.0553)	-2.3723(0.0586)	18.9148(0.0508)
C323	2.3428(0.0689)	-3.2398(0.0716)	18.7754(0.0627)
C324	3.6656(0.0807)	-3.0111(0.0855)	19.3618(0.0738)
C325	3.9448(0.0726)	-1.7666(0.0793)	19.8542(0.0668)
C326	2.9318(0.0645)	-0.8440(0.0677)	20.0454(0.0585)
C331	-0.8671(0.0445)	-0.2100(0.0469)	18.4679(0.0409)
C332	-0.3514(0.0495)	-0.1830(0.0522)	17.1752(0.0458)
C333	-1.3008(0.0619)	-0.4613(0.0644)	16.0935(0.0565)
C334	-2.6069(0.0624)	-0.7197(0.0653)	16.3841(0.0588)
C335	-3.0603(0.0665)	-0.5781(0.0706)	17.6109(0.0632)
C336	-2.2106(0.0552)	-0.2435(0.0581)	18.8365(0.0510)
C411	7.2460(0.0481)	7.7920(0.0508)	20.1617(0.0446)
C412	7.8394(0.0591)	7.2814(0.0625)	19.1132(0.0552)
C413	9.2309(0.0637)	7.4284(0.0664)	18.8762(0.0588)
C414	9.8720(0.0594)	8.0291(0.0631)	19.9192(0.0565)
C416	7.8712(0.0765)	8.5159(0.0800)	21.1418(0.0705)
C415	9.3286(0.0627)	8.4818(0.0661)	20.9255(0.0588)
C421	4.9644(0.0472)	8.6942(0.0511)	21.7608(0.0438)
C422	4.8152(0.0622)	10.0565(0.0669)	21.8100(0.0583)
C423	4.6985(0.0768)	10.7883(0.0826)	23.0132(0.0749)
C424	4.4917(0.0947)	9.8711(0.1073)	24.1135(0.0899)
C425	4.6672(0.0903)	8.4541(0.1023)	24.0767(0.0865)
C426	4.7834(0.0692)	7.7964(0.0739)	22.8953(0.0666)
C431	4.7625(0.0505)	9.0012(0.0530)	18.7868(0.0464)
C432	3.3774(0.0530)	8.9764(0.0558)	18.6974(0.0487)
C433	2.8180(0.0652)	9.7289(0.0689)	17.6751(0.0609)
C434	3.6456(0.0585)	10.5983(0.0611)	16.8910(0.0534)

C435	5.0396(0.0699)	10.4419(0.0731)	17.0480(0.0645)
C436	5.6197(0.0536)	9.6668(0.0567)	18.0662(0.0500)
C511	6.9197(0.0524)	5.8156(0.0558)	14.7951(0.0492)
C512	6.8611(0.0511)	7.0382(0.0547)	15.3082(0.0477)
C513	6.9371(0.0668)	8.0871(0.0712)	14.3773(0.0645)
C514	7.0960(0.0760)	8.1303(0.0809)	13.0413(0.0733)
C515	7.1230(0.0513)	6.6789(0.0555)	12.5525(0.0479)
C516	7.1120(0.0577)	5.5833(0.0617)	13.4396(0.0544)
C521	8.7676(0.0483)	4.5524(0.0508)	16.6621(0.0451)
C522	9.7880(0.0551)	5.2919(0.0580)	15.9355(0.0508)
C523	11.1014(0.0477)	5.3209(0.0503)	16.4497(0.0443)
C524	11.4415(0.0623)	4.8340(0.0661)	17.6166(0.0585)
C525	10.3707(0.0640)	4.0534(0.0669)	18.3441(0.0588)
C526	9.0327(0.0576)	3.9333(0.0603)	17.8282(0.0531)
C531	7.1079(0.0428)	2.9308(0.0450)	14.9632(0.0391)
C532	8.2726(0.0434)	2.3223(0.0464)	14.5050(0.0402)
C533	8.2674(0.0621)	1.2690(0.0661)	13.7036(0.0575)
C534	7.0208(0.0599)	0.5716(0.0627)	13.3464(0.0547)
C535	5.8209(0.0620)	1.2146(0.0666)	13.8100(0.0578)
C536	5.9589(0.0698)	2.3383(0.0747)	14.5179(0.0650)
C611	-2.3510(0.0155)	6.3024(0.0155)	20.3554(0.0122)
C612	-2.7334(0.0159)	4.9733(0.0161)	20.2155(0.0130)
C613	-3.8257(0.0187)	4.4865(0.0186)	20.9240(0.0155)
C614	-4.5355(0.0205)	5.3284(0.0208)	21.7722(0.0166)
C615	-4.1530(0.0201)	6.6574(0.0200)	21.9121(0.0158)
C616	-3.0609(0.0180)	7.1443(0.0172)	21.2037(0.0140)
C621	-1.2417(0.0130)	7.3615(0.0118)	18.1240(0.0119)
C622	-2.5011(0.0138)	7.7624(0.0137)	17.7505(0.0137)
C623	-2.8895(0.0153)	8.4898(0.0154)	16.6318(0.0153)
C624	-1.8348(0.0164)	8.7829(0.0143)	15.8371(0.0148)
C625	-0.4689(0.0158)	8.5082(0.0121)	15.9904(0.0135)
C626	-0.2743(0.0135)	7.8101(0.0110)	17.2511(0.0122)
C631	-0.1085(0.0162)	7.9695(0.0145)	20.6914(0.0124)

C632	0.8450(0.0172)	8.0325(0.0166)	21.5386(0.0127)
C633	1.3468(0.0194)	8.8883(0.0183)	22.2644(0.0148)
C634	1.1116(0.0218)	10.3900(0.0163)	21.7393(0.0184)
C635	0.3107(0.0218)	10.6490(0.0140)	20.8118(0.0187)
C636	-0.3385(0.0184)	9.4124(0.0130)	20.1169(0.0155)
C11D	2.4333(0.0134)	2.0872(0.0118)	15.9135(0.0124)
C12D	1.7010(0.0146)	1.6700(0.0113)	14.7285(0.0130)
C13D	1.8224(0.0179)	0.3213(0.0117)	14.3799(0.0158)
C14D	2.4990(0.0204)	-0.6069(0.0122)	15.0199(0.0181)
C15D	3.3128(0.0190)	-0.0587(0.0137)	16.1482(0.0174)
C16D	3.2105(0.0159)	1.1309(0.0138)	16.6797(0.0148)
C21D	0.4117(0.0102)	3.9759(0.0106)	16.2148(0.0096)
C22D	-0.4963(0.0120)	3.0859(0.0110)	16.8424(0.0114)
C23D	-1.8784(0.0120)	3.2880(0.0126)	16.7087(0.0130)
C24D	-2.2528(0.0102)	4.3561(0.0139)	15.8464(0.0124)
C25D	-1.4824(0.0103)	5.2499(0.0136)	15.1512(0.0106)
C26D	-0.0546(0.0102)	5.0005(0.0114)	15.3411(0.0091)
C31D	2.9470(0.0113)	4.9479(0.0125)	15.2416(0.0106)
C32D	3.1397(0.0134)	4.6125(0.0139)	13.9051(0.0109)
C33D	3.5504(0.0162)	5.5605(0.0158)	13.0099(0.0122)
C34D	3.7062(0.0173)	6.6509(0.0159)	13.3565(0.0137)
C35D	3.4965(0.0157)	7.1492(0.0140)	14.7542(0.0140)
C36D	3.0705(0.0119)	6.0734(0.0126)	15.8125(0.0117)

Tabela 7-3. Parâmetros térmicos, $U(I,J) \times 10^4 \cdot \exp(-2\pi^2(U_{11}h^2(a^*)^2 + \dots + 2U_{12}h^2k(a^*)(b^*) + \dots))$.

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Au7	510(11)	384(11)	549(11)	228(9)	193(9)	59(9)
Au8	365(10)	443(12)	427(10)	197(9)	179(8)	113(9)
Au9	426(10)	388(11)	488(11)	186(9)	99(8)	10(9)
Au10	447(10)	379(11)	346(10)	155(8)	70(8)	74(9)
Au11	465(11)	423(12)	452(10)	163(9)	174(8)	197(9)
Au12	394(10)	389(11)	457(10)	224(9)	89(8)	142(9)
Pd2	304(17)	380(21)	403(19)	196(16)	140(15)	128(16)
P7	654(88)	436(85)	836(100)	215(76)	331(77)	44(72)
P8	318(62)	627(89)	384(65)	112(60)	210(52)	115(60)
P9	597(82)	441(83)	533(78)	118(65)	69(64)	-148(69)
P10	552(79)	746(103)	378(70)	144(67)	168(60)	252(74)
P11	628(82)	352(76)	608(80)	263(64)	231(66)	238(66)
P12	375(67)	430(78)	520(73)	108(61)	79(56)	36(60)
P14	326(61)	400(73)	387(63)	165(55)	114(50)	141(55)
C711	325(98)					
C712	986(208)					
C713	894(189)					
C714	997(211)					
C715	1039(219)					
C716	1199(255)					
C721	618(140)					
C722	874(185)					
C723	1155(245)					
C724	873(185)					
C725	1043(220)					
C726	723(158)					
C731	811(173)					
C732	1195(253)					

C733 1345(290)
 C735 1405(303)
 C734 1579(351)
 C736 978(206)
 C811 409(109)
 C812 587(135)
 C813 559(130)
 C814 647(145)
 C815 635(142)
 C816 523(125)
 C821 385(106)
 C822 702(154)
 C823 635(142)
 C824 951(201)
 C825 866(184)
 C826 631(142)
 C831 351(101)
 C832 413(109)
 C833 662(147)
 C834 559(131)
 C835 626(141)
 C836 581(134)
 C911 550(130)
 C912 925(196)
 C913 1102(233)
 C914 1087(229)
 C915 796(171)
 C916 810(174)
 C921 612(139)
 C922 555(130)
 C923 683(150)
 C924 851(181)
 C925 859(182)

C926 806(173)
 C931 426(111)
 C932 636(143)
 C933 755(164)
 C934 1056(223)
 C935 735(160)
 C936 758(164)
 C11A 589(136)
 C12A 623(141)
 C13A 1034(217)
 C14A 1082(229)
 C15A 927(196)
 C16A 778(167)
 C21A 525(126)
 C22A 528(126)
 C23A 825(176)
 C24A 851(181)
 C25A 884(187)
 C26A 775(167)
 C31A 474(118)
 C32A 810(173)
 C33A 948(200)
 C34A 1137(240)
 C35A 906(191)
 C36A 680(150)
 C11B 625(142)
 C12B 926(196)
 C13B 1056(222)
 C14B 1198(256)
 C15B 1038(220)
 C16B 1178(249)
 C21B 608(138)
 C22B 735(160)

C23B 842(179)
 C24B 848(181)
 C25B 1099(232)
 C26B 805(172)
 C34B 450(115)
 C32B 587(134)
 C33B 730(159)
 C34B 953(201)
 C35B 883(187)
 C36B 863(183)
 C11C 524(125)
 C12C 738(160)
 C13C 847(180)
 C14C 763(164)
 C15C 802(172)
 C16C 696(153)
 C21C 470(118)
 C22C 765(165)
 C23C 921(194)
 C24C 972(204)
 C25C 620(140)
 C26C 529(126)
 C31C 296(94)
 C32C 783(169)
 C33C 653(146)
 C34C 918(193)
 C35C 944(200)
 C36C 671(149)
 C11E 542(128)
 C12E 582(134)
 C13E 669(143)
 C14E 772(166)
 C15E 496(121)

C16E 530(126)
 C21E 214(85)
 C22E 560(131)
 C23E 804(172)
 C24E 655(146)
 C25E 517(125)
 C26E 598(137)
 C31E 224(86)
 C32E 438(113)
 C33E 510(123)
 C34E 531(126)
 C35E 556(130)
 C36E 593(136)
 Au1 357(10) 395(11) 449(10) 179(9) 90(8) 179(9)
 Au2 445(10) 404(11) 349(9) 160(8) 157(8) 112(9)
 Au3 435(10) 381(11) 529(11) 217(9) 165(9) 68(9)
 Au4 417(10) 320(10) 457(10) 133(8) 126(8) 72(8)
 Au5 385(10) 444(11) 434(10) 177(9) 214(8) 130(9)
 Au6 417(10) 440(12) 500(11) 193(9) 191(8) 232(9)
 Pd1 287(17) 295(19) 347(18) 92(15) 114(14) 49(15)
 P1 413(71) 582(91) 662(84) 315(72) 214(63) 209(66)
 P2 509(75) 569(88) 369(67) 158(61) 108(57) 85(66)
 P3 446(69) 285(69) 603(77) 207(60) 202(59) 167(57)
 P4 498(71) 211(63) 499(70) 136(54) 201(57) 159(56)
 P5 456(70) 543(85) 540(74) 266(64) 375(60) 229(63)
 P6 549(82) 968(123) 409(72) 93(74) 118(62) 477(83)
 P13 297(60) 470(78) 440(67) 139(58) 164(52) 69(56)
 C111 578(134)
 C112 534(127)
 C113 1075(227)
 C114 947(199)
 C115 963(203)
 C116 830(178)

C121 406(109)
 C122 519(125)
 C123 832(177)
 C124 769(166)
 C125 629(141)
 C126 593(136)
 C131 547(130)
 C132 645(144)
 C133 926(196)
 C134 874(186)
 C135 1044(220)
 C136 523(126)
 C211 329(99)
 C212 881(187)
 C213 742(161)
 C214 1092(230)
 C215 1006(213)
 C216 630(142)
 C221 627(141)
 C222 907(191)
 C223 1045(220)
 C224 853(181)
 C225 917(194)
 C226 731(159)
 C231 640(143)
 C232 881(186)
 C233 1205(255)
 C234 1063(225)
 C235 1047(222)
 C236 855(182)
 C311 639(143)
 C312 1266(269)
 C313 1255(267)

C314 1110(236)
C315 1155(247)
C316 620(140)
C321 304(95)
C322 652(146)
C323 902(191)
C324 1112(235)
C325 975(205)
C326 817(175)
C331 417(110)
C332 532(126)
C333 776(167)
C334 794(170)
C335 883(187)
C336 653(146)
C411 491(121)
C412 727(158)
C413 808(173)
C414 726(159)
C416 1054(223)
C415 785(169)
C421 482(119)
C422 792(170)
C423 1085(230)
C424 1406(305)
C425 1329(287)
C426 932(197)
C431 543(128)
C432 597(137)
C433 855(182)
C434 708(155)
C435 932(197)
C436 616(139)

C511 589(135)
 C512 565(131)
 C513 894(190)
 C514 1069(225)
 C515 577(133)
 C516 712(155)
 C521 505(123)
 C522 654(146)
 C523 485(120)
 C524 799(171)
 C525 824(176)
 C526 695(153)
 C531 371(104)
 C532 394(107)
 C533 796(171)
 C534 740(160)
 C535 782(168)
 C536 934(197)
 C611 760(164)
 C612 886(188)
 C613 1296(278)
 C614 1282(273)
 C615 1409(305)
 C616 1212(257)
 C621 638(143)
 C622 808(172)
 C623 1105(233)
 C624 1187(251)
 C625 914(192)
 C626 764(165)
 C631 810(173)
 C632 630(142)
 C633 1030(217)

C634 1277(273)

C635 1717(388)

C636 1339(288)

C11D 388(106)

C12D 637(143)

C13D 740(161)

C14D 966(203)

C15D 810(174)

C16D 430(112)

C21D 258(90)

C22D 506(122)

C23D 470(117)

C24D 781(168)

C25D- 663(147)

C26D 460(116)

C31D 488(120)

C32D 328(98)

C33D 472(117)

C34D 717(156)

C35D 654(145)

C36D 424(111)

Tabela 7-4. Principais eixos da elipse térmica, $U_{\text{equiv.}} (x10^4 \text{ \AA}^2)$ e $Bequiv. (\text{\AA}^2)$

Átomo	R1	R2	R3	$U_{\text{equiv.}}$	$Bequiv.$	$R_{\text{max}}/R_{\text{min}}$
Au7	606(9)	478(14)	274(16)	453(7)	3.57(0.06)	2.21
Au8	549(9)	305(13)	294(17)	382(7)	3.02(0.05)	1.87
Au9	552(12)	421(9)	304(16)	426(7)	3.36(0.05)	1.81
Au10	482(12)	428(9)	252(13)	388(7)	3.06(0.05)	1.91
Au11	608(11)	411(15)	261(12)	427(7)	3.37(0.06)	2.33
Au12	540(9)	456(15)	201(13)	399(7)	3.15(0.05)	2.69
Pd2	505(17)	293(30)	214(20)	337(12)	2.66(0.10)	2.35
P7	873(81)	560(125)	383(107)	605(61)	4.78(0.48)	2.28
P8	646(90)	427(63)	186(96)	420(51)	3.31(0.40)	3.47
P9	774(105)	516(89)	329(97)	540(59)	4.26(0.47)	2.35
P10	880(110)	407(91)	353(88)	547(55)	4.32(0.43)	2.49
P11	757(64)	537(123)	186(93)	493(55)	3.90(0.43)	4.06
P12	553(94)	431(80)	366(65)	450(49)	3.55(0.38)	1.51
P14	493(58)	351(92)	223(80)	356(43)	2.81(0.34)	2.21
Au1	527(10)	459(15)	188(11)	391(7)	3.09(0.05)	2.81
Au2	518(9)	347(14)	269(13)	378(7)	2.98(0.05)	1.93
Au3	578(9)	415(13)	280(15)	424(7)	3.35(0.06)	2.06
Au4	466(8)	423(14)	280(12)	389(7)	3.07(0.05)	1.67
Au5	564(9)	334(14)	267(14)	388(7)	3.07(0.05)	2.11
Au6	640(10)	427(16)	209(13)	425(7)	3.36(0.06)	3.06
Pd1	358(14)	286(28)	257(21)	301(11)	2.37(0.08)	1.39
P1	798(74)	453(134)	285(89)	512(57)	4.04(0.45)	2.80
P2	596(78)	498(99)	336(82)	477(49)	3.76(0.39)	1.77
P3	636(63)	437(110)	175(77)	416(48)	3.29(0.38)	3.63
P4	571(55)	429(108)	142(65)	381(44)	3.01(0.35)	4.01
P5	799(63)	363(106)	167(107)	443(53)	3.50(0.42)	4.79
P6	1298(134)	409(73)	249(105)	652(63)	5.15(0.50)	5.20
P13	501(63)	400(93)	249(81)	383(46)	3.03(0.36)	2.01

Tabela 7-5. Distâncias de ligações (Å)

(Correções seguidas de Busing & Levy, *Acta Cryst.*, 17 (1964)142.)

	uncontracted	lower	upper	riding	non-terminated
	distance	bonded	bonded	motion	motion
Au7 - Au10	2.8845(26)	2.8846	2.9378	2.8868	2.9112
Au7 - Au11	2.6925(28)	2.6926	2.7645	2.6940	2.7285
Au7 - PD2	2.6397(45)	2.6402	2.7053	2.6456	2.6728
Au7 - P7	2.2850(158)	2.2857	2.3919	2.2935	2.3388
Au8 - Au9	2.8020(25)	2.8021	2.8513	2.8043	2.8267
Au8 - Au12	2.8607(28)	2.8608	2.9196	2.8618	2.8902
Au8 - PD2	2.6613(41)	2.6614	2.7198	2.6637	2.6906
Au8 - P8	2.2945(127)	2.2948	2.3757	2.2994	2.3352
Au9 - Au10	2.9845(30)	2.9846	3.0397	2.9863	3.0121
Au9 - Au12	2.7103(28)	2.7103	2.7776	2.7114	2.7439
Au9 - PD2	2.7125(36)	2.7130	2.7667	2.7176	2.7398
Au9 - P9	2.2867(140)	2.2874	2.3827	2.2948	2.3351
Au10 - Au11	2.8234(25)	2.8235	2.8839	2.8256	2.8537
Au10 - Au12	2.8410(27)	2.8410	2.8923	2.8414	2.8666
Au10 - PD2	2.6905(35)	2.6909	2.7432	2.6946	2.7170
Au10 - P10	2.3051(112)	2.3060	2.3920	2.3141	2.3490
Au11 - PD2	2.6875(40)	2.6878	2.7485	2.6918	2.7181
Au11 - P11	2.2819(134)	2.2820	2.3772	2.2856	2.3296
Au12 - PD2	2.7089(36)	2.7091	2.7724	2.7118	2.7407
Au12 - P12	2.2924(129)	2.2924	2.3768	2.2927	2.3346
Pd2 - P14	2.2901(99)	2.2901	2.3473	2.2918	2.3187
P7 - C711	1.8828(423)				
P7 - C721	1.7853(564)				
P7 - C731	1.9221(599)				
P8 - C811	1.7991(429)				
P8 - C821	1.7761(404)				
P8 - C831	1.8811(477)				
P9 - C911	1.8233(530)				

P9 - C921 1.8373(458)
 P9 - C931 1.8121(523)
 P10 - C11A 1.8515(591)
 P10 - C21A 1.7721(503)
 P10 - C31A 1.8748(490)
 P11 - C11B 1.8003(561)
 P11 - C21B 1.8914(477)
 P11 - C31B 1.7279(531)
 P12 - C11C 1.7662(584)
 P12 - C21C 1.8636(468)
 P12 - C31C 1.8096(348)
 P14 - C11E 1.8174(498)
 P14 - C21E 1.8947(367)
 P14 - C31E 1.8010(433)
 C711 - C712 1.3594(829)
 C711 - C716 1.4091(818)
 C712 - C713 1.3998(968)
 C713 - C714 1.3951(926)
 C714 - C715 1.3510(1048)
 C715 - C716 1.4844(1114)
 C721 - C722 1.5848(766)
 C721 - C726 1.4316(875)
 C722 - C723 1.6409(1092)
 C723 - C724 1.3581(1181)
 C724 - C725 1.3320(933)
 C725 - C726 1.4768(964)
 C731 - C732 1.2584(1195)
 C731 - C736 1.3510(915)
 C732 - C733 1.5555(1221)
 C733 - C734 1.3826(1459)
 C735 - C734 1.5081(1619)
 C735 - C736 1.4612(1122)
 C811 - C812 1.3428(636)

C811 - C816 1.4195(676)
C812 - C813 1.4676(661)
C813 - C814 1.3790(768)
C814 - C815 1.3888(721)
C815 - C816 1.3713(659)
C821 - C822 1.4214(692)
C821 - C826 1.3752(784)
C822 - C823 1.4002(719)
C823 - C824 1.4079(1014)
C824 - C825 1.3744(988)
C825 - C826 1.4380(763)
C831 - C832 1.3631(532)
C831 - C836 1.3237(649)
C832 - C833 1.3177(775)
C833 - C834 1.4607(750)
C834 - C835 1.3379(651)
C835 - C836 1.5348(819)
C911 - C912 1.3976(827)
C911 - C916 1.4530(739)
C912 - C913 1.5452(1086)
C913 - C914 1.3461(988)
C914 - C915 1.2960(969)
C915 - C916 1.4226(911)
C921 - C922 1.4036(820)
C921 - C926 1.3683(853)
C922 - C923 1.4135(635)
C923 - C924 1.3892(910)
C924 - C925 1.4328(1040)
C925 - C926 1.4073(760)
C931 - C932 1.3313(750)
C931 - C936 1.5406(757)
C932 - C933 1.4317(909)
C933 - C934 1.2766(1011)

C934 - C935 1.2853(1016)
 C935 - C936 1.6082(965)
 C11A - C12A 1.2733(669)
 C11A - C16A 1.4649(705)
 C12A - C13A 1.4166(1014)
 C13A - C14A 1.4612(960)
 C14A - C15A 1.3029(937)
 C15A - C16A 1.4396(1018)
 C21A - C22A 1.4715(740)
 C21A - C26A 1.4100(646)
 C22A - C23A 1.4109(794)
 C23A - C24A 1.3057(764)
 C24A - C25A 1.2713(992)
 C25A - C26A 1.5204(943)
 C31A - C32A 1.4445(905)
 C31A - C36A 1.4856(778)
 C32A - C33A 1.4111(945)
 C33A - C34A 1.3470(1132)
 C34A - C35A 1.4783(1215)
 C35A - C36A 1.4986(897)
 C11B - C12B 1.4164(837)
 C11B - C16B 1.3181(1126)
 C12B - C13B 1.6281(1064)
 C13B - C14B 1.4438(1300)
 C14B - C15B 1.1818(1125)
 C15B - C16B 1.4942(1159)
 C21B - C22B 1.2915(745)
 C21B - C26B 1.3976(902)
 C22B - C23B 1.5072(752)
 C23B - C24B 1.3504(1002)
 C24B - C25B 1.4286(953)
 C25B - C26B 1.4004(388)
 C31B - C32B 1.4983(709)

C31B - C36B 1.4228(832)
C32B - C33B 1.3420(890)
C33B - C34B 1.3180(946)
C34B - C35B 1.5015(999)
C35B - C36B 1.3617(1061)
C11C - C12C 1.5044(778)
C11C - C16C 1.3613(805)
C12C - C13C 1.4041(1018)
C13C - C14C 1.2442(944)
C14C - C15C 1.4475(906)
C15C - C16C 1.3250(980)
C21C - C22C 1.3586(773)
C21C - C26C 1.3813(550)
C22C - C23C 1.5514(875)
C23C - C24C 1.3491(824)
C24C - C25C 1.3263(919)
C25C - C26C 1.3948(710)
C31C - C32C 1.3350(782)
C31C - C36C 1.4349(691)
C32C - C33C 1.3382(739)
C33C - C34C 1.3287(879)
C34C - C35C 1.4488(1079)
C35C - C36C 1.4023(776)
C11E - C12E 1.4814(821)
C11E - C16E 1.4039(705)
C12E - C13E 1.4420(752)
C13E - C14E 1.3156(854)
C14E - C15E 1.3699(888)
C15E - C16E 1.3842(684)
C21E - C22E 1.3683(501)
C21E - C26E 1.3075(630)
C22E - C23E 1.4263(786)
C23E - C24E 1.3980(830)

C24E	- C25E	1.3860(595)				
C25E	- C26E	1.3879(695)				
C31E	- C32E	1.4103(535)				
C31E	- C36E	1.4782(612)				
C32E	- C33E	1.4232(753)				
C33E	- C34E	1.3855(660)				
C34E	- C35E	1.3877(641)				
C35E	- C36E	1.3598(828)				
Au1	- Au2	2.8697(27)	2.8697	2.9257	2.8703	2.8977
Au1	- Au4	2.7222(28)	2.7222	2.7873	2.7222	2.7547
Au1	- Au5	2.8963(26)	2.8963	2.9519	2.8966	2.9241
Au1	- PD1	2.6995(34)	2.7001	2.7556	2.7053	2.7278
Au1	- Pt	2.2824(130)	2.2828	2.3794	2.2883	2.3311
Au2	- Au3	2.8192(25)	2.8193	2.8681	2.8218	2.8437
Au2	- Au4	2.9040(29)	2.9040	2.9582	2.9044	2.9311
Au2	- Au6	2.8388(25)	2.8390	2.8979	2.8417	2.8685
Au2	- PD1	2.6908(34)	2.6911	2.7406	2.6951	2.7159
Au2	- P2	2.3034(121)	2.3037	2.3838	2.3089	2.3438
Au3	- Au6	2.7100(28)	2.7100	2.7801	2.7102	2.7450
Au3	- PD1	2.6872(42)	2.6878	2.7442	2.6930	2.7160
Au3	- P3	2.3092(128)	2.3092	2.3898	2.3095	2.3495
Au4	- Au5	2.8664(25)	2.8664	2.9176	2.8665	2.8920
Au4	- PD1	2.6701(35)	2.6703	2.7193	2.6734	2.6948
Au4	- P4	2.2818(117)	2.2818	2.3551	2.2822	2.3185
Au5	- PD1	2.6419(40)	2.6423	2.6988	2.6468	2.6706
Au5	- P5	2.3071(140)	2.3074	2.3948	2.3127	2.3511
Au6	- PD1	2.6674(38)	2.6682	2.7283	2.6743	2.6982
Au6	- P6	2.2684(160)	2.2698	2.3856	2.2810	2.3277
Pd1	- Pt3	2.2974(102)	2.2976	2.3515	2.3006	2.3245
P1	- C111	1.7714(455)				
P1	- C121	1.8195(520)				
P1	- C131	1.8783(533)				
P2	- C211	1.8107(352)				

C134 - C135 1.2937(1009)
C135 - C136 1.4854(907)
C211 - C212 1.4132(731)
C211 - C216 1.3469(735)
C212 - C213 1.3880(760)
C213 - C214 1.3486(1086)
C214 - C215 1.4017(1030)
C215 - C216 1.4307(771)
C221 - C222 1.3568(929)
C221 - C226 1.5382(782)
C222 - C223 1.3942(1168)
C223 - C224 1.3351(1013)
C224 - C225 1.4265(1002)
C225 - C226 1.4314(1026)
C231 - C232 1.5123(850)
C231 - C236 1.4056(821)
C232 - C233 1.5207(1107)
C233 - C234 1.3531(1117)
C234 - C235 1.2543(1122)
C235 - C236 1.4201(1034)
C311 - C312 1.4374(1039)
C311 - C316 1.3300(864)
C312 - C313 1.3893(1392)
C313 - C314 1.4985(1348)
C314 - C315 1.1895(1187)
C315 - C316 1.4467(1079)
C321 - C322 1.5527(648)
C321 - C326 1.3938(683)
C322 - C323 1.4468(885)
C323 - C324 1.4649(945)
C324 - C325 1.3672(1069)
C325 - C326 1.3834(987)
C331 - C332 1.3921(682)

C331 - C336 1.3936(750)
 C332 - C333 1.4659(636)
 C333 - C334 1.3628(935)
 C334 - C335 1.3154(928)
 C335 - C336 1.5284(696)
 C411 - C412 1.3085(754)
 C411 - C416 1.3695(742)
 C412 - C413 1.4192(909)
 C413 - C414 1.3638(707)
 C414 - C415 1.2300(862)
 C416 - C415 1.4738(1021)
 C421 - C422 1.3713(833)
 C421 - C426 1.4581(935)
 C422 - C423 1.4130(907)
 C423 - C424 1.4473(1394)
 C424 - C425 1.4284(1468)
 C425 - C426 1.3571(1056)
 C431 - C432 1.3882(721)
 C431 - C436 1.3027(841)
 C432 - C433 1.3872(813)
 C433 - C434 1.4337(1002)
 C434 - C435 1.4115(883)
 C435 - C436 1.4050(851)
 C511 - C512 1.3272(721)
 C511 - C516 1.3886(739)
 C512 - C513 1.4045(943)
 C513 - C514 1.3461(1016)
 C514 - C515 1.5317(918)
 C515 - C516 1.4098(858)
 C521 - C522 1.4546(834)
 C521 - C526 1.3473(740)
 C522 - C523 1.4167(657)
 C523 - C524 1.3093(751)

C524 - C525 1.5117(1018)
 C525 - C526 1.4388(777)
 C531 - C532 1.3216(626)
 C531 - C536 1.3673(758)
 C532 - C533 1.3235(700)
 C533 - C534 1.4724(825)
 C534 - C535 1.4382(884)
 C535 - C536 1.3352(877)
 C611 - C612 1.3900(221)
 C611 - C616 1.3901(216)
 C612 - C613 1.3899(263)
 C613 - C614 1.3901(259)
 C614 - C615 1.3901(285)
 C615 - C616 1.3898(283)
 C621 - C622 1.3734(175)
 C621 - C626 1.3780(206)
 C622 - C623 1.3897(209)
 C623 - C624 1.3527(252)
 C624 - C625 1.4016(218)
 C625 - C626 1.4541(188)
 C631 - C632 1.2771(189)
 C631 - C636 1.5700(206)
 C632 - C633 1.2293(208)
 C633 - C634 1.6081(255)
 C634 - C635 1.2525(251)
 C635 - C636 1.5600(189)
 C11D - C12D 1.4542(152)
 C11D - C16D 1.4511(187)
 C12D - C13D 1.3983(153)
 C13D - C14D 1.3149(212)
 C14D - C15D 1.4952(206)
 C15D - C16D 1.3070(179)
 C21D - C22D 1.4180(176)

C21D - C26D 1.4250(148)

C22D - C23D 1.4032(163)

C23D - C24D 1.4229(190)

C24D - C25D 1.3695(197)

C25D - C26D 1.4618(139)

C31D - C32D 1.3914(153)

C31D - C36D 1.2681(159)

C32D - C33D 1.3670(213)

C33D - C34D 1.1547(216)

C34D - C35D 1.4986(192)

C35D - C36D 1.5681(213)

Número de distâncias de ligações: 336

Tabela 5.7- Ângulos de ligações (deg)

(s.u. seguindo Cruickshank, Internat. Tables, II, 1959, p.331.)

	Ângulo	s.u.
Au10 - Au7 - Au11	60.71	0.08
Au10 - Au7 - Pd2	58.09	0.10
Au10 - Au7 - P7	140.08	0.39
Au11 - Au7 - Pd2	60.52	0.10
Au11 - Au7 - P7	142.99	0.39
Pd2 - Au7 - P7	150.86	0.40
Au9 - Au8 - Au12	57.18	0.07
Au9 - Au8 - Pd2	59.47	0.09
Au9 - Au8 - P8	129.98	0.29
Au12 - Au8 - Pd2	58.62	0.09
Au12 - Au8 - P8	127.56	0.29
Pd2 - Au8 - P8	169.97	0.30
Au8 - Au9 - Au10	106.58	0.08
Au8 - Au9 - Au12	62.50	0.07

Au8 - Au9 - Pd2	57.68	0.09
Au8 - Au9 - P9	125.33	0.35
Au10 - Au9 - Au12	59.62	0.07
Au10 - Au9 - Pd2	56.12	0.09
Au10 - Au9 - P9	127.72	0.36
Au12 - Au9 - Pd2	59.94	0.10
Au12 - Au9 - P9	149.43	0.37
Pd2 - Au9 - P9	150.63	0.37
Au7 - Au10 - Au9	112.45	0.09
Au7 - Au10 - Au11	56.28	0.07
Au7 - Au10 - Au12	82.27	0.08
Au7 - Au10 - Pd2	56.39	0.09
Au7 - Au10 - P10	128.13	0.33
Au9 - Au10 - Au11	95.54	0.08
Au9 - Au10 - Au12	55.39	0.07
Au9 - Au10 - Pd2	56.82	0.09
Au9 - Au10 - P10	119.17	0.31
Au11 - Au10 - Au12	116.23	0.09
Au11 - Au10 - Pd2	58.28	0.09
Au11 - Au10 - P10	120.48	0.32
Au12 - Au10 - Pd2	58.57	0.09
Au12 - Au10 - P10	123.23	0.32
Pd2 - Au10 - P10	174.52	0.31
Au7 - Au11 - Au10	63.01	0.08
Au7 - Au11 - Pd2	58.77	0.10
Au7 - Au11 - P11	144.53	0.35
Au10 - Au11 - Pd2	58.39	0.09
Au10 - Au11 - P11	137.79	0.36
Pd2 - Au11 - P11	151.28	0.36
Au8 - Au12 - Au9	60.32	0.07
Au8 - Au12 - Au10	108.94	0.08
Au8 - Au12 - Pd2	57.01	0.09
Au8 - Au12 - P12	124.39	0.33

Au9 - Au12 - Au10	64.99	0.08
Au9 - Au12 - Pd2	60.07	0.10
Au9 - Au12 - P12	144.11	0.35
Au10 - Au12 - Pd2	57.94	0.09
Au10 - Au12 - P12	126.62	0.33
Pd2 - Au12 - P12	155.60	0.34
Au7 - Pd2 - Au8	139.29	0.15
Au7 - Pd2 - Au9	131.43	0.15
Au7 - Pd2 - Au10	65.52	0.10
Au7 - Pd2 - Au11	60.71	0.10
Au7 - Pd2 - Au12	89.53	0.12
Au7 - Pd2 - P14	100.09	0.31
Au8 - Pd2 - Au9	62.85	0.10
Au8 - Pd2 - Au10	120.23	0.13
Au8 - Pd2 - Au11	160.00	0.15
Au8 - Pd2 - Au12	64.37	0.10
Au8 - Pd2 - P14	80.12	0.29
Au9 - Pd2 - Au10	67.06	0.10
Au9 - Pd2 - Au11	105.63	0.13
Au9 - Pd2 - Au12	59.99	0.10
Au9 - Pd2 - P14	128.45	0.31
Au10 - Pd2 - Au11	63.34	0.09
Au10 - Pd2 - Au12	63.49	0.09
Au10 - Pd2 - P14	159.64	0.31
Au11 - Pd2 - Au12	126.07	0.15
Au11 - Pd2 - P14	97.44	0.30
Au12 - Pd2 - P14	133.51	0.31
Au7 - P7 - C711	116.93	1.49
Au7 - P7 - C721	112.41	1.92
Au7 - P7 - C731	107.98	2.07
C711 - P7 - C721	106.26	2.17
C711 - P7 - C731	105.51	2.42
C721 - P7 - C731	107.17	2.62

Au8 - P8 - C811	115.35	1.46
Au8 - P8 - C821	112.08	1.47
Au8 - P8 - C831	115.76	1.32
C811 - P8 - C821	102.98	2.05
C811 - P8 - C831	106.15	2.08
C821 - P8 - C831	103.07	1.94
Au9 - P9 - C911	111.29	1.80
Au9 - P9 - C921	113.51	1.82
Au9 - P9 - C931	115.45	1.62
C911 - P9 - C921	109.67	2.42
C911 - P9 - C931	102.41	2.19
C921 - P9 - C931	103.70	2.16
Au10 - P10 - C11A	112.42	1.61
Au10 - P10 - C21A	114.55	1.63
Au10 - P10 - C31A	114.34	1.45
C11A - P10 - C21A	104.84	2.40
C11A - P10 - C31A	104.87	2.29
C21A - P10 - C31A	104.82	2.36
Au11 - P11 - C11B	113.08	1.87
Au11 - P11 - C21B	114.11	1.74
Au11 - P11 - C31B	112.56	1.71
C11B - P11 - C21B	102.38	2.41
C11B - P11 - C31B	109.06	2.45
C21B - P11 - C31B	104.85	2.21
Au12 - P12 - C11C	114.15	1.77
Au12 - P12 - C21C	115.80	1.62
Au12 - P12 - C31C	109.33	1.39
C11C - P12 - C21C	105.91	2.16
C11C - P12 - C31C	103.96	2.13
C21C - P12 - C31C	106.82	1.93
Pd2 - P14 - C11E	120.88	1.61
Pd2 - P14 - C21E	111.07	1.15
Pd2 - P14 - C31E	114.39	1.20

C11E - P14 - C21E	104.25	2.05
C11E - P14 - C31E	95.42	2.01
C21E - P14 - C31E	109.36	1.76
P7 - C711 - C712	115.30	4.02
P7 - C711 - C716	116.35	4.26
C712 - C711 - C716	128.34	5.49
C711 - C712 - C713	115.07	6.07
C712 - C713 - C714	121.01	6.50
C713 - C714 - C715	118.71	6.89
C714 - C715 - C716	120.77	7.10
C711 - C716 - C715	111.28	6.41
P7 - C721 - C722	110.01	3.62
P7 - C721 - C726	120.94	4.09
C722 - C721 - C726	128.22	5.26
C721 - C722 - C723	103.50	4.80
C722 - C723 - C724	121.25	6.71
C723 - C724 - C725	131.65	7.58
C724 - C725 - C726	116.16	6.11
C721 - C726 - C725	118.33	5.40
P7 - C731 - C732	112.90	5.64
P7 - C731 - C736	115.13	4.93
C732 - C731 - C736	131.04	6.81
C731 - C732 - C733	123.15	7.65
C732 - C733 - C734	102.37	7.74
C734 - C735 - C736	110.33	7.89
C733 - C734 - C735	133.41	9.26
C731 - C736 - C735	115.53	6.61
P8 - C811 - C812	117.75	3.64
P8 - C811 - C816	119.94	3.47
C812 - C811 - C816	122.13	4.39
C811 - C812 - C813	119.25	4.58
C812 - C813 - C814	120.36	4.72
C813 - C814 - C815	115.40	4.97

C814 - C815 - C816	127.11	5.07
C811 - C816 - C815	115.23	4.49
P8 - C821 - C822	121.55	3.48
P8 - C821 - C826	123.16	3.65
C822 - C821 - C826	115.24	4.22
C821 - C822 - C823	126.67	4.86
C822 - C823 - C824	114.38	5.27
C823 - C824 - C825	120.88	6.03
C824 - C825 - C826	121.09	5.80
C821 - C826 - C825	119.73	5.02
P8 - C831 - C832	118.90	3.05
P8 - C831 - C836	114.91	3.63
C832 - C831 - C836	125.93	4.19
C831 - C832 - C833	122.70	4.18
C832 - C833 - C834	115.89	5.05
C833 - C834 - C835	123.28	4.80
C834 - C835 - C836	117.51	4.45
C831 - C836 - C835	114.27	4.67
P9 - C911 - C912	117.04	4.31
P9 - C911 - C916	119.33	4.13
C912 - C911 - C916	122.30	5.21
C911 - C912 - C913	111.52	5.81
C912 - C913 - C914	114.91	7.13
C913 - C914 - C915	128.54	7.61
C914 - C915 - C916	117.01	6.47
C911 - C916 - C915	118.12	5.56
P9 - C921 - C922	114.83	3.71
P9 - C921 - C926	122.07	4.29
C922 - C921 - C926	123.05	5.26
C921 - C922 - C923	117.49	4.56
C922 - C923 - C924	117.09	5.16
C923 - C924 - C925	127.26	6.08
C924 - C925 - C926	111.83	5.54

C921 - C926 - C925	123.11	5.73
P9 - C931 - C932	126.23	3.74
P9 - C931 - C936	108.32	3.27
C932 - C931 - C936	125.44	4.71
C931 - C932 - C933	118.19	4.86
C932 - C933 - C934	121.59	5.98
C933 - C934 - C935	126.79	7.55
C934 - C935 - C936	120.55	5.76
C931 - C936 - C935	106.17	4.33
P10 - C11A - C12A	121.94	4.34
P10 - C11A - C16A	113.39	3.73
C12A - C11A - C16A	124.64	4.95
C11A - C12A - C13A	118.53	5.59
C12A - C13A - C14A	118.00	6.10
C13A - C14A - C15A	123.47	6.89
C14A - C15A - C16A	117.67	6.69
C11A - C16A - C15A	117.16	5.08
P10 - C21A - C22A	115.69	3.77
P10 - C21A - C26A	124.15	4.04
C22A - C21A - C26A	119.99	4.50
C21A - C22A - C23A	117.28	4.92
C22A - C23A - C24A	121.79	5.89
C23A - C24A - C25A	123.57	6.54
C24A - C25A - C26A	122.90	6.62
C21A - C26A - C25A	113.43	5.14
P10 - C31A - C32A	116.48	3.84
P10 - C31A - C36A	112.08	3.53
C32A - C31A - C36A	131.17	4.69
C31A - C32A - C33A	112.36	5.50
C32A - C33A - C34A	122.95	6.89
C33A - C34A - C35A	124.92	7.11
C34A - C35A - C36A	118.20	5.94
C31A - C36A - C35A	109.75	4.81

P11 - C11B - C12B	115.54	4.33
P11 - C11B - C16B	119.65	5.24
C12B - C11B - C16B	124.52	6.22
C11B - C12B - C13B	111.58	5.50
C12B - C13B - C14B	117.33	6.65
C13B - C14B - C15B	120.60	8.41
C14B - C15B - C16B	126.63	8.25
C11B - C16B - C15B	117.98	7.19
P11 - C21B - C22B	116.23	4.15
P11 - C21B - C26B	118.61	3.99
C22B - C21B - C26B	125.13	5.54
C21B - C22B - C23B	120.96	5.28
C22B - C23B - C24B	110.34	5.29
C23B - C24B - C25B	130.02	6.51
C24B - C25B - C26B	114.23	6.28
C21B - C26B - C25B	118.45	5.65
P11 - C31B - C32B	126.27	3.75
P11 - C31B - C36B	122.42	3.87
C32B - C31B - C36B	111.31	4.43
C31B - C32B - C33B	122.06	5.09
C32B - C33B - C34B	126.23	5.74
C33B - C34B - C35B	112.68	5.98
C34B - C35B - C36B	123.56	6.69
C31B - C36B - C35B	123.83	5.80
P12 - C11C - C12C	120.05	3.97
P12 - C11C - C16C	128.79	4.00
C12C - C11C - C16C	109.31	4.62
C11C - C12C - C13C	118.67	5.47
C12C - C13C - C14C	124.81	6.07
C13C - C14C - C15C	117.45	6.01
C14C - C15C - C16C	118.46	6.02
C11C - C16C - C15C	128.64	5.43
P12 - C21C - C22C	118.93	3.88

P12 - C21C - C26C	115.49	3.36
C22C - C21C - C26C	124.68	4.73
C21C - C22C - C23C	113.25	5.09
C22C - C23C - C24C	119.77	5.82
C23C - C24C - C25C	119.69	6.59
C24C - C25C - C26C	122.73	5.41
C21C - C26C - C25C	117.40	4.30
P12 - C31C - C32C	124.26	3.79
P12 - C31C - C36C	117.25	3.22
C32C - C31C - C36C	118.31	4.65
C31C - C32C - C33C	123.90	5.67
C32C - C33C - C34C	122.67	5.71
C33C - C34C - C35C	116.73	6.35
C34C - C35C - C36C	120.90	6.22
C31C - C36C - C35C	117.10	4.96
P14 - C11E - C12E	116.14	3.60
P14 - C11E - C16E	125.46	3.82
C12E - C11E - C16E	117.94	4.34
C11E - C12E - C13E	117.91	4.54
C12E - C13E - C14E	119.69	5.28
C13E - C14E - C15E	122.78	5.48
C14E - C15E - C16E	122.06	4.74
C11E - C16E - C15E	118.94	4.51
P14 - C21E - C22E	116.29	3.06
P14 - C21E - C26E	116.29	3.45
C22E - C21E - C26E	127.42	4.07
C21E - C22E - C23E	116.82	4.51
C22E - C23E - C24E	117.94	5.62
C23E - C24E - C25E	119.33	4.99
C24E - C25E - C26E	122.49	4.68
C21E - C26E - C25E	115.78	4.83
P14 - C31E - C32E	124.77	2.82
P14 - C31E - C36E	116.22	3.10

C32E - C31E - C36E	118.81	3.57
C31E - C32E - C33E	119.43	3.77
C32E - C33E - C34E	118.65	4.59
C33E - C34E - C35E	123.41	4.49
C34E - C35E - C36E	119.38	4.46
C31E - C36E - C35E	119.83	4.68
Au2 - Au1 - Au4	62.51	0.07
Au2 - Au1 - Au5	107.84	0.08
Au2 - Au1 - Pd1	57.69	0.09
Au2 - Au1 - P1	131.37	0.35
Au4 - Au1 - Au5	61.26	0.07
Au4 - Au1 - Pd1	59.01	0.09
Au4 - Au1 - P1	137.23	0.37
Au5 - Au1 - Pd1	56.21	0.08
Au5 - Au1 - P1	120.40	0.35
Pd1 - Au1 - P1	162.25	0.35
Au1 - Au2 - Au3	90.50	0.08
Au1 - Au2 - Au4	56.26	0.07
Au1 - Au2 - Au6	115.55	0.09
Au1 - Au2 - Pd1	57.98	0.08
Au1 - Au2 - P2	125.33	0.31
Au3 - Au2 - Au4	115.17	0.09
Au3 - Au2 - Au6	57.23	0.07
Au3 - Au2 - Pd1	58.32	0.09
Au3 - Au2 - P2	117.52	0.31
Au4 - Au2 - Au6	86.88	0.08
Au4 - Au2 - Pd1	56.86	0.08
Au4 - Au2 - P2	127.21	0.31
Au6 - Au2 - Pd1	57.61	0.09
Au6 - Au2 - P2	119.09	0.31
Pd1 - Au2 - P2	175.45	0.30
Au2 - Au3 - Au6	61.75	0.08
Au2 - Au3 - Pd1	58.45	0.09

Au2 - Au3 - P3	138.45	0.32
Au6 - Au3 - Pd1	59.24	0.10
Au6 - Au3 - P3	149.76	0.32
Pd1 - Au3 - P3	145.45	0.33
Au1 - Au4 - Au2	61.23	0.07
Au1 - Au4 - Au5	62.37	0.07
Au1 - Au4 - Pd1	60.07	0.10
Au1 - Au4 - P4	148.29	0.31
Au2 - Au4 - Au5	107.72	0.08
Au2 - Au4 - Pd1	57.54	0.09
Au2 - Au4 - P4	133.50	0.32
Au5 - Au4 - Pd1	56.87	0.09
Au5 - Au4 - P4	118.37	0.30
Pd1 - Au4 - P4	149.99	0.32
Au1 - Au5 - Au4	56.38	0.06
Au1 - Au5 - Pd1	58.13	0.08
Au1 - Au5 - P5	133.83	0.31
Au4 - Au5 - Pd1	57.82	0.09
Au4 - Au5 - P5	137.08	0.31
Pd1 - Au5 - P5	162.86	0.33
Au2 - Au6 - Au3	61.02	0.08
Au2 - Au6 - Pd1	58.41	0.09
Au2 - Au6 - P6	134.04	0.38
Au3 - Au6 - Pd1	59.96	0.10
Au3 - Au6 - P6	147.15	0.44
Pd1 - Au6 - P6	150.79	0.40
Au1 - Pd1 - Au2	64.33	0.09
Au1 - Pd1 - Au3	97.19	0.12
Au1 - Pd1 - Au4	60.92	0.10
Au1 - Pd1 - Au5	65.66	0.09
Au1 - Pd1 - Au6	128.27	0.15
Au1 - Pd1 - P13	138.07	0.31
Au2 - Pd1 - Au3	63.23	0.09

Au2 - Pd1 - Au4	65.60	0.09
Au2 - Pd1 - Au5	121.82	0.13
Au2 - Pd1 - Au6	63.98	0.09
Au2 - Pd1 - P13	152.98	0.31
Au3 - Pd1 - Au4	128.81	0.15
Au3 - Pd1 - Au5	150.64	0.15
Au3 - Pd1 - Au6	60.81	0.10
Au3 - Pd1 - P13	94.57	0.31
Au4 - Pd1 - Au5	65.31	0.10
Au4 - Pd1 - Au6	95.44	0.12
Au4 - Pd1 - P13	133.58	0.32
Au5 - Pd1 - Au6	148.53	0.15
Au5 - Pd1 - P13	85.13	0.30
Au6 - Pd1 - P13	92.40	0.31
Au1 - P1 - C111	108.31	1.75
Au1 - P1 - C121	121.01	1.56
Au1 - P1 - C131	108.94	1.68
C111 - P1 - C121	104.43	2.34
C111 - P1 - C131	106.72	2.29
C121 - P1 - C131	106.59	2.10
Au2 - P2 - C211	118.88	1.31
Au2 - P2 - C221	113.85	1.76
Au2 - P2 - C231	110.74	1.73
C211 - P2 - C221	104.36	2.30
C211 - P2 - C231	107.33	2.25
C221 - P2 - C231	99.76	2.63
Au3 - P3 - C311	114.64	1.87
Au3 - P3 - C321	110.34	1.50
Au3 - P3 - C331	112.96	1.55
C311 - P3 - C321	107.36	2.19
C311 - P3 - C331	105.67	2.14
C321 - P3 - C331	105.27	1.99
Au4 - P4 - C411	107.40	1.59

Au4 - P4 - C421	119.16	1.64
Au4 - P4 - C431	113.17	1.67
C411 - P4 - C421	102.69	2.10
C411 - P4 - C431	107.56	2.15
C421 - P4 - C431	105.88	2.06
Au5 - P5 - C511	114.47	1.70
Au5 - P5 - C521	114.57	1.59
Au5 - P5 - C531	110.05	1.43
C511 - P5 - C521	105.36	2.29
C511 - P5 - C531	107.00	2.34
C521 - P5 - C531	104.67	2.12
Au6 - P6 - C611	117.70	0.87
Au6 - P6 - C621	116.90	0.84
Au6 - P6 - C631	109.39	0.90
C611 - P6 - C621	100.07	0.88
C611 - P6 - C631	103.90	1.03
C621 - P6 - C631	107.66	0.88
Pd1 - P13 - C11D	110.69	0.69
Pd1 - P13 - C21D	119.48	0.63
Pd1 - P13 - C31D	116.47	0.62
C11D - P13 - C21D	100.23	0.79
C11D - P13 - C31D	108.17	0.84
C21D - P13 - C31D	100.03	0.70
P1 - C111 - C112	125.59	3.74
P1 - C111 - C116	116.18	4.25
C112 - C111 - C116	118.23	4.82
C111 - C112 - C113	124.47	5.15
C112 - C113 - C114	116.74	6.91
C113 - C114 - C115	120.02	6.62
C114 - C115 - C116	123.63	6.36
C111 - C116 - C115	116.76	6.09
P1 - C121 - C122	119.29	3.49
P1 - C121 - C126	121.65	3.56

C122 - C121 - C126	118.57	4.27
C121 - C122 - C123	121.88	4.49
C122 - C123 - C124	117.25	5.91
C123 - C124 - C125	119.51	5.73
C124 - C125 - C126	125.60	5.07
C121 - C126 - C125	116.12	4.85
P1 - C131 - C132	118.77	3.83
P1 - C131 - C136	118.57	3.66
C132 - C131 - C136	122.51	4.75
C131 - C132 - C133	110.33	4.79
C132 - C133 - C134	122.87	6.12
C133 - C134 - C135	127.68	7.30
C134 - C135 - C136	113.56	6.41
C131 - C136 - C135	122.74	4.79
P2 - C211 - C212	123.78	3.57
P2 - C211 - C216	116.25	3.47
C212 - C211 - C216	119.95	4.40
C211 - C212 - C213	120.18	5.30
C212 - C213 - C214	118.58	6.17
C213 - C214 - C215	123.71	6.73
C214 - C215 - C216	115.83	6.10
C211 - C216 - C215	121.29	5.21
P2 - C221 - C222	119.68	4.52
P2 - C221 - C226	117.24	4.15
C222 - C221 - C226	122.78	5.09
C221 - C222 - C223	113.44	6.05
C222 - C223 - C224	128.59	7.65
C223 - C224 - C225	120.49	6.24
C224 - C225 - C226	116.20	5.76
C221 - C226 - C225	117.35	5.50
P2 - C231 - C232	119.24	4.30
P2 - C231 - C236	121.89	4.46
C232 - C231 - C236	118.42	5.33

C231 - C232 - C233	115.96	5.95
C232 - C233 - C234	115.27	7.30
C233 - C234 - C235	129.63	8.37
C234 - C235 - C236	120.76	7.73
C231 - C236 - C235	119.77	6.06
P3 - C311 - C312	109.09	4.56
P3 - C311 - C316	124.11	4.25
C312 - C311 - C316	126.49	6.24
C311 - C312 - C313	112.82	7.16
C312 - C313 - C314	118.32	7.67
C313 - C314 - C315	124.49	8.84
C314 - C315 - C316	120.64	7.50
C311 - C316 - C315	116.88	5.53
P3 - C321 - C322	114.62	3.23
P3 - C321 - C326	122.86	3.74
C322 - C321 - C326	121.83	4.30
C321 - C322 - C323	109.16	4.77
C322 - C323 - C324	125.81	6.18
C323 - C324 - C325	118.08	6.93
C324 - C325 - C326	120.48	7.15
C321 - C326 - C325	122.65	5.80
P3 - C331 - C332	115.01	3.19
P3 - C331 - C336	116.98	3.55
C332 - C331 - C336	127.10	4.31
C331 - C332 - C333	116.21	4.20
C332 - C333 - C334	119.96	5.39
C333 - C334 - C335	120.58	5.88
C334 - C335 - C336	125.44	5.59
C331 - C336 - C335	109.21	4.65
P4 - C411 - C412	117.96	3.98
P4 - C411 - C416	116.08	4.34
C412 - C411 - C416	124.94	5.26
C411 - C412 - C413	122.55	5.36

C412 - C413 - C414	112.26	5.52
C413 - C414 - C415	125.46	5.91
C411 - C416 - C415	109.52	5.91
C414 - C415 - C416	124.44	6.13
P4 - C421 - C422	121.52	4.07
P4 - C421 - C426	113.63	3.71
C422 - C421 - C426	124.77	5.30
C421 - C422 - C423	123.64	6.05
C422 - C423 - C424	109.33	6.54
C423 - C424 - C425	126.27	8.94
C424 - C425 - C426	120.91	8.57
C421 - C426 - C425	112.93	6.11
P4 - C431 - C432	109.58	3.62
P4 - C431 - C436	121.36	3.94
C432 - C431 - C436	129.05	5.03
C431 - C432 - C433	116.11	4.97
C432 - C433 - C434	119.95	5.47
C433 - C434 - C435	116.24	5.54
C434 - C435 - C436	123.33	5.87
C431 - C436 - C435	114.27	5.12
P5 - C511 - C512	117.79	4.28
P5 - C511 - C516	118.65	3.92
C512 - C511 - C516	122.52	4.98
C511 - C512 - C513	115.43	5.38
C512 - C513 - C514	133.49	6.27
C513 - C514 - C515	106.76	5.96
C514 - C515 - C516	122.38	5.43
C511 - C516 - C515	119.03	4.84
P5 - C521 - C522	119.26	3.69
P5 - C521 - C526	118.84	3.82
C522 - C521 - C526	121.88	4.61
C521 - C522 - C523	118.79	4.68
C522 - C523 - C524	123.98	4.83

C523 - C524 - C525	115.91	5.20
C524 - C525 - C526	121.97	5.48
C521 - C526 - C525	117.05	4.99
P5 - C531 - C532	124.38	3.34
P5 - C531 - C536	121.50	4.09
C532 - C531 - C536	113.99	4.55
C531 - C532 - C533	122.96	4.57
C532 - C533 - C534	121.82	5.42
C533 - C534 - C535	114.61	5.26
C534 - C535 - C536	117.45	5.91
C531 - C536 - C535	128.62	6.31
P6 - C611 - C612	113.21	1.26
P6 - C611 - C616	125.51	1.24
C612 - C611 - C616	120.00	1.41
C611 - C612 - C613	119.99	1.50
C612 - C613 - C614	120.01	1.57
C613 - C614 - C615	119.99	1.78
C614 - C615 - C616	119.99	1.78
C611 - C616 - C615	120.01	1.47
P6 - C621 - C622	127.47	1.10
P6 - C621 - C626	119.37	1.01
C622 - C621 - C626	112.11	1.20
C621 - C622 - C623	128.90	1.31
C622 - C623 - C624	111.62	1.35
C623 - C624 - C625	130.77	1.53
C624 - C625 - C626	108.62	1.22
C621 - C626 - C625	127.70	1.14
P6 - C631 - C632	133.40	1.26
P6 - C631 - C636	114.29	1.11
C632 - C631 - C636	107.87	1.30
C631 - C632 - C633	136.95	1.59
C632 - C633 - C634	113.43	1.60
C633 - C634 - C635	121.90	1.57

C634 - C635 - C636	115.60	1.67
C631 - C636 - C635	120.30	1.11
P13 - C11D - C12D	119.34	0.96
P13 - C11D - C16D	119.57	1.01
C12D - C11D - C16D	120.72	1.18
C11D - C12D - C13D	115.86	1.11
C12D - C13D - C14D	127.17	1.17
C13D - C14D - C15D	112.87	1.59
C14D - C15D - C16D	126.72	1.39
C11D - C16D - C15D	115.28	1.27
P13 - C21D - C22D	118.01	0.87
P13 - C21D - C26D	121.10	0.83
C22D - C21D - C26D	120.87	0.94
C21D - C22D - C23D	119.88	1.06
C22D - C23D - C24D	115.15	1.05
C23D - C24D - C25D	130.51	1.22
C24D - C25D - C26D	111.85	0.92
C21D - C26D - C25D	121.46	0.93
P13 - C31D - C32D	123.13	0.89
P13 - C31D - C36D	107.27	1.01
C32D - C31D - C36D	129.27	1.14
C31D - C32D - C33D	120.23	1.06
C32D - C33D - C34D	119.92	1.57
C33D - C34D - C35D	125.10	1.43
C34D - C35D - C36D	116.07	1.13
C31D - C36D - C35D	109.36	1.12

Número de ângulos: 568