UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA SÃO CARLOS

**DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DE AL-
GUNS COMPLEXOS DE ESTANHO E PLATINA**

WALTER FILGUEIRA DE AZEVEDO JÚNIOR

Dissertação apresentada no Instituto de Física
e Química de São Carlos, USP, para a obtenção
do título de MESTRE EM CIÊNCIAS (FÍSICA APLICADA).

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

1992

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Walter Filgueira de Azevedo Junior
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
21/09/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

Prof. Dr. Glaucius Oliva

Prof. Dr. Eduardo Horiales

A realização desta dissertação foi possível graças ao suporte dado pelas Instituições de apoio à pesquisa: FAPESP, FINEP e CNPq e ao Departamento de Física e Ciências dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

**Dedico este trabalho à minha esposa Elma
e aos meus pais Marion e Walter.**

AGRADECIMENTOS

- À profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas, pela orientação, ensinamentos e apoio.
- Aos Professores Dr. Eduardo Ernesto Castellano, Dr. Glaucius Oliva Dr. Julio Zukerman-Schpector, Dra. Ignez Caracelli, Dr. Richard Charles Garratt e Dr. Eduardo Horjales Reboredo pelos valiosos ensinamentos cristalográficos.
- Ao Gerimário Sousa de Freitas e ao Prof. Dr. Carlos Alberto Filgueiras pelo fornecimento dos cristais.
- Aos amigos Fernando Cachucho da Silva e Esmerindo de Sousa Bernades, pela amizade e companherismo que compartilhamos durante todos estes anos aqui em São Carlos.
- Aos colegas bolsistas do grupo de cristalografia: Maria Teresa da Silva Giotto, Valma Martins Barbosa, Dulce Helena Ferreira, Maria Cristina Comuniam Ferraz, Norma Bianca Sais Cretelli, Maria Cristina Nonato, Marcos Roberto de Mattos Fontes, Luís Fernando Delboni, José Geraldo Nery, André Maurício Brinatti, Paulo Sérgio Lopes de Oliveira, Claudio Barberato, Ezequiel Horácio Panepucci, Jorge Iulek e José Dalton Cruz Pessoa, pelo apoio, estímulo e amizade.
- Aos técnicos Sr. Carlos A. Trombella, Wanda Dragheta Perussi de Jesus, Geraldo Catarino, José Augusto Lopes da Rocha, pela colaboração na parte prática.
- Ao técnico Valdir Melchior pela colaboração no uso do computador.
- À secretária Maria Helena Braga de Carvalho, pela ajuda e amizade.
- Ao Ítalo e Eduardo pelas cópias.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURA	i
LISTA DE TABELAS	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE DISSERTAÇÃO	viii
INTRODUÇÃO	xix
CAPÍTULO I - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	1
1.1- Introdução	2
1.2- Espalhamento Thomson	2
1.3- Espalhamento Compton	3
1.4- Espalhamento por elétrons	3
1.5- Fator de espalhamento atômico	4
1.6- Espalhamento de raios-X por uma molécula ..	5
1.7- Espalhamento de raios-X por um cristal	7
1.8- Espaço recíproco	10
1.9- Lei de Friedel.....	15
1.10- Densidade eletrônica	15
1.11- O problema da fase	16
CAPÍTULO II - COLETA DE DADOS	18
2.1- Arranjo experimental para a coleta de dados	19
2.2- Obtenção dos parâmetros da cela unitária e orientação do cristal.....	20
2.3- Medidas das intensidades	23
2.4- Redução dos dados	24
2.5- Fator de temperatura	29
2.6- Determinação do grupo espacial	31
CAPÍTULO III - MÉTODO DE PATTERSON	33
3.1 - Introdução	34
3.2 - Mapa de Patterson	34
CAPÍTULO IV - MÉTODOS DIRETOS	40
4.1 - Introdução	41
4.2 - Desigualdades	41
4.3 - Fatores de estrutura normalizados	42
4.4 - Invariantes estruturais	43
4.5 - Probabilidades	43
4.6 - Cálculo do fator de estrutura normalizado..	46
4.7 - Determinante de Karle-Hauptman	47
4.8 - Método de multissolução	48
CAPÍTULO V - REFINAMENTO	51
5.1 - Introdução	52
5.2 - Método de mínimos quadrados	52
CAPÍTULO VI - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO BIS(FENILSULFONIL)ETANO.....	57
6.1 - Introdução	58
6.2 - Parte experimental	58
6.3 - Solução e refinamento	60
6.4 - Descrição da estrutura e discussão	63
CAPÍTULO VII - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE TRÊS COMPLEXOS DE PLATINA	67
7.1 - Introdução	68
7.2 - Determinação da estrutura cristalina e molecular do cis-dicloro[meso-1,2-bis(n-	

propilsulfinil)etano]platina(II)	68
7.2.1 - Parte experimental	68
7.2.2 - Solução e refinamento	70
7.2.3 - Descrição da estrutura e discussão .	75
7.3 - Determinação da estrutura cristalina e mole- cular do trans-dicloro[(trietilfosfina)(2- metilsulfinil)piridina)]platina(II)	80
7.3.1 - Parte experimental	80
7.3.2 - Solução e refinamento	82
7.3.3 - Descrição da estrutura e discussão .	86
7.4 - Determinação da estrutura cristalina e molecular do trans-dicloro[(trietilfosfina)(2-n- propilsulfinil)piridina)]platina(II)	91
7.4.1 - Parte experimental	91
7.4.2 - Solução e refinamento	93
7.4.3 - Descrição da estrutura e discussão.	96
CAPÍTULO VIII - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E	
MOLECULAR DE DOIS COMPLEXOS DE ESTANHO..	101
8.1 - Introdução	102
8.2 - Algumas aplicações dos organoestânicos	102
8.3 - Determinação da estrutura cristalina e mole- cular do mer-tricloro[(2- metilsulfinil)benzotiazol)]metilestanho(IV)	102
8.3.1 - Parte experimental	102
8.3.2 - Solução e refinamento	105
8.3.3 - Descrição da estrutura e discussão .	110
8.4 - Determinação da estrutura cristalina e molecular do hidróxi cloreto de difenil estanho(IV) + meso-bis(fenilsulfinil)metano	114
8.4.1 - Parte experimental	114
8.4.2 - Solução e refinamento	117
8.4.3 - Descrição da estrutura e discussão .	122
CONSIDERAÇÕES FINAIS	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.- Espalhamento de raios-X por um elétron.....	4
Figura 2.- Vetor de espalhamento S	4
Figura 3.- Posições dos átomos na cela unitária.....	6
Figura 4.- Diagrama de Argand mostrando a soma vetorial..	7
Figura 5.- Diagrama de Argand ilustrando o espalhamento total pela molécula num cristal.....	9
Figura 6.- Diagrama de Argand, ilustrando a situação onde a diferença de fase é um múltiplo inteiro de 2π	9
Figura 7.- Esfera de Ewald.....	12
Figura 8.- Diferença de caminho ótico.....	13
Figura 9.- Esquema do Goniômetro Kappa do difratômetro automático CAD-4.....	20
Figura 10.- Perfil do feixe difratado.....	23
Figura 11.- Caminho de um feixe difratado no cristal.....	27
Figura 12.- Estrutura unidimensional.....	36
Figura 13.- Função de Patterson para dois átomos.....	37
Figura 14.- Vista da molécula $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$ desenhada com o ORTEP.....	65
Figura 15.- Empacotamento molecular do $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$ desenhado com o DTMM.....	66
Figura 16.- Vista da molécula $PtCl_2.(PrSO)_2C_2H_4$ desenhada com o ORTEP.....	77
Figura 17.- Empacotamento molecular do $PtCl_2.(PrSO)_2C_2H_4$ desenhado com o DTMM.....	79
Figura 18.- Vista da molécula $Et_3PPtCl_2.PySOMe$ desenhada com o ORTEP.....	89
Figura 19.- Empacotamento molecular do $Et_3PPtCl_2.PySOMe$ desenhado com o DTMM.....	90
Figura 20.- Vista da molécula $Et_3PPtCl_2.PySOPr$ desenhada com o ORTEP.....	99
Figura 21.- Empacotamento molecular do $Et_3PPtCl_2.PySOPr$ desenhado com o DTMM.....	100

Figura 22.- Vista molécula $\text{MeSnCl}_3 \cdot (\text{BtSOMe})_2$ desenhada com o ORTEP.....	111
Figura 23.- Empacotamento molecular do $\text{MeSnCl}_3 \cdot (\text{BtSOMe})_2$ desenhado com o DTMM.....	114
Figura 24.- Vista das moléculas $\text{SnClOHPH}_2 + \text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$ desenhadas com o ORTEP.....	124
Figura 25.- Empacotamento molecular do $\text{SnClOHPH}_2 + \text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$ desenhado com o DTMM.....	127
Figura 26.- Fórmula molecular do $\text{C}_{14}\text{H}_{14}(\text{SO}_2)_2$	128
Figura 27.- Fórmula molecular do $\text{PtCl}_2 \cdot (\text{PrSO})_2\text{C}_2\text{H}_4$	128
Figura 28.- Fórmula molecular do $\text{Et}_3\text{PPtCl}_2 \cdot \text{PySOMe}$	129
Figura 29.- Fórmula molecular do $\text{Et}_3\text{PPtCl}_2 \cdot \text{PySOPr}$	129
Figura 30.- Fórmula molecular do $\text{MeSnCl}_3 \cdot (\text{BtSOMe})_2$	130
Figura 31.- Fórmula molecular do $\text{SnClOHPH}_2 + \text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$...	130

LISTA DE TABELAS

Tabela I	.- Valores teóricos relacionados aos $ E $	42
Tabela II	.- Dados cristalográficos do $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$	59
Tabela III	.- Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.....	60
Tabela IV	.- Coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de temperatura do $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$	61
Tabela V	.- Coordenadas atômicas fracionárias dos hidrogênios.....	62
Tabela VI	.- Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos excetos os hidrogênios.....	62
Tabela VII	.- Distâncias interatômicas (Å).....	63
Tabela VIII	.- Ângulos interatômicos (°).....	64
Tabela IX	.- Dados cristalográficos do $PtCl_2.(PrSO)_2C_2H_4$	69
Tabela X	.- Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.....	70
Tabela XI	.- Picos do mapa de Patterson.....	71
Tabela XII	.- Operações de simetria do grupo $P2_12_12_1$...	71
Tabela XIII	.- Vetores diferença.....	72
Tabela XIV	.- Coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de temperatura do $PtCl_2.(PrSO)_2C_2H_4$	73
Tabela XV	.- Coordenadas atômicas fracionárias dos hidrogênios.....	74
Tabela XVI	.- Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos excetos os hidrogênios.....	75
Tabela XVII	.- Distâncias interatômicas (Å).....	76
Tabela XVIII	.- Ângulos interatômicos (°).....	76
Tabela XIX	.- Desvios em Å dos átomos Pt, S, Cl, do plano obtido por mínimos-quadrados.....	78

Tabela XX	.- Dados cristalográficos do Et ₃ PtCl ₂ .PySoMe.....	81
Tabela XXI	.- Massa específica calculada para diferen- tes números de moléculas.....	82
Tabela XXII	.- Picos do Mapa de Patterson.....	83
Tabela XXIII	.- Operações de simetria do grupo P2 ₁ /c.....	83
Tabela XXIV	.- Vetores diferença.....	84
Tabela XXV	.- Coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos.....	85
Tabela XXVI	.- Parâmetros de vibração térmica.....	86
Tabela XXVII	.- Distâncias interatômicas (Å).....	87
Tabela XXVIII	.- Ângulos interatômicos (°).....	88
Tabela XXIX	.- Dados cristalográficos do Et ₃ PtCl ₂ .PySOPr.....	92
Tabela XXX	.- Massa específica calculada para diferen - tes números de moléculas.....	93
Tabela XXXI	.- Coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de vibração térmica.....	95
Tabela XXXII	.- Parâmetros de vibração térmica anisotro- picos de todos os átomos, exceto os hi - drogênios.....	96
Tabela XXXIII	.- Distâncias interatômicas (Å).....	97
Tabela XXXIV	.- Ângulos interatômicos(°).....	98
Tabela XXXV	.- Dados cristalográficos do MeSnCl ₃ . (BtSOMe) ₂	104
Tabela XXXVI	.- Massa específica calculada para diferen - tes números de moléculas.....	104
Tabela XXXVII	.- Picos do mapa de Patterson.....	106
Tabela XXXVIII	.- Operações de simetria do grupo C2/c.....	106
Tabela XXXIX	.- Vetores de diferença.....	107
Tabela XL	.- Coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos.....	108
Tabela XLI	.- Coordenadas atômicas fracionárias dos hidrogênios.....	109

Tabela XLII	.- Parâmetros de vibração térmica anisotró - picos de todos os átomos exceto os hi - drogênios.....	110
Tabela XLIII	.- Distâncias interatômicas.....	112
Tabela XLIV	.- Ângulos interatômicos (°).....	113
Tabela XLV	.- Dados cristalográficos do $\text{SnClOHPH}_2 +$ $\text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$	116
Tabela XLVI	.- Massa específica calculada para diferen - tes números de moléculas.....	117
Tabela XLVII	.- Coordenadas atômicas fracionárias e os fatores de temperatura isotrópicos.....	119
Tabela XLVIII	.- Coordenadas atômicas fracionárias dos átomos de hidrogênio.....	120
Tabela XLIX	.- Parâmetros de vibração térmica anisotró - picos de todos os átomos, exceto os hi - drogênios.....	121
Tabela L	.- Comparação das distâncias Sn-Sn', Sn-Cl, Sn-OH.....	122
Tabela LI	.- Comparação dos ângulos em (°).....	123
Tabela LII	.- Distâncias interatômicas (Å).....	125
Tabela LIII	.- Ângulos interatômicos(°).....	126
Tabela LIV	.- Distâncias interatômicas intermolecular, menores que a soma dos raios de van der Waals (Å).....	127

RESUMO

Foram determinadas as estruturas de três complexos de Platina, dois complexos de estanho e um ligante orgânico. As intensidades das reflexões foram medidas com um difratômetro CAD-4. As estruturas foram resolvidas por métodos diretos ou pela função de Patterson e refinadas por mínimos quadrados.

Bis(fenilsulfonil)etano, $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$, foi obtido durante as tentativas de sintetizar ligantes para serem usados na complexação com diversos organo-estânicos, o cristal pertence ao sistema monoclinico, $P2_1/n$, $a = 8,495(3)$, $b = 10,159(1)$, $c = 9,072(1)\text{\AA}$, $\beta = 116,23(2)^\circ$, $V = 702,3(3)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $d_{calc} = 1,467\text{g.cm}^{-3}$.

Cis-dicloro[meso-1,2-bis(n-propilsulfinil)etano]platina(II), $PtCl_2.(PrSO)_2C_2H_4$, o cristal pertence ao sistema ortorrômbico, $P2_12_12_1$, $a = 7,360(2)$, $b = 9,793(2)$, $c = 19,369(2)\text{\AA}$, $V = 1396,1(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{calc} = 2,25\text{g.cm}^{-3}$.

Trans-dicloro[(triethylfosfina)(2-metilsulfinil)piridina]platina(II), $Et_3PPtCl_2.PySOMe$, o cristal pertence ao sistema monoclinico, $P2_1/c$, $a = 8,067(3)$, $b = 8,5184(9)$, $c = 25,592(3)\text{\AA}$, $\beta = 92,000(9)^\circ$, $V = 1757,6(7)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{calc} = 1,98\text{g.cm}^{-3}$.

Trans-dicloro[(triethylfosfina)(2-n-propilsulfinil)piridina]platina(II), $Et_3PPtCl_2.PySOPr$, o cristal pertence ao sistema triclinico, $P-1$, $a = 8,254(3)$, $b = 8,377(4)$, $c = 14,531(4)\text{\AA}$, $\alpha = 87,14(3)$, $\beta = 82,83(3)$, $\gamma = 84,10(3)^\circ$, $V = 991,0(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$ e $d_{calc} = 1,78\text{g.cm}^{-3}$.

Mer-tricloro[(2-metilsulfinil)benzotiazol]metilestanho(IV), $MeSnCl_3.(BtSOMe)_2$, o cristal pertence ao sistema monoclinico, $C2/c$, $a = 20,083(2)$, $b = 17,406(1)$, $c = 14,415(2)\text{\AA}$, $\beta = 108,06(3)^\circ$, $V = 4790,5(8)\text{\AA}^3$, $Z = 8$, $d_{calc} = 1,78\text{g.cm}^{-3}$.

Hidroxi cloreto de difenil estanho(IV) + meso-bis(fenilsulfinil)metano, $SnClOHPh_2 + Ph_2(SO)_2CH_2$, o cristal pertence ao sistema monoclinico, $P2_1/c$, $a = 10,540(3)$, $b = 9,743(1)$, $c = 24,099(7)\text{\AA}$, $\beta = 92,95(2)$, $V = 2471(1)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{calc} = 1,58\text{g.cm}^{-3}$.

ABSTRACT

The structures of three platinum complexes, two organotin compounds and organic ligand were determined. The reflection intensities were measured with a CAD-4 automatic diffractometer. The structures were solved by direct methods or the Patterson function and were refined by least squares method.

Bis(phenylsulfonyl)ethane, $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$, was obtained among attempts to synthesize ligands to be used for complexation with several organotins, the crystal belongs to the monoclinic system, $P2_1/n$, $a = 8,495(3)$, $b = 10,159(1)$, $c = 9,072(1)\text{\AA}$, $\beta = 116,23(2)^\circ$, $V = 702,3(3)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $d_{calc} = 1,467\text{g.cm}^{-3}$.

C i s - d i c h l o r o [m e s o - 1 , 2 - b i s (n - propylsulphanyl)ethane]platinum(II), $PtCl_2.(PrSO)_2C_2H_4$, the crystal belongs to the orthorhombic system, $P2_12_12_1$, $a = 7,360(2)$, $b = 9,793(2)$, $c = 19,369(2)\text{\AA}$, $V = 1396,1(4)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{calc} = 2,25\text{g.cm}^{-3}$.

T r a n s - d i c h l o r o [(t r i e t h y l p h o s p h i n e) (2 - methylsulphanyl)pyridine]platinum(II), $Et_3PPtCl_2.PySOMe$, the crystal belongs to the monoclinic system, $P2_1/c$, $a = 8,067(3)$, $b = 8,5184(9)$, $c = 25,592(3)\text{\AA}$, $\beta = 92,000(9)^\circ$, $V = 1757,6(7)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{calc} = 1,98\text{g.cm}^{-3}$.

T r a n s - d i c h l o r o [(t r i e t h y l p h o s p h i n e) (2 - n - propylsulphanyl)pyridine]platinum(II), $Et_3PPtCl_2.PySOPr$, the crystal belongs to the orthorhombic system, $P-1$, $a = 8,254(3)$, $b = 8,377(4)$, $c = 14,531(4)\text{\AA}$, $\alpha = 87,14(3)$, $\beta = 82,83(3)$, $\gamma = 84,10(3)^\circ$, $V = 991,0(7)\text{\AA}^3$, $Z = 2$, $d_{calc} = 1,78\text{g.cm}^{-3}$.

Mer-trichloro[(2-methylsulphanyl)benzothiazole]methyltin(IV), $MeSnCl_3.(BtSOMe)_2$, the crystal belongs to the monoclinic system, $C2/c$, $a = 20,083(2)$, $b = 17,406(1)$, $c = 14,415(2)\text{\AA}$, $\beta = 108,06(3)^\circ$, $V = 4790,5(8)\text{\AA}^3$, $Z = 8$, $d_{calc} = 1,78\text{g.cm}^{-3}$.

Hidroxide chloride diphenyl tin(IV) + meso-bis(phenylsulphanyl)methane, $SnClOHPh_2 + Ph_2(SO)_2CH_2$, the crystal belongs to the monoclinic system, $P2_1/c$, $a = 10,540(3)$, $b = 9,743(1)$, $c = 24,099(7)\text{\AA}$, $\beta = 92,95(2)$, $V = 2471(1)\text{\AA}^3$, $Z = 4$, $d_{calc} = 1,58\text{g.cm}^{-3}$.

CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE DISSERTAÇÃO

1. Determinação da estrutura cristalina e molecular do Bis(fenilsulfonyl)etano, $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$.
2. Determinação da estrutura cristalina e molecular do cis-dicloro[meso-1,2-bis(n-propylsulfinyl)etano]platina(II), $PtCl_2 \cdot (PrSO)_2C_2H_4$.
3. Determinação da estrutura cristalina e molecular do trans-dicloro[(triethylphosphina)(2-methylsulfinyl)pyridine]platina(II), $Et_3PPtCl_2 \cdot PySOMe$.
4. Determinação da estrutura cristalina e molecular do trans-dicloro[(triethylphosphina)(2-n-propylsulfinyl)pyridine]platina(II), $Et_3PPtCl_2 \cdot PySOPr$.
5. Determinação da estrutura cristalina e molecular do mer-tricloro[(2-methylsulfinyl)benzotiazol]metilestanho(IV), $MeSnCl_3 \cdot (BtSOMe)_2$.
6. Determinação da estrutura cristalina e molecular do Hidroxi cloreto de difenil estanho(IV) + meso-bis(fenylsulfinyl)methane, $SnClOHPh_2 + Ph_2(SO)_2CH_2$.
7. Elaboração de um programa para auxiliar na determinação do grupo espacial.

INTRODUÇÃO

Em grande parte dos materiais sólidos os átomos e moléculas que os constituem agrupam-se de maneira regular pela repetição periódica tri-dimensional de um padrão.

A análise destes materiais por difração de raios-X tem grande importância pois fornece informações imprescindíveis para áreas como a Física do Estado Sólido, Mineralogia, Metalurgia, Química, Biologia Molecular e outras.

Para a investigação de detalhes da estrutura da matéria existem outras técnicas além da difração de raios-X e neutrons, como por exemplo, as espectroscopias do ultravioleta, do infravermelho, de microondas e Mössbauer e ressonância magnética nuclear. Na cristalografia estrutural, sempre que possível, os resultados de tais investigações são levados em conta.

Neste trabalho um dos objetivos é o domínio das técnicas de resolução de estruturas cristalinas por difração de raios-X, familiarização com o uso do difratômetro automático CAD-4 e com os pacotes de programas como SHELX-76, SHELX-86, SDP, ORTEP e DTMM. A partir dos conhecimentos destas técnicas determinamos as estruturas cristalina e molecular de seis diferentes compostos.

O principal o objetivo para o estudo, por difração de raios-X, destes cristais era confirmar se a síntese inicialmente pretendida obteve sucesso. Para isto a cristalografia é uma poderosa técnica experimental pois obtem informações a nível de coordenadas atômicas. Em muitos casos a síntese pretendida não foi conseguida, no final da dissertação, comparamos a fórmula pretendida e a obtida a partir da difração de raios-X.

CAPÍTULO I

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

1.1. Introdução.

Neste capítulo discutiremos alguns tópicos relacionados à difração de raios-X, destacando alguns conceitos básicos relevantes para estudos cristalográficos. Descartaremos discussões sobre a simetria do retículo direto, sendo que para interpretação da difração usaremos o espaço recíproco. Inicialmente consideraremos o espalhamento por elétrons (Thomson e Compton) depois analisaremos o espalhamento por átomos, até a consideração final da difração por um cristal, definiremos espaço recíproco, introduziremos o conceito de esfera de Ewald. Assim introduziremos o problema da fase que será a base para a discussão dos métodos de resolução de estrutura descritos no capítulo 3 e 4.

1.2. Espalhamento Thomson.

O campo elétrico oscilante associado ao feixe de raios-X que incide sobre um elétron, coloca este elétron oscilando em torno da sua posição de equilíbrio. Sabemos que toda partícula carregada acelerada emite radiação. Assim o elétron, submetido a um campo elétrico oscilante, emite uma onda eletromagnética, que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (espalhamento elástico). A intensidade do feixe de raios-X espalhado por um elétron de carga $-e$ e massa m a uma distância r do elétron é dada por^{1,3},

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right),$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e 2θ o ângulo de espalhamento da radiação, sendo a onda eletromagnética plana e polarizada.

1.3. Espalhamento Compton.

Há uma forma completamente diferente na qual um elétron pode espalhar raios-X, conhecida como efeito Compton. Esse efeito ocorre quando raios-X encontram elétrons livres ou fracamente ligados e pode ser melhor entendido a partir da teoria corpuscular da luz. Assim a partir da conservação do momento e da energia da colisão do fóton com o elétron, obtemos a expressão abaixo^{1,3},

$$\Delta\lambda = 0.0243(1 - \cos 2\theta) \text{ (Å)}$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento e $\Delta\lambda$ é a diferença entre o comprimento de onda da radiação espalhada e incidente. Assim temos que a radiação espalhada possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente (espalhamento inelástico), devido a transferência de energia do fóton para o elétron.

Experimentalmente encontra-se que a radiação espalhada pelos materiais consiste de duas partes. A primeira parte é aquela associada ao espalhamento Thomson e possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente; a segunda parte tem um comprimento de onda maior que a radiação incidente, com o aumento do comprimento de onda sendo dependente do ângulo de espalhamento¹.

1.4. Espalhamento por elétrons.

Para analisar o espalhamento de raios-X por elétrons vamos considerar a geometria de um experimento típico de espalhamento, como mostrado na figura 1. Nele temos um feixe colimado de raios-X incidindo sobre um elétron, localizado na origem do sistema de coordenadas.

Um vetor unitário, s_0 , descreve a direção da radiação incidente. A direção de espalhamento é indicada por outro vetor unitário, s , e o ângulo de espalhamento é 2θ . Na figura 2, temos o vetor de espalhamento S , que é dado pela expressão²,

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{S} - \mathbf{S}_0}{\lambda} \quad (1.1)$$

A partir da figura 2, vemos que o módulo S , é função do ângulo de espalhamento, como segue²,

$$|S| = \frac{2|\sin\theta|}{\lambda} \quad (1.2)$$

Figura 1. Espalhamento de raios-X por um elétron.

O valor do módulo de S pode variar de 0 a $2/\lambda$. Desta forma, o vetor S está descrito num sistema de coordenadas, no qual cada eixo tem dimensão do recíproco da distância. Este sistema de coordenadas é chamado espaço recíproco.

1.5. Fator de espalhamento atômico.

Considerando que um elétron isolado espalha raios-X com intensidade I , seria de se esperar, que num átomo de Z elétrons teríamos uma intensidade ZI . Porém, devido às distâncias entre os elétrons num

Figura 2. Vetor de espalhamento S .

átomo serem da ordem do comprimento de onda do raio-X, as ondas que eles espalham interferem umas com outras, de forma que só teremos uma intensidade ZI na direção de incidência do raio-X. Para o espalhamento em outras direções temos interferência parcialmente destrutiva, de maneira que, a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento. O fator de espalhamento atômico é definido

como a relação entre a amplitude espalhada por um átomo (E_a) e a amplitude espalhada por um elétron (E_e) isolado, sob condições idênticas',

$$f = \frac{E_a}{E_e}. \quad (1.3)$$

O valor máximo de f é Z (número atômico do átomo) e ocorre quando os elétrons espalham em fase.

O fator de espalhamento atômico também depende do comprimento de onda da radiação incidente. Para um valor fixo de θ , f será menor para comprimentos de onda mais curtos, visto que a diferença de caminho será maior com relação ao comprimento de onda, levando a uma maior interferência.

Considerando o centro do átomo coincidente com a origem do sistema de coordenadas a onda total espalhada por um pequeno volume dv numa posição r (figura 4) relativa à onda espalhada na origem terá uma amplitude proporcional a $\rho(r)dv$ e uma fase $2\pi r \cdot S$, ou seja, a amplitude da onda espalhada será igual a $\rho(r)\exp(2\pi i r \cdot S)dv$.

Consequentemente a onda total espalhada por um átomo é calculada pela soma das ondas espalhadas pelos elementos de volume² dv

$$f(S) = \int_{\text{vol. do átomo}} \rho(r) \exp(2\pi i r \cdot S) dv. \quad (1.4)$$

A expressão acima representa o fator de espalhamento atômico. Curvas do espalhamento atômico para diversos átomos estão tabeladas no *International Tables for X-Ray Crystallography*⁶, Volume III.

1.6. Espalhamento de raios-X por uma molécula.

Vamos analisar agora o espalhamento de raios-X de um conjunto de átomos colocados em posições definidas pelos vetores posição r_i .

Figura 3. Posições dos átomos na cela unitária.

Consideremos o átomo 1 na figura 3 que está a uma distância r_1 da origem. Este deslocamento do centro do átomo significa que a distância r na equação (1.4) é substituída por $r + r_1$. Assim temos que o espalhamento do átomo 1 será dado pela seguinte expressão⁷,

$$\begin{aligned} f_1 &= \int_{\text{vol. do átomo}} \rho(r) \exp(2\pi i(r_1 + r) \cdot S) dv = \\ &= f'_1 \exp(2\pi i r_1 \cdot S), \end{aligned}$$

onde

$$f'_1 = \int_{\text{vol. do átomo}} \rho(r) \exp(2\pi i r \cdot S) dv.$$

Expressões similares podem ser obtidas para os outros átomos.

A onda total espalhada por todos os átomos é dada pela soma vetorial das contribuições de cada átomo^{7,8} (figura 4),

$$G(S) = f_1 + f_2 + f_3 + \dots + f_N,$$

ou,

$$G(S) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i r_j \cdot S). \quad (1.5)$$

Figura 4. Diagrama de Argand mostrando a soma vetorial.

1.7. Espalhamento de raios-X por um cristal.

A fim de obter a expressão para o espalhamento por um cristal, primeiro consideramos o espalhamento de um cristal unidimensional,

que é composto de um arranjo linear de células unitárias com um espaçamento a entre elas. A amplitude total espalhada pelo cristal será a soma das ondas espalhadas por cada célula unitária.

A amplitude da onda espalhada pela primeira célula unitária relativa a origem é simplesmente $G(S)$. A amplitude espalhada pela segunda célula unitária relativa à mesma origem é $G(S)\exp(2\pi i a.S)$, visto que todas as distâncias estão deslocadas pelo vetor a . A amplitude da onda espalhada pela n -ésima célula unitária é $G(S)\exp 2\pi i (n-1)a.S$. Consequentemente a amplitude total espalhada é^{7,8},

$$F(S) = \sum_{n=1}^T G(S) \exp 2\pi i (n-1)a.S,$$

onde T é o número total de células unitárias.

A maneira na qual cada uma das contribuições individuais se somam pode ser vista na figura 5. A onda de cada célula unitária está fora de fase com sua vizinha por uma quantidade de $2\pi a.S$. Consequentemente conforme o número de células unitárias aumenta, a amplitude total espalhada, $F(S)$, fica da mesma ordem de $G(S)$, que para raios-X é muito pequena para ser observada.

O espalhamento só será observado quando a diferença de fase entre as ondas espalhadas, por células unitárias sucessivas, for um múltiplo inteiro de 2π (figura 6), ou seja, $a.S = h$, onde h é um número inteiro.

Sob estas circunstâncias as ondas se somam para formar uma onda espalhada mais intensa, que é proporcional em magnitude a $T \cdot |G(S)|$. Em resumo, para uma rede unidimensional, só observamos espalhamento quando $a.S=h$. Quando o problema é estendido para três dimensões, com uma célula unitária definida pelos vetores a, b e c , a condição para ocorrer a difração é que as equações de Laue sejam simultaneamente satisfeitas, $a.S=h$, $b.S= k$ e $c.S = l$.

Figura 5. Diagrama de Argand ilustrando o espalhamento total pela molécula num cristal.

Figura 6. Diagrama de Argand, ilustrando a situação, onde a diferença de fase é um múltiplo inteiro de 2π .

Assim podemos reescrever a amplitude total da seguinte forma,

$$F(S) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (r_j \cdot S), \quad (1.6)$$

onde: $r_j = ax_j + by_j + cz_j$ e x_j, y_j, z_j são as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomo. Sendo que a constante de proporcionalidade, T , foi omitida. As coordenadas fracionárias (x, y, z) , são definidas como,

$$x = X/a, \quad y = Y/b \quad \text{e} \quad z = Z/c,$$

onde: X, Y, Z são as coordenadas absolutas do átomo na cela unitária de eixos a, b e c .

Considerando as equações de Laue temos que,

$$\begin{aligned} r_j \cdot S &= x_j a \cdot S + y_j b \cdot S + z_j c \cdot S \\ &= hx_j + ky_j + lz_j, \end{aligned}$$

portanto,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j), \quad (1.7)$$

onde S foi substituído por hkl no lado esquerdo da equação.

A equação (1.5) é conhecida como equação do fator de estrutura. Ela representa a transformada $G(S)$ amostrada nos pontos hkl do retículo recíproco. Se as posições de todos os átomos na cela unitária são conhecidas então o correspondente padrão de difração pode ser calculado.

1.8 Espaço recíproco.

Para cada retículo cristalino é possível construir uma retículo recíproco, assim chamado porque muitas das suas propriedades são recíprocas das propriedades do retículo cristalino. Considerando um retículo cristalino que possua uma cela unitária definida pelos vetores a, b, c definimos uma cela unitária

do retículo recíproco pelos vetores, a^* , b^* , c^* dados por³,

$$a^* = \frac{1}{V} (b \times c), \quad (1.8)$$

$$b^* = \frac{1}{V} (c \times a), \quad (1.9)$$

$$c^* = \frac{1}{V} (a \times b), \quad (1.10)$$

onde V é o volume da cela unitária. Neste retículo recíproco podemos construir um vetor h , desenhado a partir da origem até um ponto interno a este retículo, com coordenadas h, k, l , e perpendicular ao plano do retículo cristalino cujos os índices de Miller são h, k, l , como mostra a figura 7. Este vetor pode ser expresso pela seguinte equação,

$$h = ha^* + kb^* + lc^*. \quad (1.11)$$

Uma outra propriedade do vetor h que podemos destacar é que seu módulo é igual ao recíproco da distância interplanar,

$$h = \frac{1}{d(h, k, l)}. \quad (1.12)$$

onde $d(h, k, l)$ é a distância interplanar (h, k, l) .

Para considerar as condições em que ocorre a difração, devemos determinar a diferença de fase entre os raios espalhados em A_1 e A_2 (figura 8). Sendo δ a diferença de caminho ótico dos raios espalhados por A_1 e A_2 e r é o vetor posição dado por $r = xa + yb + zc$, então²

$$\delta = r \cdot s - r \cdot s_0 = r \cdot (s - s_0). \quad (1.13)$$

Assim temos a seguinte diferença de fase,

Figura 7. Esfera de Ewald.

$$\phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = 2\pi \frac{r \cdot (s - s_0)}{\lambda} = 2\pi r \cdot S. \quad (1.14)$$

Relacionamos agora a difração com o retículo recíproco expressando o vetor S como um vetor desse retículo,

$$\frac{s - s_0}{\lambda} = ha^* + kb^* + lc^*. \quad (1.15)$$

Até este ponto nenhuma restrição foi feita aos índices h, k, l . Eles podem assumir qualquer valor, inteiro ou não, a diferença de fase fica então,

$$\phi = 2\pi (xa + yb + zc) \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) \quad (1.16)$$

A condição para a difração ocorrer é que o vetor S esteja sobre um ponto do retículo recíproco,

$$S = \frac{s - s_0}{\lambda} = ha^* + kb^* + lc^* \quad (1.17)$$

onde h, k e l são inteiros (figuras 7 e 8).

As equações de Laue e Bragg podem ser derivadas da equação 1.17. A primeira é obtida a partir do produto escalar da equação pelos vetores a, b e c . Por exemplo,

$$a \cdot S = a \cdot (ha^* + kb^* + lc^*) = h \quad (1.18)$$

obtemos assim:

$$a \cdot S = h, \quad b \cdot S = k, \quad c \cdot S = l. \quad (1.19)$$

Conhecidas como equações de Laue (ou condições de Laue). Quando as três equações são satisfeitas, um feixe de raios-X difratado será produzido.

Podemos considerar o feixe de raios-X s como se fosse refletido por um conjunto de planos perpendiculares a S . Na realidade a equação (1.17) estabelece que S seja paralelo a h e perpendicular aos planos (h, k, l) . Sendo θ o ângulo entre s (ou s_0) e esses planos. Assim temos que

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \left| \frac{s - s_0}{\lambda} \right| = |h| = \frac{1}{d} \quad (1.20)$$

Figura 8. Diferença de caminho ótico.

ou

$$\lambda = 2d \sin\theta. \quad (1.21)$$

As condições para difração expressas pela equação (1.17) podem ser representadas graficamente pela construção de Ewald, mostrada pela figura 7. O vetor s_0/λ é desenhado paralelo ao feixe incidente. O ponto O é tomado como origem do retículo recíproco. Uma esfera de raio $1/\lambda$ é desenhada em torno de C (esfera de Ewald). Assim a condição para ocorrer difração a partir dos planos (h,k,l) é que o ponto $P(h,k,l)$ toque a superfície da esfera de Ewald (figura 7), e a direção do feixe difratado (s/λ) é encontrada juntando-se C a P.

Quando esta condição é satisfeita temos que o vetor OP é igual

a h e S, dessa forma satisfazendo a equação (1.17).

1.9. Lei de Friedel

A lei de Friedel relaciona uma reflexão de índices hkl com a reflexão -h, -k, -l. A relação é deduzida da seguinte maneira⁷,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j),$$

e

$$F(-h, -k, -l) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (-hx_j - ky_j - lz_j),$$

portanto, temos que os módulos são iguais;

$F(hkl) = F(-h, -k, -l)$. E as fases (α) seguem a seguinte relação, $\alpha(hkl) = -\alpha(-h, -k, -l)$. Consequentemente o padrão de difração registrado será centrossimétrico ($I(h, k, l) = I(-h, -k, -l)$), mesmo que a estrutura não possua um centro de simetria. Devios da lei de Friedel ocorrem no caso de espalhamento anômalo e em tais casos as pequenas diferenças podem ser usadas para fornecer informações sobre a fase.

1.10. Densidade eletrônica¹⁰

O padrão de difração é a transformada de Fourier da estrutura e inversamente a estrutura é a transformada de Fourier do padrão de difração. Para mostrar isto, podemos reescrever a equação do fator de estrutura (equação 1.7) em termos de uma integral sobre o volume da cela unitária (V).

$$F(S) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (r_j \cdot S)$$

$$= \int_V \rho(r) \exp 2\pi i (r \cdot S) dv,$$

onde S é usado para representar a posição no espaço recíproco e $\rho(r)$ é densidade eletrônica.

Multiplicando ambos os lados por $(\exp -2\pi i (r' \cdot S))$ e integrando sobre o volume recíproco ($V^* = 1/V$), temos que,

$$\rho(r) = \int_{V^*} F(S) \exp -2\pi i (r \cdot S) dv^*,$$

onde dv^* é o elemento de volume no espaço recíproco.

A integração pode se substituída por uma somatória, visto que, $F(S)$ não é contínuo e é diferente de zero somente nos pontos do retículo recíproco. Consequentemente,

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F(hkl) \exp -2\pi i (hx+ky+lz). \quad (1.22)$$

Desta forma se os fatores de estrutura, $F(hkl)$, são conhecidos para todas as reflexões, hkl , então a densidade eletrônica, $\rho(xyz)$, pode ser calculada para cada ponto xyz , na cela unitária. A densidade eletrônica representa a estrutura do cristal.

1.11. O problema da fase.

Para calcular a densidade eletrônica é necessário o conhecimento do módulo, $F(hkl)$, e da fase, $\alpha(hkl)$, do fator de estrutura. Isto é enfatizado quando reescrevemos a equação 1.7, como segue,

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

Durante um experimento de difração de raios-X, só se registram as intensidades, sendo que toda a informação sobre a fase é perdida. Portanto é impossível determinar a estrutura diretamente das medidas do padrão de difração, visto que parte da informação está perdida. O problema da determinação da fase é o problema básico em qualquer determinação de estrutura.

Há quatro métodos para superar o problema da fase:

(1) Método de Patterson. Este método é baseado numa somatória de Fourier dos $|F(hkl)|^2$ e será discutido no capítulo 3.

(2) Métodos diretos. Neste método usamos relações matemáticas entre as reflexões para se obter informações a respeito da fase e será discutido no capítulo 4.

(3) O método da substituição isomórfica. Neste método um átomo pesado é introduzido numa estrutura de átomos leves, como por exemplo uma molécula de proteína, e é usado como um átomo marcador fornecendo informação sobre a fase.

(4) Espalhamento anômalo. Neste método a informação da fase é obtida a partir da informação contida no espalhamento por um átomo, cuja a frequência de absorção natural está próxima à frequência da radiação incidente.

Estes dois últimos métodos são usados em cristalografia de proteínas, e não serão discutidos neste trabalho. Para a resolução das estruturas estudadas nesta dissertação utilizamos os métodos (1) e (2).

CAPÍTULO II

COLETA DE DADOS

2.1. Arranjo experimental para a coleta de dados¹¹.

As intensidades dos feixes de raios-X difratados pelos cristais foram coletados utilizando um difratômetro automático CAD-4 da Enraf Nonius.

Os cristais a serem utilizados devem ser monocristais e terem tamanho e forma adequados para minimizar ou eventualmente possibilitar a correção dos efeitos de absorção.

O difratômetro consta de um goniômetro de três graus de liberdade (goniômetro Kappa), mais um quarto grau para o posicionamento do detetor. O goniômetro Kappa suporta a cabeça goniométrica que mantém o cristal no centro do difratômetro e consta de três partes associadas a três eixos de rotação independentes como mostra a figura 9. Esses três eixos se interceptam no centro do difratômetro.

A cabeça goniométrica está montada no eixo ϕ , o qual é suportado pelo bloco kappa. O bloco kappa pode girar em torno do eixo κ e é suportado pelo bloco ω . Por sua vez, o bloco ω pode girar em torno do eixo ω , suportado pela base do difratômetro. O ângulo α entre os eixos κ e ω é nominalmente de 50° , que é o mesmo ângulo entre os eixos κ e ϕ .

O plano horizontal que passa pelo centro do difratômetro é perpendicular ao eixo ω . Os feixes incidente e difratado se encontram sobre esse plano, sendo as intensidades e posições do feixe difratado medidas sobre o mesmo plano.

Um sistema de coordenadas XYZ é definido. O eixo X está dirigido do centro do difratômetro à fonte de raios-X. O eixo Z está dirigido para cima, na direção de ω e o eixo Y completa o sistema triortogonal.

O difratômetro contém um eixo 2θ independente, o qual está associado ao detetor, coincidente com o eixo ω .

As posições zero dos ângulos κ , ω e 2θ são definidas em termos da geometria do aparelho. O ângulo κ , para os quais os eixos ω e ϕ coincidem, é definido como $\kappa=0$, $\omega=0$ é definido como a posição na rotação do eixo ω para o qual o eixo κ fica no plano XZ e o bloco

κ está oposto à direção $+X$.

Finalmente $\phi=0$ é definido como o ponto na rotação ϕ em que a trava da cabeça goniométrica é paralela ao eixo $+Y$, quando $\kappa=\omega=0$.

Partindo de $\kappa=0$ e $\omega=0$, os sentidos de rotação se definem da seguinte maneira: rotações positivas 2θ , ω e ϕ levam o vetor Y para o vetor X ; rotação em torno do eixo κ leva o vetor Y para a posição abaixo do plano horizontal.

Figura 9. Esquema do Goniômetro Kappa do difratômetro CAD-4.

2.2. Obtenção dos parâmetros da cela unitária¹¹.

Com o cristal geometricamente centrado faz-se a medida das posições angulares de um certo número de reflexões ($n \leq 25$), através de uma varredura no espaço recíproco mediante rotações programadas dos ângulos difratométricos. Tendo o difratômetro centrado e armazenado as posições angulares destas reflexões, o primeiro passo é encontrar a orientação absoluta do sistema cristalino recíproco

a^* , b^* , c^* com relação ao sistema XYZ fixo à cabeça goniométrica.

O próximo passo é calcular a partir das posições angulares das reflexões as componentes dos vetores recíprocos no sistema de coordenadas xyz fixo ao cristal. Este sistema é definido em termos dos vetores a^* , b^* , c^* , tal que,

x está na direção de a^* .

y está no plano a^*b^* e

z é perpendicular ao plano a^*b^* e formando uma terna direita.

Conhecendo-se as componentes x, y, e z dos vetores recíprocos, um conjunto de vetores {V} é formado, contendo os vetores recíprocos calculados R , bem como a soma e diferença dos vetores recíprocos ou de espalhamento. De {V} três vetores são selecionados usando os seguintes critérios:

R_1 -> menor vetor de {V}

R_2 -> menor vetor de {V}

R_3 -> menor vetor de {V}, o qual é "mais perpendicular" ao plano definido por R_1 e R_2 .

O critério de "mais perpendicular" é:

$$R_1 \cdot R_2 \times R_3 \geq \frac{|R_1| \cdot |R_2| \cdot |R_3|}{n} \quad (2.1)$$

onde n é o número de reflexões usadas.

A matriz de orientação $R[3,3]$ é constituída pelas componentes destes vetores R_1 , R_2 e R_3 , onde cada coluna de $R[3,3]$ corresponde a um desses vetores.

Os índices (hkl) preliminares são calculados usando a expressão:

$$\begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} = R[3,3] \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

Estes índices são normalmente fracionários, pois, $R[3,3]$ é uma matriz aproximada. Um fator comum de multiplicação é calculado e os índices são multiplicados por ele para se tornarem o mais próximo possível de inteiros.

Após os índices serem calculados, é realizado um refinamento por mínimos quadrados com o intuito de se procurar novos vetores de base R_1, R_2, R_3 , que sejam os "mais perpendiculares" possíveis. Obtém-se com isso uma nova matriz de orientação e dessa os índices são recalculados, a partir das reflexões inicialmente armazenadas. Busca-se, também substituir as reflexões de baixo ângulo por reflexões de alto ângulo.

É então definida uma cela unitária reduzida como sendo a que possui os três menores vetores de translação não coplanares no retículo, tal que, $a < b < c$ e os ângulos interaxiais são todos agudos ou obtusos. Para cada um dos 14 retículos de Bravais existe um ou mais tipo de celas reduzidas correspondentes. Assim, encontrando-se a cela reduzida, pode-se imediatamente obter a cela unitária correspondente a um dos retículos de Bravais. A análise do tensor métrico associado, permite então obter a transformação para qualquer outra cela unitária, eventualmente aquela que possua a simetria máxima do sistema.

$$T = \begin{bmatrix} a.a & a.b & a.c \\ b.a & b.b & b.c \\ c.a & c.b & c.c \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

Como resultado tem-se os parâmetros a, b, c, α, β e γ que definem a cela unitária obtida, bem como os desvios padrão.

Todas estas etapas são efetuadas com a ajuda de um conjunto de programas⁹ que permite a rápida interação do operador com o sistema.

2.3. Medidas das intensidades¹¹.

Encontrada a cela unitária, procede-se à medida das intensidades dos raios-X difratados pelo cristal.

Os índices das reflexões a serem medidas são derivados pela rotina ZIG-ZAG⁹, que minimiza o movimento do goniômetro. A faixa angular θ , na qual é feita a coleta de dados, é fornecida pelo operador.

As varreduras angulares ($\omega-2\theta$) devem ser criticamente estabelecidas para se ter certeza de que:

- a reflexão foi completamente varrida;
- a radiação de fundo é corretamente estimada;
- a radiação de fundo não é afetada pela presença das reflexões vizinhas.

Com uma varredura angular obtém-se a medida da intensidade integrada a partir do perfil do feixe difratado, figura 10.

Figura 10. Perfil do feixe difratado.

Onde: $\Delta\phi$ é o ângulo de varredura.

$A=C=\Delta\phi/6$, regiões onde só há radiação de fundo.

$$B = (2/3) \Delta\phi.$$

Sendo N_A , N_B e N_C o número de contagens medidas pelo detetor nas regiões A, B e C, respectivamente, ω a velocidade com que é feita a varredura e $\omega_{\max}$ a máxima velocidade de varredura, então a intensidade observada é:

$$I_0 = \frac{\omega}{\omega_{\max}} [N_B - 2(N_A + N_C)] \quad (2.4)$$

e o desvio padrão:

$$\sigma(I_0) = \frac{\omega}{\omega_{\max}} \sqrt{N_B + 4(N_A + N_C)}. \quad (2.5)$$

2.4 Redução dos dados.

As intensidades observadas e os seus respectivos desvios padrão $\sigma(I_0)$, relativos a cada reflexão hkl, representam todas as informações disponíveis para a derivação da estrutura cristalina.

A quantidade mais importante que pode ser derivada das intensidades, são os módulos dos fatores de estrutura observados, $F_0(h)$, quantidades essas que são usadas no cálculo dos mapas de densidade eletrônica, dos quais as posições atômicas terão que ser determinadas. A relação entre $I_0(h)$ e $F_0(h)$ na aproximação cinemática da cristalografia é³:

$$|F_0(h)| \propto [I_0(h)]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.6)$$

Uma série de fatores geométricos e físicos afetam as intensidades observadas e devem ser considerados quando se faz a redução dos dados para se determinar os módulos dos fatores de estrutura a partir das intensidades observadas. Os fatores que são considerados são¹²:

- geométricos (fator de polarização(p) e de Lorentz(L)).

-Físicos (fator de transmissão).

Assim, os valores de $F_0(h)$ e de $\sigma(F_0)$ podem ser calculados pelas expressões¹²:

$$|F_0(h)| = \sqrt{\frac{I_0(h)}{L.p.T}} \quad (2.7)$$

e

$$\sigma(F_0) = \frac{\sigma(I_0)}{L.p.T.2|F_0|} \quad (2.8)$$

Esses fatores, que afetam a intensidade, serão discutidos a seguir.

Devido ao fato do feixe incidente ser não polarizado e o feixe difratado ser parcialmente polarizado, um fator de correção na intensidade espalhada pelo cristal se faz necessário, esse fator é conhecido pela seguinte expressão³:

$$p = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.9)$$

No difratômetro automático CAD-4, os feixes de raios-X são difratados duas vezes: primeiro pelo cristal monocromador de grafite e em seguida pelo cristal em estudo. Ocorre, portanto, uma redução na intensidade do feixe difratado, caracterizada pelo fator de polarização p . Dois casos limites podem apresentar-se^{11,12}:

a) se o cristal monocromador for perfeito,

$$p_1 = \frac{|\cos 2\theta_m| + \cos^2 2\theta}{|\cos 2\theta_m| + 1} \quad (2.10)$$

b) se o cristal monocromador tiver uma estrutura mosaico ideal,

$$p_2 = \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{\cos^2 2\theta_m + 1} \quad (2.11)$$

onde θ_m é o ângulo de reflexão de Bragg para o cristal monocromador

e θ é o ângulo para a reflexão hkl.

Para o monocromador real, que não satisfaz nenhuma das condições acima, propõe-se o uso da seguinte expressão para o fator de polarização,

$$p = cp_2 + (1-c)p_1 \quad (2.12)$$

onde $c=1$ no caso b) e $c=0$ no caso a.

Normalmente, como é difícil avaliar o valor de c , é dado ao mesmo um valor $c=0,5$.

O fator de Lorentz surge devido ao fato de que o tempo requerido para que um ponto do retículo recíproco passe através da esfera de Ewald não é constante, mas varia com sua posição no espaço recíproco e com a direção com que ele se aproxima da superfície da esfera de Ewald.

No caso específico de coleta de dados usando o CAD-4, o fator de Lorentz é dado por¹¹:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta} \quad (2.13)$$

Quando o feixe de raios-X de intensidade I penetra em um cristal de espessura dt a intensidade é reduzida por uma quantidade dI . A quantidade dI é proporcional a I , dt e μ , onde μ é o coeficiente de absorção linear, o qual é proporcional a densidade do cristal ρ ,

$$-dI = I \cdot \mu \cdot dt \quad (2.14)$$

Chamando de I_0 a intensidade incidente no cristal e de t a espessura do cristal que é atravessada pelo feixe de raios-X a integração da equação (2.14), fornece:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot t\right) \quad (2.15)$$

onde μ/ρ é o coeficiente de absorção linear mássico, o qual é constante para cada espécie atômica. Os valores de μ/ρ podem ser encontrados na International Tables for X-ray Crystallography⁶, vol

III, para todos os elementos químicos e vários comprimentos de onda característicos usados na difração.

Figura 11. Caminho do feixe difratado em um cristal.

Quando um cristal difrata raios-X, o feixe primário é absorvido quando entra no cristal e o feixe difratado é absorvido quando deixa o cristal. Como resultado desta absorção, o feixe difratado é mais fraco do que se não houvesse absorção. É conveniente definir o fator de transmissão T , como sendo a razão entre a intensidade que é difratada para a intensidade que seria difratado sem absorção.

O valor do fator de transmissão é calculado de¹²:

$$T = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu \cdot t) dV \quad (2.16)$$

onde o caminho total é composto da parte t_1 e t_2 , como mostra a figura 11.

Existe um outro método de corrigir os efeitos de absorção conhecido como método empírico para correção dos efeitos de absorção⁵⁹. Este método parte da premissa que a manifestação de erros sistemáticos devido a absorção não está igualmente distribuído no espaço recíproco, mas se encontra localizado.

Uma série de Fourier em ângulos polares dos caminhos dos feixes incidente e difratado é usado para modelar uma superfície de absorção para a diferença entre os fatores de estrutura observados e calculados.

Se F_j^o são as amplitudes dos fatores de estrutura observado e F_j^c são aqueles obtidos a partir do cálculo do fator de estrutura, modificamos os valores de F_j^o pela seguinte correção empírica⁵⁹,

$$F_j^m = k F_j^o A_{p,s} \quad (2.17)$$

onde: k é o fator de escala obtido a partir do refinamento por mínimos quadrados. F_j^m são os valores modificados das amplitudes do fator de estrutura observados e $A_{p,s}$ é o coeficiente de absorção representado por uma série de Fourier.

$$A_{p,s} = \sum_n \sum_m \{ P_{n,m} [\text{sen}(n\phi_p + m\mu_p) + \text{sen}(n\phi_s + m\mu_s)] + Q_{n,m} [\cos(n\phi_p + m\mu_p) + \cos(n\phi_s + m\mu_s)] \} \quad (2.18)$$

onde: ϕ_p , μ_p , ϕ_s e μ_s são os ângulos polares esféricos que definem os feixes incidente e difratado respectivamente, $P_{n,m}$ e $Q_{n,m}$ são os coeficientes de Fourier cujos valores são obtidos pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos, R_j , onde

$$R_j = (|F_j^c| - |F_j^m|) \omega_j \quad (2.19)$$

e ω_j é uma função peso adequada.

O cálculo de $A_{p,s}$ em (2.17) baseia-se na suposição que os feixes em ângulos polares similares tem o mesmo comprimento de caminho através do cristal. O programa DIFABS⁵⁹ calcula os coeficientes da série de Fourier necessários para modelar a superfície de absorção do cristal e aplicar a correção aos dados observados. A correção é calculada usando os fatores de estrutura observados, F_j^o , corrigidos para os efeitos de Lorentz polarização e com as reflexões ausentes removidas.

O cálculo dos fatores de estrutura deveriam ser realizados após o refinamento isotrópico por mínimos quadrados. A correção não deverá ser realizada com fatores de estrutura calculados após o refinamento anisotrópico, onde temos os elipsóides de vibração térmica que são capazes de acomodar parte do efeito total de absorção.

A função peso ω_j , usada é $1/(k\sigma_j)^{1/2}$ onde k é o fator de escala em 2.17. O valor de σ_j para cada reflexão é derivado do desvio padrão $\sigma_j(I)$: $\sigma_j(I)/2F_j^oL_p$ onde L_p é o fator de Lorentz polarização. Todas as reflexões, exceto aquelas não observadas, são corrigidas por absorção, mas somente as reflexões que satisfazem os seguintes critérios são usadas nos cálculos dos coeficientes de Fourier,

- (i) $F_j^o \geq 3\sigma_j$
- (ii) $F_j^c \geq 3k\sigma_j$
- (iii) $F_j^c \leq 2kF_j^o$.

O critério (iii) é para prevenir o uso de qualquer reflexão que provavelmente sofreu grande efeito de extinção.

Destacamos finalmente que a maior desvantagem do método está na correlação do efeito de absorção com o modelo do movimento térmico dos átomos e sem a adição de qualquer informação extra estes efeitos não podem ser separados.

2.5 Fator de temperatura.

Sabemos que o fator de espalhamento de um átomo decresce com

o aumento de $\sin \theta / \lambda$ e isto é atribuído ao tamanho finito da nuvem eletrônica em torno do núcleo do átomo. As curvas do fator de espalhamento são calculadas na base de uma distribuição eletrônica em átomos estacionários.

Mas os átomos no cristal estão vibrando em torno de suas posições de equilíbrio. A magnitude dessas vibrações depende da temperatura, massa do átomo e das forças de ligação.

Como a frequência das vibrações atômicas é muito menor que a frequência do raio-X, o efeito de tal movimento térmico é espalhar efetivamente, a nuvem eletrônica em um volume maior, implicando em um decréscimo mais rápido do fator de espalhamento atômico com $\sin \theta / \lambda$ de átomos reais quando comparados aos átomos ideais (estacionários).

Supondo vibrações harmônicas isotrópicas, em torno das posições de equilíbrio dos átomos, sendo $\langle u^2 \rangle$ a amplitude quadrática média, o fator de espalhamento será dado por:

$$f = f_0 \exp \left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.20)$$

onde f_0 é o fator de espalhamento atômico considerando o átomo estacionário e B está relacionado com $\langle u^2 \rangle$ pela expressão:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle. \quad (2.21)$$

Supondo vibrações harmônicas anisotrópicas, o fator de espalhamento é dado por:

$$f = f_0 \exp(-2\pi \mathbf{h}^T \mathbf{U} \mathbf{h}) = f_0 \exp \left(-\frac{1}{4} \mathbf{h}^T \boldsymbol{\beta} \mathbf{h} \right) \quad (2.22)$$

onde

$$\mathbf{h} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \quad (2.23)$$

e $\mathbf{U}$ é um tensor simétrico com 6 componentes independentes, dado por

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

$$e \beta_{ij} = 8\pi^2 U_{ij}.$$

Logo, a equação (2.20) pode ser reescrita na forma:

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_{0j} \exp(-2\pi^2 h^T U h) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]. \quad (2.25)$$

2.6. Determinação do grupo espacial¹⁷.

As extinções sistemáticas dão informações essenciais para a determinação do grupo espacial. As extinções sistemáticas são reflexões cujas intensidades são sistematicamente zero, $F(h)=0$, devido às considerações sobre o grupo espacial, isto é, devido ao arranjo particular do conteúdo da cela unitária.

Tais extinções sistemáticas estão sempre presentes quando está presente um elemento de simetria que envolve uma translação, por exemplo: eixos helicoidais, planos de reflexão-translação e celas não-primitivas.

Assim, conhecendo-se as condições de extinções sistemáticas e o número de moléculas por cela unitária, pode-se determinar o grupo espacial ou pelo menos restringir a escolha a poucos grupos espaciais.

Também devido às operações de simetria haverá no cristal planos relacionados os quais apresentarão a mesma intensidade nas reflexões correspondentes. Estas são chamadas reflexões equivalentes.

As reflexões equivalentes, assim como as extinções sistemáticas estão tabeladas no International Tables for X-Ray Crystallography⁶, volume I.

Experimentalmente ocorrem diferenças entre as intensidades de

reflexões equivalentes, para verificar estas diferenças é calculado no programa SHELX^{18,19} um fator de concordância entre as reflexões equivalentes, R_{int} , que é dado pela seguinte expressão,

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum_a |N \sum_b w(F_{médio} - F)^2|}{\sum_a (N-1) \sum_b wF^2}} \quad (2.26)$$

onde:

$\sum_a$ é feita sobre as reflexões independentes,

$\sum_b$ é feita sobre as reflexões equivalentes,

N é o número de reflexões equivalentes,

$F_{médio}$ é o valor médio dos fatores de estrutura observados das reflexões equivalentes e w é o peso aplicado a cada reflexão, igual a $[\sigma^2(F)]^{-1}$, tal fator leva em consideração a precisão da medida.

Pode-se determinar o número de moléculas por cela unitária através da seguinte expressão¹⁷:

$$Z = \frac{Vd}{M_r(1.66)} \quad (2.27)$$

onde V é o volume da cela unitária em $\text{\AA}^3$, d a massa específica do cristal em g/cm^3 e M_r a massa molecular em gramas por mol.

CAPÍTULO III

MÉTODO DE PATTERSON

3.1. Introdução ⁷.

Neste capítulo, introduziremos um dos métodos utilizados nesta dissertação para resolução do problema da fase, conhecido como Método de Patterson.

Como descrito nos capítulos anteriores, após a coleta de dados em um experimento típico de difração de raios-X, dispomos de um conjunto de intensidades, e a partir deste conjunto de intensidades obtemos os módulos dos fatores de estrutura $F(hkl)$, mas nenhuma informação sobre as fases. O conhecimento da fase e do módulo do fator de estrutura é necessário para a obtenção do mapa de densidade eletrônica, como já vimos na equação (1.22), a partir do qual a estrutura pode ser obtida.

3.2. Mapa de Patterson.

Patterson desenvolveu um método para determinar os vetores interatômicos nos cristais a partir de considerações sobre séries de Fourier, cujos coeficientes são os módulos do fator de estrutura ao quadrado, $|F(h)|^2$, obtidos diretamente das intensidades após as correções. Considerando o caso unidimensional, temos que a densidade eletrônica em qualquer coordenada fracionária x é $\rho(x)$ e no ponto $(x+u)$ é $\rho(x+u)$. A média do produto dessas duas densidades eletrônicas dentro de um intervalo a , para um dado valor de u , é da seguinte forma^{5,9},

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x) \rho(x+u) dx, \quad (3.1)$$

Usando a equação (1.22) numa forma apropriada para o caso unidimensional, obtemos,

$$P(u) = \frac{1}{a^2} \int_0^1 \sum_h F(h) \exp(-2\pi i h x) \sum_{h'} F(h') \exp(-2\pi i h' (x+u)) dx.$$

O índice h' está dentro da mesma faixa de h , mas é usado para diferenciar as séries de Fourier para $q(x)$ e $q(x+u)$. Separando as partes dependentes de x , podemos escrever,

$$P(u) = \frac{1}{a^2} \sum_h \sum_{h'} F(h) F(h') \exp(-2\pi i h' u) \int_0^1 \exp(-2\pi i (h+h') x) dx.$$

resolvendo a integral chegamos à seguinte expressão,

$$P(u) = \frac{1}{a^2} \sum_h \sum_{-h} F(h) F(-h) \exp(2\pi i h u).$$

Usando a lei de Friedel ($F(h)=F(-h)$), chegamos a,

$$P(u) = \frac{2}{a^2} \sum_{h=0}^{\infty} |F(h)|^2 \cos(2\pi h u).$$

A função de Patterson tridimensional $P(u,v,w)$ é definida como,

$$P(u,v,w) = \int_V \rho(x,y,z) \rho(x+u,y+v,z+w) dv, \quad (3.2)$$

onde V é o volume da cela unitária.

A figura (12) mostra uma cela unitária unidimensional contendo dois átomos diferentes A e B situados nas coordenadas x_A e x_B , respectivamente. A equação (3.1) representa o valor do produto das densidades eletrônica $q(x)q(x+u)$, para qualquer valor constante de u , considerando a média para um período da cela unitária. A média será zero se uma extremidade do vetor u encontrar baixas densidades eletrônicas e terá um valor alto quando o produto das densidades eletrônicas for alto. A integração pode ser simulada deslocando-se um vetor de módulo u ao longo do eixo x , calculando o produto $q(x)q(x+u)$ para todos os valores entre zero e um.

Há um de valor de u , para o qual $P(u)$ é máximo, tal pico está indicado por AB na figura (13). Na origem ($u=0$) temos o pico da

Figura 12. Estrutura unidimensional.

função de Patterson, tal pico envolve o produto da densidade eletrônica com ela mesma. Desta forma a função de Patterson é representada como um mapa dos vetores interatômicos, incluindo os vetores nulos, representados na origem.

Se substituirmos $\rho(x)$ e $\rho(x+u)$ na equação (3.1) pelos seus análogos tridimensionais $\rho(x,y,z)$ e $\rho(x+u,y+v,z+w)$ e integrarmos chegaremos à função de Patterson tridimensional:

$$P(u,v,w) = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad (3.3)$$

onde a somatória deve ser feita apenas sobre as reflexões simetricamente independentes.

Na equação (3.3) usamos somente os quadrados dos módulos do fator de estrutura, sem necessidade da fase, e obtemos informações

Figura 13. Função de Patterson para dois átomos.

a respeito das distâncias interatômicas. Considerando uma molécula que possua um átomo com um número atômico, bem maior que os demais átomos da molécula é possível, na maioria das vezes, localizar a posição desse átomo pesado, pois o pico de Patterson correspondente aos vetores entre os átomos pesados, aparece com destaque no mapa de Patterson. Para uma estrutura com um átomo pesado é usual a aplicação do método de Patterson, como no caso da estrutura dos organometálicos estudados nesta dissertação.

Este método é indicado se a estrutura obedece à regra empírica introduzida por Sim⁴⁷, normalmente para $0,5 < r < 2,0$ é adequado o uso do método de Patterson, sendo r definido como,

onde N_p e N_l são os números de átomos pesados e leves na cela unitária, respectivamente e Z o número atômico.

Após localizados alguns átomos da estrutura estes podem ser usados para se obter uma síntese de Fourier, pois a fase do fator

$$I = \frac{\sum_{i=1}^{N_p} Z_i^2}{\sum_{j=1}^{N_l} Z_j^2},$$

de estrutura devido ao átomo pesado aproxima-se do fator de estrutura total. Reescrevendo a equação (1.22) como,

$$F(h) = \sum_{p=1}^{N_p} f_p \exp 2\pi i (r_p \cdot h) + \sum_{l=1}^{N_l} N_l f_l(h) \exp 2\pi i (r_l \cdot h).$$

Observa-se que como os átomos pesados têm um fator de espalhamento maior que os demais átomos leves, estes contribuirão mais para a definição da fase do fator de estrutura total.

Uma síntese de Fourier da forma da equação (1.22), pode ser obtida com índices dados por,

$$F(h) = F_0(h) \exp i \phi_p(h),$$

onde F_0 é o módulo do fator de estrutura observado e ϕ_p é a fase devido aos átomos pesados.

Um mapa deste tipo apresenta picos que podem ser identificados como sendo de outro átomos ainda não incluídos no modelo e uma nova síntese de Fourier com estes novos átomos introduzidos pode ser calculada.

Um mapa ponderado foi introduzido por Sim⁴⁷, definido como,

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h w F_0(h) \exp i \phi(h) \exp -2\pi i r \cdot h,$$

com

onde I_0 e I_1 são funções de Bessel modificadas de ordem zero e primeira, de primera espécie e o somatório é feito sobre todos os átomos não incluídos na determinação da fase.

Este mapa apresenta uma resolução maior entre os picos de

$$w = \frac{I_1(x)}{I_0(x)} \quad e \quad x = \frac{2F_0(h)F_p(h)}{N_1 \sum_{n=1} f_n^2(h)},$$

átomos leves.

Os átomos pesados introduzem uma flutuação de fundo nos mapas de Fourier que "encobrem" os picos de átomos leves. Neste caso um mapa do tipo,

$$\Delta \rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h [wF_0(h) - F_p(h)] \exp i[\phi(h) - 2\pi r \cdot h].$$

Chamado de síntese de Fourier Diferença⁵ é adequado para a localização dos átomos mais leves, onde a contribuição de todos os átomos pesados são subtraídos. Também na localização dos hidrogênios um mapa deste tipo pode ser usado, subtraindo-se todos os átomos encontrados na estrutura. Este tipo de mapa é também aplicado para correção de posições atômicas e fatores de estrutura.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS DIRETOS

4.1. Introdução

Neste capítulo discutiremos brevemente os métodos diretos utilizados para resolver o problema da fase. Tais métodos baseiam-se em relações matemáticas entre os fatores de estrutura, de onde se obtém informações sobre as fases. Estes métodos já se encontram implementados em diversos programas, por exemplo: MULTAN²¹, SHELX^{18,19} e SIMPEL²².

4.2. Desigualdades.

Uma das primeiras tentativas de relacionar as fases às intensidades conduziu ao desenvolvimento das desigualdades de Harker-Kasper. Essas expressões, resultantes da combinação do fator de estrutura com certas desigualdades clássicas, forneceram os primeiros meios de determinação da fase de uma reflexão em termos de sua magnitude. A partir da desigualdade de Cauchy-Schwarz e considerando algumas propriedades do fator de estrutura, chegamos à seguinte desigualdade^{17,23},

$$F^2(hkl) \leq \frac{1}{2} F(000) [F(000) + F(2h, 2k, 2l)]. \quad (4.1)$$

Dividindo ambos os lados da equação (4.1) por $F^2(000)$ e definindo,

$$u(hkl) = \frac{F(hkl)}{F(000)}. \quad (4.2)$$

A equação (4.1), fica da seguinte forma,

$$u^2 \leq \frac{1}{2} (1 + u(2h, 2k, 2l)). \quad (4.3)$$

Na equação (4.3) a fase de $u(2h, 2k, 2l)$ pode ser obtida, a partir do conhecimento dos módulos de $u(2h, 2k, 2l)$ e $u(hkl)$, desde que os módulos possuam um valor alto suficiente, para a desigualdade (4.3) ser conclusiva.

4.3. Fatores de estrutura normalizados.

Para os métodos diretos é mais conveniente o uso de fatores de estrutura normalizados ($E(hkl)$), tais fatores tem certas vantagens para o uso nos cálculos de probabilidades, mas a principal vantagem é que eles permitem a normalização de todas as classes de reflexão para uma base comum. Os fatores de estrutura normalizados são definidos da seguinte forma^{24,25},

$$E^2(hkl) = \frac{|F(hkl)|^2}{\epsilon \sum_j^N f_j^2} \tag{4.4}$$

Na expressão acima, ϵ é um inteiro que normalmente é 1, mas pode assumir outros valores, para conjuntos especiais de reflexões em certos grupos espaciais.

A distribuição dos valores de $|E|$ é dependente da presença de um centro de simetria no grupo espacial. A tabela 4.1, fornece alguns valores para estas distribuições. Tais valores fornecem um teste estatístico para as distribuições de intensidades centricas e acentricas para átomos iguais e aleatoriamente distribuidos.

Tabela I. Valores teóricos relacionados aos $|E|$

	Centrossimétrico	Não-centrossimétrico
média de $ E ^2$	1.0000	1.0000
média de $ E^2-1 $	0.968	0.736
média de $ E $	0.798	0.886
$ E > 1$	32.0%	36.8%
$ E > 2$	5.0%	1.8%
$ E > 3$	0.3%	0.01%

4.4. Invariantes estruturais.

Deslocamentos arbitrários da origem não afetam as amplitudes dos fatores de estrutura, mas mudam drasticamente as fases. Consequentemente, a escolha das fases está ligada à escolha da origem. Existem, entretanto, certas combinações de fases que não variam (invariantes estruturais) com a mudança da origem.

Entre os invariantes estruturais, o mais importante tem a seguinte forma¹⁷,

$$\phi_n = \phi_{h1} + \phi_{h2} + \dots + \phi_{hn}, \quad (4.5)$$

onde,

$$h1 + h2 + h3 + \dots + hn = 0 = (0, 0, 0).$$

Um exemplo de um triplete de fases é dada pela equação seguinte,

$$\Phi_3 = \phi_{h1} + \phi_{h2} + \phi_{-h1-h2}. \quad (4.6)$$

Para um grupo espacial centrossimétrico, a equação 4.6, pode ser reescrita em termos do produto dos sinais dos fatores de estrutura, como segue,

$$S_3 = s_{h1}s_{h2}s_{-h1-h2}.$$

4.5. Probabilidades.

Em 1952, Sayre²⁷ obteve uma formula geral para estruturas composta de átomos idênticos. Para cristais centrossimétricos, ela é da seguinte forma,

$$s(hkl)s(h'k'l')s(h-h', k-k', l-l') \approx +1. \quad (4.8)$$

Os vetores associados a estas reflexões formam um triângulo fechado no espaço recíproco.

Hauptman e Karle²⁸ deram uma forma mais geral para equação 4.8, descrita a seguir,

$$s[E(hkl)] \approx s\left[\sum_{h'k'l'} E(h'k'l') E(h-h', k-k', l-l')\right], \quad (4.9)$$

onde a somatória é feita sobre todos os pares com sinais conhecidos que formam um tripleto com hkl . A probabilidade associada com a equação 4.9 é dada por,

$$P_+(E(h)) \approx \frac{1}{2} [1 + \tanh(N^{-1/2} |E(h)| \sum_{h'} E(h) E(h-h'))], \quad (4.10)$$

onde $P_+(E(h))$ é a probabilidade de $E(h)$ ser positivo. Visto que o argumento da tangente hiperbólica na equação (4.10) pode ser positivo ou negativo, dependendo do sinal da somatória dos produtos dos E 's, os valores de P_+ a partir dessas fórmulas podem variar entre 0 e 1. A probabilidade de $E(h)$ ser negativo, P_- , é dada por

$$P_- = 1 - P_+. \quad (4.11)$$

Expressões equivalentes para grupos espaciais não-centrossimétricos, são descritas a seguir^{27,29},

$$\phi(h) = \phi(h') + \phi(h-h'), \quad (4.12)$$

ou

$$\phi(h) + \phi(h') + \phi(\bar{h} + \overline{h'}) = \Phi_3 \approx 0, \quad (4.13)$$

onde ϕ é a fase expressa em termos da fração de um ciclo. Como antes, no caso centrossimétrico, a probabilidade que a equação (4.12) se verifique, aumenta conforme cresce a magnitude do produto das reflexões envolvidas. Como agora as fases podem assumir valores gerais, as probabilidades assumem a forma de uma distribuição. Para a equação 4.12, esta distribuição é da seguinte forma,

$$P(\Delta\phi(h)) = \frac{\exp \kappa(h, h') \cos\{\phi(h) - [\phi(h') + \phi(h-h')]\}}{2\pi I_0[\kappa(h, h)]}, \quad (4.14)$$

onde

$$\kappa(h, h') = 2N^{-1/2} |E(h)E(h')E(\overline{h+h'})|, \quad (4.15)$$

Nas equações 4.10, 4.14 e 4.15 fica claro que quanto maior o produto dos E's maior a probabilidade associada a uma determinada reflexão. Outro fato relevante, relacionado aos métodos diretos, obtemos da análise das equações (4.10 e 4.15), onde vemos que conforme aumentamos o número de átomos na cela unitária, N, diminuimos a probabilidade associada a uma dada reflexão. Devido as restrições dos métodos diretos, estes só se aplicam às moléculas pequenas, normalmente com número de átomos abaixo de 100.

Se há mais que um triplete de vetores para uma fase de uma reflexão, a expressão equivalente à equação (4.9) é a fórmula da tangente de Karle e Hauptman²⁴,

$$\tan[\phi(h)] = \frac{\sum_h \kappa(h, h') \sin[\phi(h') + \phi(h-h')]}{\sum_{h'} \kappa(h, h') \cos[\phi(h') + \phi(h-h')]} \quad (4.16)$$

Esta fórmula pode ser usada para gerar fases a partir de um conjunto inicial de fases. Para cristais não-centrossimétricos, três fases podem ser escolhidas para definir a origem e o valor de uma fase posterior é limitado pela escolha do enantiomorfo. O conjunto correto de fases usualmente fornece baixos valores de R_K , onde R_K é definido como²⁴,

Há muitas variações no uso dos métodos diretos, mas todas elas

$$R_K = \frac{\sum |E_{\text{obs}} - E_{\text{calc}}|}{\sum E_{\text{obs}}}. \quad (4.17)$$

dependem das mesmas considerações básicas feita na derivação das equações descritas anteriormente.

4.6. Cálculo dos fatores de estrutura normalizados^{48,49,50,51}.

Os fatores de estrutura normalizados são obtidos a partir da intensidade como^{48,49,51},

$$E^2(h) = \frac{I}{\langle I \rangle}. \quad (4.18)$$

O valor esperado de I pode ser obtido pelo método de Wilson⁵⁰, onde se grafica a equação obtida do fator de estrutura supondo que todos os átomos tenham o mesmo fator de temperatura e estão aleatoriamente distribuídos na cela unitária. Tomando-se a média para intervalos pequenos de s ($s = \sin\theta/\lambda$), obtém-se:

$$A\langle I \rangle = \left(\sum_{j=1}^N f_{0j}^2 \right) \exp(-2BS^2), \quad (4.19)$$

onde A é um fator de escala que é obtido do gráfico:

$$\log\left(\frac{\langle I \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{0j}^2}\right) = -2BS^2 - \log A, \quad (4.20)$$

que é uma reta quando se grafica o lado direito da equação acima contra S^2 . A inclinação da reta é $-2B$ e intercepta o eixo vertical em $-\log A$. Através de A e B , assim obtidos, calculamos $\langle I \rangle$ a partir da equação 4.19. Para considerar a simetria do grupo espacial devemos utilizar a constante e , usada na equação 4.4, assim a

equação 4.19 fica da seguinte forma,

$$\langle I \rangle = \left(e \sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \right) \frac{\exp(-BS^2)}{A} \quad (4.21)$$

A partir das considerações anteriores, temos que o fator de estrutura normalizado ficou da seguinte forma,

$$E(h) = \frac{F_o^2(h)}{\langle I(h) \rangle} \quad (4.22)$$

Pode-se igualmente usar o método da curva K^{51} . Neste caso graficamos $K(S)$ contra S obtendo uma curva, onde $K(S)$ é definido como

$$K(S) = \frac{e \sum_{j=1}^N f_j^2}{\langle I \rangle}, \quad (4.23)$$

e,

$$E^2(h) = \frac{F_o^2(h) K(S)}{e \sum_{j=1}^N f_j^2}. \quad (4.24)$$

4.7. Determinante de Karle-Hauptman^{27,33,34,35}.

O determinante de Karle-Hauptman é um determinante de ordem $n+1$ da seguinte forma^{27,33,34,35},

$$\begin{vmatrix}
 F(0) & F(-h_1) & F(-h_2) & \dots & F(-h_n) \\
 F(h_1) & F(0) & F(h_1-h_2) & \dots & F(h_1-h_n) \\
 F(h_2) & F(h_2-h_1) & F(0) & \dots & F(h_2-h_n) \\
 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\
 F(h_n) & F(h_n-h_1) & F(h_n-h_2) & \dots & F(0)
 \end{vmatrix} \geq 0, \quad (4.18)$$

A partir do determinante de ordem 3, podemos deduzir as relações de tripletos de sinais. Extensões do determinante para ordem mais altas, conduzem à teoria dos quartetos, quintetos e formas de ordem superiores.

4.8. Método de multissolução^{32,43,48,49}.

O objetivo prático dos métodos diretos é obter a fase para um número suficiente de reflexões de forma a conseguir uma representação da molécula que está sendo estudada^{36,37}.

No método de multissolução, ao invés de se usar uma única letra, para representar todos os valores possíveis de uma fase, como no método da adição simbólica, usamos um conjunto de valores numéricos para a representação da fase^{38,39,40,41,42}.

Há diversos programas, que foram implementados com diferentes estratégias, para determinação de um conjunto inicial de fases a partir das relações descritas nas seções anteriores para uma primeira tentativa e rotinas para refinamento e obtenção de novas fases a partir deste primeiro modelo.

O primeiro programa que implementou o método de multissolução foi o MULTAN²¹, outros programas usam o mesmo método de multissolução, para resolver algumas das estruturas estudadas nesta dissertação usamos o programa SHELX^{18,19}.

Este programa é totalmente automático e é melhor descrito como um procedimento de múltipla permutação e solução simples. Fases iniciais são geradas através das relações de tripletos e quartetos

e por meio das relações obtidas para estruturas ou projeções centrossimétricas obtém-se novas fases, usando a seguinte relação,

$$\Phi = \text{fase de } [\sum (E_1 E_2) - w_q t (\sum (E_3 E_4 E_5))],$$

onde a primeira soma é feita sobre as relações de tripletos e a segunda sobre as relações de quartetos negativos, t é uma constante (aproximadamente $2/N^{1/2}$, onde N é o número de átomos "iguais" por ponto da rede) e w_q é uma constante atribuída pelo programa no intervalo 1-4, dependendo do número de quartetos usados. Neste caso uma fórmula da tangente é usada para o refinamento com pesos unitários.

Para fases acêntricas, a fórmula padrão da tangente, equação 4.14, é usada até que α seja maior que seu valor estimado, onde α é dada por:

$$\alpha^2 = \left\{ \sum_{h'} \cos [\phi(h') + \phi(h - h')] \right\}^2 + \left\{ \sum_{h'} \sin [\phi(h') + \phi(h - h')] \right\}^2$$

Isto é uma indicação de que as relações de fases são superconsistentes, então o ângulo de fase obtido pela fórmula da tangente é acrescido ou decrescido por um ângulo de $\cos^{-1}(\alpha/\alpha_{\text{est}})$, onde o sinal da correção é escolhido para dar a melhor concordância com os quartetos negativos.

Neste procedimento o programa minimiza simultaneamente R_κ e NQUAL, onde:

$$R_\kappa = \frac{\sum w[\kappa - \kappa_{\text{est}}]^2}{\sum w[\kappa_{\text{est}}]^2},$$

e o peso w é $[1/\alpha_{\text{est}}]$ e

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum (E_1 * E_2) * \sum (E_3 * E_4 * E_5)]}{\sum [|\sum (E_1 * E_2)| * |\sum (E_3 * E_4 * E_5)|]}$$

onde o somatório mais externo é feito sobre todas as reflexões refinadas e a de dentro sobre as relações de tripletos e quartetos negativos de uma dada reflexão. Uma combinação das figuras de mérito acima é dada por:

$$CFOM = R_{\alpha} + [0 \text{ ou } (NQUAL - w_n), \text{ o que for maior}]^2,$$

onde w_n é uma constante dependente da estrutura que seria 0,1 mais negativo que o valor antecipado de NQUAL. O índice CFOM será mínimo para a melhor solução.

Uma síntese de Fourier usando $E(h)$ pode ser feita e os picos devem ser analisados para procura do sentido estereoquímico da estrutura formada. Geralmente a quase totalidade da molécula é encontrada e então a síntese de Fourier diferença (descrita no capítulo 3) é usada para completar a estrutura.

CAPÍTULO V
REFINAMENTO

$$\begin{aligned}
 E_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n - g_1 \\
 E_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n - g_2 \\
 &\vdots \\
 E_m &= a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n - g_m
 \end{aligned}$$

O princípio de Legendre sugere que os melhores valores dos parâmetros são aqueles para o qual a somatória dos E_r^2 é mínima, ou seja,

$$\frac{\partial \left(\sum_{r=1}^m E_r^2 \right)}{\partial x_1} = \frac{\partial \left(\sum_{r=1}^m E_r^2 \right)}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \left(\sum_{r=1}^m E_r^2 \right)}{\partial x_n} = 0.$$

Temos agora n equações para n incógnitas. A primeira dessas equações é dada por,

$$\frac{\partial \left(\sum_{r=1}^m E_r^2 \right)}{\partial x_1} = \sum_{r=1}^m a_{r1} (a_{r1}x_1 + a_{r2}x_2 + \dots + a_{rn}x_n - g_r) = 0.$$

Estas equações são conhecidas como equações normais. Elas podem ser resolvidas diretamente para $x_1, x_2, \dots, x_n$ por métodos matriciais.

Em notação matricial as equações observacionais são dadas por $Ax = g$, as equações normais por $A^T A x = A^T g$, e a solução para os parâmetros por $x = (A^T A)^{-1} A^T g$ onde A^T a transposta da matriz A .

Geralmente algumas observações serão consideradas mais confiáveis que outras. Tal fato pode ser incluído ponderando termos na equação. Os pesos foram omitidos nas equações aqui analisadas para simplificar a notação.

Num problema de cristalografia, os parâmetros desconhecidos são posicionais, térmicos e de ocupação para cada átomo e os observáveis são as amplitudes do fator de estrutura $F_o(h)$ para cada reflexão h . A quantidade a ser minimizada é a seguinte,

$$\sum_h (F_O(h) - F_C(h))^2,$$

onde a soma é feita sobre todas as reflexões e a amplitude do fator de estrutura calculado $F_C(h)$ é dada por,

$$F_C(h) = \left| \sum_{j=1}^n f_j \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \exp 2\pi i (h \cdot x_j) \right|,$$

onde B_j pode representar vibrações isotrópicas ou anisotrópicas.

Entretanto, $F_C(h)$ não é uma função linear dos parâmetros atômicos x_j e B_j e consequentemente as equações de condição são não-lineares. Para superar esta dificuldade, vamos supor que os valores experimentais dos parâmetros não estão muito longe dos valores verdadeiros e nos desejamos calcular pequenas correções para eles. Assim expandindo $F_C(h)$ em série de Taylor, temos,

$$F_C(x^0 + \delta x) \approx F_C(x^0) + \sum_{j=1}^n \delta x_j \left. \frac{\partial F_C}{\partial x_j} \right|_{x^0},$$

onde $F_C(x^0)$ é o valor da amplitude do fator de estrutura calculado para uma reflexão particular, com os valores experimentais dos parâmetros atômicos x^0 , e δx são as correções para as n incógnitas. Os parâmetros atômicos $x_1, y_1, z_1, B_1, x_2, y_2, z_2, B_2, \dots, B_N$ são agora representados por $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$. Com esta aproximação para F_C , as equações observacionais tornam-se,

$$F_O(h) - F_C(h) = \sum_{j=1}^n \delta x_j \frac{\partial F_C}{\partial x_j}.$$

As equações agora são lineares em termos dos parâmetros de correção δx_j e podem ser resolvidas pelo método dos mínimos quadrados. Os termos de correção são aplicados aos parâmetros atômicos, novos valores de F_C são calculados e o processo se repete

até que a convergência seja alcançada.

Para simplificar os cálculos é geralmente assumido que, em primeira aproximação, não há correlação entre os parâmetros atômicos, de maneira que termos do tipo $(\partial F_c / \partial x_i) (\partial F_c / \partial x_j)$ podem ser desprezados para $i \neq j$. Isto é conhecido como mínimo quadrado diagonal. No mínimo quadrado diagonal as equações normais são dadas por,

$$\delta x_j \sum_h \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_j} \right)^2 = \sum_h \left(\frac{\partial F_c}{\partial x_j} \right) (F_o(h) - F_c(h)).$$

Em cristalografia o progresso do refinamento é usualmente dado pelo índice de discordância R ,

$$R = \frac{\sum_h |F_o(h) - F_c(h)|}{\sum_h F_o(h)}.$$

Outro índice usado é o índice de discordância ponderado, R_w , dado por,

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_h w_h (F_o - kF_c)^2}{\sum_h w_h F_o^2}}.$$

O peso aplicado no método de mínimos quadrados do programa SHELXS^{18,19},

$$w = \frac{k}{\sigma^2(F_o) + gF_o^2'}$$

onde k é uma constante que é recalculada a cada refinamento e g é um valor que pode ser refinado. Normalmente usa-se um valor fixo que é corrigido a medida que se avalia a contribuição estatística de cada região $\sin\theta/\lambda$. Este método tem por finalidade obter uma contribuição imparcial de todas as reflexões. A constante k recalculada em cada ciclo deve ter um valor estimado igual a 1, para que a variância seja mínima. Caso este valor esteja longe da unidade implica que os dados apresentam um erro sistemático. Nos estágios finais de refinamento de uma estrutura de molécula pequena, o índice R pode ficar abaixo de 5% .

CAPÍTULO VI

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO BIS(FENILSULFONIL)ETANO

6.1. Introdução.

Durante a tentativa de sintetizar ligantes para serem usados na complexação com diversos organo-estânicos, o complexo bis(fenilsulfonil)etano foi obtido. Este complexo foi preparado usando o mesmo procedimento seguido na oxidação do disulfóxido (Filgueiras, et al⁵⁸).

6.2. Parte experimental.

Montou-se um cristal de dimensões 0,13x0,15x0,10 mm no difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius do DFCM-IFQSC-USP.

As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 21 reflexões encontradas por varredura automática no intervalo $7,45^\circ < \theta < 22,91^\circ$. O sistema cristalino encontrado é monoclinico e os parâmetros de rede estão na tabela II.

As intensidades foram medidas utilizando a técnica de varredura ω -2 θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo omega.

Foram coletadas 1416 reflexões das quais 1237 são independentes na faixa $0^\circ < \theta < 25^\circ$ com um $R_{int}=0,02$ (equação 2.23), usando-se radiação K_α de molibdênio ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite.

As intensidades das reflexões 600 e 060, foram medidas como controle a cada 3600 segundos e permaneceram praticamente constante durante toda coleta, não caindo abaixo de 80% da intensidade das reflexões de controle medidas no início da coleta.

Analisando as intensidades observadas a partir do uso do programa GRUPO (Apêndice 1), verificamos as seguintes condições de existência das reflexões: h0l: $h+l = 2n$,

$$0k0: k = 2n,$$

$$h00: h=2n \text{ e } 001: l=2n.$$

O que caracteriza sem ambiguidades o grupo espacial $P2_1/n$, nº 14 na

International Tables for Crystallography⁵², Volume A.

Tabela II - Dados cristalográficos do Bis(fenilsulfonil)etano

Fórmula molecular	C ₁₄ H ₁₄ (SO ₂) ₂
Peso molecular	310,39
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	8,495 (3)
b (Å)	10,159 (1)
c (Å)	9,072 (1)
β (°)	116,23 (2)
Volume (Å ³)	702,3 (3)
Z (nº de mol. p/ cela unitária)	2
λ (Mo K _α - Å)	0,71073
μ (Mo K _α - mm ⁻¹)	3,16
Dimensões do cristal (mm)	0,13x0,15x0,10
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Nº de reflexões independentes	1237
Nº de reflexões com I>3σ(I)	708

A partir da equação (2.24), calculamos o número de moléculas por cela unitária, Z, obtendo Z=2, com uma massa específica correspondente de $\rho=1,467 \text{ g.cm}^{-3}$, próxima da esperada para um cristal orgânico ($\rho \approx 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$), como podemos ver na tabela III, onde temos quatro massas específica calculadas para quatro diferentes números de moléculas por cela unitária. A partir da informação do grupo espacial temos 4 unidades assimétricas por cela unitária, o que nos leva a considerar, metade da molécula em cada unidade assimétrica. Tal fato se confirmou posteriormente, durante

a determinação da estrutura.

Tabela III. Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.

Z (nº de moléculas por cela unitária)	Massa específica calculada (g.cm ⁻³)
1	0,734
2	1,467
3	2,201
4	2,934

Os módulos dos fatores de estrutura e seus desvios padrão foram obtidos das intensidades, corrigidas pelos fatores de polarização e de Lorentz (seção 2.3), e de seus desvios padrão respectivamente. Devido ao baixo valor do coeficiente de absorção e a forma regular do cristal não foi feita correção por absorção.

6.3. Solução e refinamento.

Para resolver a estrutura usamos métodos diretos (capítulo 4), implementados no programa SHELXS86¹⁹.

A utilização deste programa permitiu a localização de quase todos os átomos da estrutura. Mapas de Fourier diferença (seção 3.2) permitiram a localização dos átomos restantes. Na estrutura obtida, confirmou-se a presença de duas moléculas por cela unitária, como foi previsto pelo cálculo da massa específica. Outro fato observado é que a molécula está sobre um centro de inversão cristalográfico localizado nas coordenadas fracionárias 0,1/2,1/2, que relaciona metade molécula com a outra metade. Os anéis fenil foram mantidos como grupo rígido e os hidrogênios com uma distância fixa de 1,08Å. Refinamos os átomos diferentes de H anisotropicamente nos ciclos finais. A estrutura refinada tem

fatores de discordância de $R=0,057$ e $R_w=0,058$ (seção 5.2) para 86 parâmetros refinados.

Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados, usando-se o programa SHEL76¹⁸. As coordenadas dos átomos de uma unidade assimétrica, exceto o hidrogênio, estão listadas na tabela IV. As coordenadas dos átomos de hidrogênio estão na tabela V e os fatores de vibração térmica de todos os átomos presentes numa unidade assimétrica, exceto os hidrogênios estão na tabela VI. Os fatores de espalhamento usados para todos os átomos desta estrutura, excetos os hidrogênios, foram os obtidos de Cromer & Mann⁵³ e as correções por dispersão anômala foram obtidas de Cromer & Liberman⁵⁴. Para os átomos de hidrogênio foram utilizados os fatores de espalhamento dados por Stewart, Davidson & Simpson⁵⁵.

Tabela IV. - Coordenadas atômicas fracionárias com desvios padrão entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes.

Atom	X/A	Y/B	Z/C	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
S	0.1657 (2)	0.3956 (2)	0.7267 (2)	3.27 (4)
O1 (S)	0.0616 (5)	0.2778 (4)	0.6816 (5)	4.40 (6)
O2 (S)	0.2214 (6)	0.4459 (5)	0.8873 (5)	5.04 (6)
C (1)	0.0410 (7)	0.5244 (6)	0.5923 (6)	2.94 (6)
C (11)	0.3449 (4)	0.3735 (3)	0.6856 (3)	2.67 (6)
C (12)	0.3468 (4)	0.2682 (3)	0.5876 (3)	3.56 (6)
C (13)	0.4926 (4)	0.2476 (3)	0.5579 (3)	4.49 (6)
C (14)	0.6364 (4)	0.3322 (3)	0.6261 (3)	4.53 (6)
C (15)	0.6345 (4)	0.4374 (3)	0.7241 (3)	4.36 (6)
C (16)	0.4887 (4)	0.4581 (3)	0.7538 (3)	3.78 (6)

Tabela V. - Coordenadas atômicas fracionárias não refinadas dos átomos de hidrogênio.

Atom	X/A	Y/B	Z/C
H(C12)	0.2343	0.2018	0.5373
H(C13)	0.4930	0.1651	0.4847
H(C14)	0.7483	0.3151	0.6058
H(C15)	0.7448	0.5018	0.7797
H(C16)	0.4861	0.5385	0.8323
H1(C1)	0.0919	0.5893	0.5294
H2(C1)	-0.1003	0.5274	0.5330

Tabela VI. Parâmetros de vibração térmica anisotrópico de todos os átomos exceto os hidrogênios.

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
S	0.0429(7)	0.0451(8)	0.0411(7)	0.0073(8)	0.0231(6)	0.0073(8)
O1(S)	0.054(1)	0.043(1)	0.076(1)	0.004(1)	0.034(1)	-0.009(1)
O2(S)	0.074(1)	0.079(1)	0.043(1)	0.002(1)	0.029(1)	0.009(1)
C(1)	0.038(1)	0.037(1)	0.032(1)	0.004(1)	0.011(1)	0.010(1)
C(12)	0.045(1)	0.044(1)	0.045(1)	-0.003(1)	0.019(1)	0.000(1)
C(13)	0.056(1)	0.061(1)	0.060(1)	-0.002(1)	0.032(1)	0.013(1)
C(14)	0.044(1)	0.080(1)	0.055(1)	0.013(1)	0.027(1)	0.012(1)
C(15)	0.038(1)	0.063(1)	0.062(1)	0.013(1)	0.019(1)	-0.004(1)
C(16)	0.041(1)	0.044(1)	0.049(1)	0.003(1)	0.012(1)	0.000(1)
C(11)	0.037(1)	0.034(1)	0.031(1)	0.006(1)	0.015(1)	0.006(1)

6.4. Descrição da estrutura e discussão.

A molécula completa, mostrada na figura 14, ocupa duas unidades assimétricas, sendo que os átomos encontrados ocupam uma unidade assimétrica e o restante da molécula foi gerada por operação de simetria. As distâncias interatômicas, para os átomos de uma unidade assimétrica, exceto os hidrogênios, estão listados na tabela VII, onde também foi incluído o carbono C(1)' gerado pela operação de simetria. Os ângulos interatômicos estão listados na tabela VIII.

O átomo de enxofre mostra uma coordenação tetraédrica distorcida com ângulos na faixa de 105,1° a 118,6° e um ângulo médio de 109,3°.

Os átomos do anel fenil e o átomo de enxofre formam um plano com uma distância máxima de 0,016Å do plano obtido por mínimo-quadrado.

Tabela VII. Distâncias interatômicas (Å)

S	-	O1(S)	1.436(5)
S	-	O2(S)	1.414(5)
S	-	C(1)	1.783(6)
S	-	C(11)	1.735(4)
C(12)	-	C(13)	1.395(5)
C(12)	-	C(11)	1.396(4)
C(13)	-	C(14)	1.395(5)
C(14)	-	C(15)	1.395(4)
C(15)	-	C(16)	1.395(5)
C(16)	-	C(11)	1.395(5)
C(1)	-	C(1)'	1.582(7)

Tabela VIII. Ângulos interatômicos (°)

O1 (S)	-	S	-	O2 (S)	118.6 (3)
O1 (S)	-	S	-	C (1)	108.2 (3)
O1 (S)	-	S	-	C (11)	108.6 (2)
O2 (S)	-	S	-	C (1)	105.5 (3)
O2 (S)	-	S	-	C (11)	110.0 (2)
C (1)	-	S	-	C (11)	105.1 (2)
C (13)	-	C (12)	-	C (11)	120.0 (3)
C (12)	-	C (13)	-	C (14)	120.0 (3)
C (13)	-	C (14)	-	C (15)	120.0 (3)
C (14)	-	C (15)	-	C (16)	120.0 (3)
C (15)	-	C (16)	-	C (11)	120.0 (3)
S	-	C (11)	-	C (12)	119.6 (2)
S	-	C (11)	-	C (16)	120.3 (2)
C (12)	-	C (11)	-	C (16)	120.0 (3)

A figura 15, mostra o empacotamento da molécula desenhado com o programa DTMM⁵⁷, onde vemos a presença de duas moléculas por cela unitária.

Figura 14. Vista da molécula desenhada com o ORTEP⁵⁶ (Johnson, 1965).

FIGURA. 15. Empacotamento da molécula desenhado com o DTMM⁵⁷.

CAPÍTULO VII

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE TRÊS COMPLEXOS DE PLATINA

7.1. Introdução.

Compostos organometálicos de platina são famosos por apresentarem atividade contra tumores cancerosos. O uso desses complexos no campo da medicina começou em 1969, e até hoje realizam-se pesquisas procurando drogas mais eficazes⁵⁸. Entre os complexos com potencial anti-cancerígeno podemos citar o cis-platina $(\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_2$. Aqui é estudada a estrutura cristalográfica e molecular de três complexos de platina.

O objetivo principal do estudo cristalográfico destes três complexos é confirmar se a síntese pretendida obteve sucesso.

7.2. Determinação da estrutura cristalina e molecular do Cis-dicloro[meso-1,2-bis(n-propilsulfinil)etano]platina(II).

7.2.1. Parte experimental.

Montou-se um cristal de dimensões 0,43x0,60x0,15 mm no difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius do DFCM-IFQSC-USP.

As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 25 reflexões encontradas por varredura automática no intervalo $13,45^\circ < \theta < 22,68^\circ$. O sistema cristalino encontrado é ortorrômbico e os parâmetros reticulares estão na tabela IX.

As intensidades foram medidas utilizando a técnica de varredura ω - 2θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo omega.

Foram coletadas 1464 reflexões das quais 1437 são independentes na faixa $0^\circ < \theta < 25^\circ$, usando-se radiação K_α de molibdênio ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite.

As intensidades das reflexões 3 -3 -14 e 0 8 -12, foram medidas como controle a cada 1800 segundos e permaneceram praticamente constante durante toda coleta, não caindo abaixo de 80% da intensidade das reflexões de controle medidas no início da coleta.

Analizando as intensidades observadas a partir do uso do programa GRUPO (Apêndice 1), verificamos as seguintes condições de existência das reflexões: $h00: h = 2n$,
 $0k0: k = 2n$,
 $00l: l = 2n$.

O que caracteriza sem ambiguidade o grupo espacial $P2_12_12_1$, nº 19 na International Tables for Crystallography⁵², Volume A.

Tabela IX - Dados cristalográficos do Cis-dicloro[meso-1,2-bis(n-propilsulfinil)etano]platina(II).

Fórmula molecular	$PtCl_2 \cdot (PrSO)_2C_2H_4$
Peso molecular	472,24
Sistema cristalino	ortorrômbico
a (Å)	7,360 (2)
b (Å)	9,793 (2)
c (Å)	19,369 (2)
Volume (Å ³)	1396,1 (4)
Z (nº de mol. p/ cela unitária)	4
λ (Mo K_{α} - Å)	0,71073
μ (Mo K_{α} - mm ⁻¹)	10,81
Dimensões do cristal (mm)	0,43x0,60x0,15
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Nº de reflexões independentes	1437
Nº de reflexões com $I > 3\sigma(I)$	1369

A partir da equação (2.24), calculamos o número de moléculas por cela unitária, Z, com a massa específica calculada correspondente, obtendo a tabela X. A massa específica mais próxima

à esperada para um cristal de um complexo de platina é $\rho = 2,25 \text{ g.cm}^{-3}$, para $Z = 4$, os outros valores listados na tabela X, ficam fora do esperado. A partir da informação do grupo espacial temos 4 unidades assimétricas por cela unitária, ou seja uma molécula em cada unidade assimétrica, tal fato se confirmou posteriormente, durante a determinação da estrutura.

Tabela X. Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.

Z (nº de moléculas por cela unitária)	Massa específica calculada (g.cm^{-3})
4	2,25
8	4,50

Os módulos dos fatores de estrutura e seus desvios padrão foram obtidos das intensidades, corrigidas pelos fatores de polarização e de Lorentz (seção 2.3), e de seus desvios padrão respectivamente. Devido ao valor do coeficiente de absorção foi feita correção por absorção, empregando o método semi-empírico, implementado no programa DIFABS⁵⁹, onde a correção mínima é 0,392 e a correção máxima 1,683.

7.2.2. Solução e refinamento.

Para resolver a estrutura usamos o método de de Patterson (capítulo 3), implementados no programa SHELXS76¹⁸.

A utilização deste programa permitiu a localização do átomo de platina. Os picos mais intensos do mapa podem ser vistos na tabela XI.

A simetria do grupo espacial mostra que um átomo numa posição qualquer deve estar também nas posições relacionadas pelas operações de simetria do grupo, estas operações de simetria para o grupo espacial $P2_12_12_1$ estão na tabela XII.

Tabela XI. Picos do Mapa de Patterson

Nº do pico	Altura	X/a	Y/b	Z/c
1	334	0,500	0,500	1,000
2	318	0,280	0,000	0,500
3	249	0,219	0,500	0,500
4	115	0,000	0,500	0,606
5	108	0,206	0,000	0,085
6	79	0,500	0,000	0,585
7	68	0,082	0,000	0,583
8	63	0,298	0,500	0,067
9	55	0,181	0,126	0,067
10	42	0,416	0,500	0,564

Tabela XII. Posições ocupadas pelos átomos na cela unitária devido às operações de simetria do grupo espacial $P2_12_12_1$.

1	x	y	z
2	-x + 1/2	-y	z + 1/2
3	-x	y + 1/2	-z + 1/2
4	x + 1/2	-y + 1/2	-z

Os vetores diferença obtidos das operações de simetria listadas na tabela XII, usados no mapa de Patterson estão na tabela XIII.

As relações obtidas são todas equações de planos de Harker. Considerando o pico 3, localizamos as coordenadas x e z, usando a relação a da tabela XIII,

$$2x = 0,219 \Rightarrow x = 0,1095,$$

e

$2z - 0,500 = 0,500 \Rightarrow z = 0,500.$

Usando agora a relação c no pico 1, obtemos

$2y - 0,500 = 0,500 \Rightarrow y = 0,500$

e

$2z = 1,000 \Rightarrow z = 0,500.$

Desta forma localizamos o átomo de Platina. Mapas de Fourier diferença (seção 3.2) permitiram a localização dos átomos restantes, exceto os hidrogênios.

Tabela XIII. Vetores diferença obtidos das operações de simetria do grupo espacial $P2_12_12_1$.

Relação	Diferença	Coordenadas		
a	1-3 ou 2-4	$\pm 2x$	$1/2$	$\pm 2z \pm 1/2$
b	1-2 ou 3-4	$\pm 2x \pm 1/2$	$\pm 2y$	$1/2$
c	1-4 ou 2 -3	$1/2$	$\pm 2y \pm 1/2$	$\pm 2z$

Na estrutura obtida, confirmou-se a presença de quatro moléculas por cela unitária, como foi previsto pelo cálculo da massa específica. Fixamos os hidrogênios a uma distância de 1,08Å. Refinamos os átomos diferentes do H anisotropicamente nos ciclos finais. A estrutura refinada tem fatores de discordância de $R=0,048$ e $R_w=0,052$ (seção 5.2) para 137 parâmetros refinados.

Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados, usando-se o programa SHEL76¹⁸. As coordenadas dos átomos de uma unidade assimétrica, exceto o hidrogênio, estão listadas na tabela XIV. As coordenadas dos átomos de hidrogênio estão na tabela XV os fatores de vibração térmica de todos os átomos presentes numa unidade assimétrica, exceto os hidrogênios estão na tabela XVI. Os fatores de espalhamento usados para todos os átomos desta estrutura, excetos os hidrogênios, foram os obtidos de Cromer &

Mann⁵³ e as correções por dispersão anômala foram obtidas de Cromer & Liberman⁵⁴. Para os átomos de hidrogênio foram utilizados os fatores de espalhamento dados por Stewart, Davidson & Simpson⁵⁵.

Tabela XIV. - Coordenadas atômicas fracionárias com desvios padrão entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes.

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)
Pt	0.1098 (1)	0.5153 (1)	0.4903 (1)	2.34 (2)
Cl (1)	-0.1026 (5)	0.5202 (5)	0.4030 (3)	3.61 (5)
Cl (2)	-0.0728 (6)	0.6548 (5)	0.5584 (3)	3.88 (5)
S (1)	0.3084 (5)	0.4864 (4)	0.5739 (2)	2.65 (5)
S (2)	0.2907 (5)	0.3951 (4)	0.4224 (2)	2.77 (5)
O (S2)	0.2241 (9)	0.2723 (8)	0.3889 (6)	4.53 (6)
O (S1)	0.2708 (8)	0.3662 (8)	0.6171 (6)	3.83 (6)
C (1)	0.3753 (9)	0.5114 (9)	0.3581 (7)	3.41 (6)
C (2)	0.4876 (9)	0.4382 (9)	0.3031 (7)	3.32 (6)
C (3)	0.5531 (9)	0.5339 (9)	0.2495 (8)	5.53 (6)
C (4)	0.3530 (9)	0.6324 (9)	0.6293 (7)	3.42 (6)
C (5)	0.4970 (9)	0.6035 (9)	0.6820 (8)	4.88 (6)
C (6)	0.5099 (9)	0.7144 (9)	0.7316 (8)	6.05 (6)
C (7)	0.4903 (9)	0.3593 (8)	0.4714 (7)	2.73 (6)
C (8)	0.5214 (9)	0.4703 (9)	0.5303 (7)	3.58 (6)

Tabela XV. - Coordenadas atômicas fracionárias não refinadas dos átomos de hidrogênio.

Atom	X/A	Y/B	Z/C
H1 (C1)	0.461	0.583	0.380
H2 (C1)	0.264	0.557	0.330
H1 (C2)	0.611	0.389	0.326
H2 (C2)	0.413	0.356	0.277
H1 (C3)	0.634	0.493	0.209
H2 (C3)	0.632	0.619	0.274
H3 (C3)	0.434	0.587	0.226
H1 (C4)	0.223	0.656	0.661
H2 (C4)	0.387	0.721	0.603
H1 (C5)	0.626	0.589	0.659
H2 (C5)	0.465	0.512	0.713
H1 (C6)	0.623	0.692	0.771
H2 (C6)	0.390	0.729	0.761
H3 (C6)	0.551	0.806	0.706
H1 (C7)	0.605	0.343	0.436
H2 (C7)	0.467	0.257	0.497
H1 (C8)	0.636	0.435	0.566
H2 (C8)	0.566	0.560	0.506

Tabela XVI. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos, exceto os hidrogênios.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Pt	0.0266(5)	0.0266(5)	0.0261(5)	0.0017(5)	-0.0007(5)	-0.0004(5)
Cl(1)	0.037(4)	0.046(5)	0.041(4)	0.002(4)	-0.011(4)	0.001(5)
Cl(2)	0.039(5)	0.053(5)	0.051(5)	-0.015(4)	-0.004(4)	0.009(5)
S(1)	0.028(3)	0.032(4)	0.029(4)	0.004(4)	-0.002(3)	0.000(4)
S(2)	0.028(4)	0.031(4)	0.031(4)	0.002(4)	0.000(4)	0.002(4)
O(1)	0.06(2)	0.03(1)	0.05(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)
O(2)	0.06(2)	0.04(1)	0.04(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.00(1)
C(1)	0.07(2)	0.04(2)	0.04(2)	0.02(2)	0.04(2)	0.02(2)
C(2)	0.03(2)	0.06(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.01(1)	0.00(2)
C(3)	0.05(3)	0.13(5)	0.03(2)	0.01(3)	0.01(2)	0.03(3)
C(4)	0.06(3)	0.03(2)	0.03(2)	-0.01(1)	-0.03(2)	0.00(2)
C(5)	0.05(2)	0.09(3)	0.03(2)	0.00(2)	-0.02(2)	-0.01(3)
C(6)	0.08(3)	0.06(3)	0.05(3)	0.00(2)	-0.02(3)	-0.01(3)
C(7)	0.02(2)	0.04(2)	0.06(2)	0.00(2)	0.01(2)	0.02(2)
C(8)	0.02(2)	0.06(2)	0.10(3)	-0.05(2)	-0.01(2)	0.01(2)

7.2.3. Descrição da estrutura e discussão.

A molécula ocupa uma unidade assimétrica, o desenho é mostrado na figura 16. As distâncias interatômicas, para os átomos de uma unidade assimétrica, exceto os hidrogênios, estão listados na tabela XVII. Os ângulos interatômicos estão listados na tabela XVIII.

A distância média Pt-S, encontrada nesta estrutura é 2.206(4)Å, que é equivalente, dentro de duas vezes o desvio padrão às distâncias Pt-S, encontradas em estruturas similares resolvidas por outros autores. Na estrutura cis-[PtCl₂(meso-PhSOCH₂CH₂SOPh)] (Cattalini et al)⁶⁰ as distâncias foram de 2,217(2) e 2,209(2)Å, na estrutura cis-[PtCl₂(rac-PhSOCH₂CH₂SOPh)] (Cattalini et al)⁶⁰ as distâncias foram de 2,192(4) e 2,188(4)Å, na estrutura

cis-[PtCl₂(rac-cis-PhSOCH=CHSOPh)] (Filgueiras et al)⁵⁸ as distâncias foram de 2,195(5) e 2,203(5)Å.

Tabela XVII. Distâncias interatômicas (Å)

Pt	-	Cl(1)	2.303(5)
Pt	-	Cl(2)	2.326(5)
Pt	-	S(1)	2.200(4)
Pt	-	S(2)	2.211(4)
S(1)	-	O(S1)	1.47(1)
S(1)	-	C(4)	1.82(1)
S(1)	-	C(8)	1.79(1)
S(2)	-	O(S2)	1.45(1)
S(2)	-	C(1)	1.80(1)
S(2)	-	C(7)	1.78(1)
C(1)	-	C(2)	1.53(2)
C(2)	-	C(3)	1.48(2)
C(4)	-	C(5)	1.50(2)
C(5)	-	C(6)	1.45(2)
C(7)	-	C(8)	1.59(2)

Tabela XVIII. Ângulos interatômicos (°)

Cl(1)	-	Pt	-	Cl(2)	90.7(2)
Cl(1)	-	Pt	-	S(1)	173.8(2)
Cl(1)	-	Pt	-	S(2)	89.0(2)
Cl(2)	-	Pt	-	S(1)	92.4(2)
Cl(2)	-	Pt	-	S(2)	176.2(2)
S(1)	-	Pt	-	S(2)	88.2(2)
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	111.6(8)
C(2)	-	C(3)	-	C(5)	107.5(6)
C(4)	-	C(5)	-	C(6)	110.8(9)
C(4)	-	C(5)	-	C(3)	156.4(7)
C(6)	-	C(5)	-	C(3)	88.9(6)

Figura 16. Vista da molécula desenhada com o ORTEP (Johnson, 1965).

As distâncias dos átomos de Pt, S e Cl para o plano definido por estes átomos, obtido por mínimos quadrados nas estruturas: (a) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{meso-PhSOCH}_2\text{CH}_2\text{SOPh)]}$ (Cattalini et al)⁶⁰, (b) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{rac-PhSOCH}_2\text{CH}_2\text{SOPh)]}$ (Cattalini et al)⁶⁰, (c) $\text{cis-[PtCl}_2(\text{rac-cis-PhSOCH=CHSOPh)]}$ (Filgueiras et al)⁵⁸ e na (d) estrutura descrita nesta seção, estão listadas na tabela XIX.

No complexo meso, estrutura (a), a coordenação da platina é tetraédrica distorcida, enquanto nos complexos (b) e (c) está muito próxima a uma coordenação quadrado planar. Na estrutura (d), a coordenação quadrado planar se apresenta um pouco distorcida.

Tabela XIX. Desvios em Å dos átomos Pt,S,Cl, do plano obtido por mínimos-quadrados.

Átomo	(a)	(b)	(c)	(d)
Pt	0,000	0,011	0,012	0,016
S (1)	0,130	-0,005	-0,008	-0,097
S (2)	-0,130	-0,001	0,002	0,092
Cl (1)	-0,121	-0,001	-0,008	-0,094
Cl (2)	-0,121	-0,005	0,002	0,083

Na figura 17, temos o empacotamento molecular na cela unitária, onde podemos ver as quatro moléculas geradas por simetria. As distâncias interatômicas intermoleculares são todas maiores que as somas dos raios de van der Waals.

Figura 17. Empacotamento da molécula desenhado com o DTMM⁵⁷.

7.3. Determinação da estrutura cristalina e molecular do trans-dicloro[(trietilfosfina) (2-metilsulfinil)piridina]platina(II).

7.3.1. Parte experimental.

Montou-se um cristal de dimensões $0,38 \times 0,25 \times 0,13$ mm no difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius do DFCM-IFQSC-USP.

As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 25 reflexões encontradas por varredura automática no intervalo $17,55^\circ < \theta < 52,42^\circ$. O sistema cristalino encontrado é monoclinico e os parâmetros reticulares estão na tabela XX.

As intensidades foram medidas utilizando a técnica de varredura ω - 2θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo omega.

Foram coletadas 2576 reflexões das quais 2562 são independentes na faixa $0^\circ < \theta < 60^\circ$ com um $R_{int} = 0,097$ (equação 2.23), usando-se radiação K_α de cobre ($\lambda = 1,540562$ Å), monocromatizada por cristal de grafite.

As intensidades das reflexões 333 e 2 -3 3, foram medidas como controle a cada 1800 segundos e permaneceram praticamente constante durante toda coleta, não caindo abaixo de 80% da intensidade das reflexões de controle medidas no início da coleta.

Analisando as intensidades observadas a partir do uso do programa GRUPO (Apêndice 1), verificamos as seguintes condições de existência das reflexões:

$$h0l: l = 2n,$$

$$0k0: k = 2n,$$

$$00l: l = 2n.$$

O que caracteriza sem ambiguidades o grupo espacial $P2_1/c$, nº 14 na International Tables for Crystallography⁵², Volume A.

Tabela XX - Dados cristalográficos do Trans-dicloro[(trietilfosfina) (2-metilsulfinil)piridina]platina(II).

Fórmula molecular	Et ₃ PPtCl ₂ .PySOMe
Peso molecular	525,25
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	8,067 (3)
b (Å)	8,5184 (9)
c (Å)	25,592 (3)
β (°)	92,000 (9)
Volume (Å ³)	1757,6 (7)
Z (nº de mol. p/ cela unitária)	4
λ (Cu K _α - Å)	1,540562
μ (Cu K _α - mm ⁻¹)	18,74
Dimensões do cristal (mm)	0,38x0,25x0,13
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Nº de reflexões independentes	2562
Nº de reflexões com I>3σ(I)	2198

A partir da equação (2.24), calculamos o número de moléculas por cela unitária, Z, com as massas específica calculadas correspondente, obtendo a tabela XXI. A massa específica mais próxima da esperada para um cristal de um complexo de platina é $\rho = 1,98 \text{ g.cm}^{-3}$, para $Z = 4$. A partir da informação do grupo espacial temos 4 unidades assimétricas por cela unitária, ou seja uma

molécula em cada unidade assimétrica. Tal fato se confirmou posteriormente, durante a determinação da estrutura.

Tabela XXI. Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.

Z (nº de moléculas por cela unitária)	Massa específica calculada (g.cm ⁻³)
2	0,99
4	1,98
6	2,98
8	3,97

Os módulos dos fatores de estrutura e seus desvios padrão foram obtidos das intensidades, corrigidas pelos fatores de polarização e de Lorentz (seção 2.3), e de seus desvios padrão respectivamente. Devido ao valor do coeficiente de absorção foi feita correção por absorção, empregando o método semi-empírico, implementado no programa DIFABS⁵⁹, onde a correção mínima foi de 0,676 e a correção máxima foi de 1,504.

7.3.2. Solução e refinamento.

Para resolver a estrutura usamos o método de de Patterson (capítulo 3), implementados no programa SHELXS76¹⁸.

A utilização deste programa permitiu a localização do átomo de platina. Os picos mais intensos do mapa podem ser vistos na tabela XXII.

A simetria do grupo espacial mostra que um átomo numa posição qualquer deve estar também nas posições relacionadas pelas operações de simetria do grupo, estas operações de simetria para o grupo espacial P2₁/c estão na tabela XXIII.

Tabela XXII. Picos do Mapa de Patterson

Nº do pico	Altura	X/a	Y/b	Z/c
1	459	0,000 ⁰	0,100 ^{1/2}	0,500 ^{1/2}
2	392	0,238	0,500 [✓]	0,706
3	222 ^{3/4}	0,239 ^{2/4}	0,400 ^{1/4}	0,206 ^{2/4}
4	110	0,202	0,167	0,982
5	76	0,112	0,399	0,241
6	70	0,449	0,116	0,281
7	69	0,167	0,083	0,475
8	68	0,216	0,388	0,575
9	66	0,125	0,097	0,466
10	61	0,102	0,306	0,738

Tabela XXIII. Posições ocupadas pelos átomos na cela unitária devido às operações de simetria do grupo espacial $P2_1/c$.

1	x	y	z
2	-x	-y	-z
3	-x	y + 1/2	-z + 1/2
4	x	-y + 1/2	z + 1/2

Os vetores diferença obtidos das operações de simetria listadas na tabela XXIII, usados no mapa de Patterson estão na tabela XXIV.

Considerando o pico 2, localizamos as coordenadas x e z, usando a relação c da tabela XXIV,

$$2x = 0,238 \Rightarrow x = 0,119,$$

e

$$-2z + 0,500 = 0,706 \Rightarrow z = 0,603.$$

Usando agora a relação no pico 1, obtemos

$$-2y + 0,500 = 0,100 \Rightarrow y = 0,200$$

Desta forma localizamos o átomo de platina. Mapas de Fourier diferença (seção 3.2) permitiram a localização dos átomos restantes, exceto os hidrogênios.

Tabela XXIV. Vetores diferença obtidos das operações de simetria do grupo espacial $P2_1/c$.

Relação	Diferença	Coordenadas		
a	1-2 ou 3-4	$\pm 2x$	$\pm 2y$	$\pm 2z$
b	1-4 ou 2-3	0	$\pm 2y \pm 1/2$	$\pm 2z$
c	1-3 ou 2-4	$\pm 2x$	$1/2$	$\pm 2z \pm 1/2$

Na estrutura obtida, confirmou-se a presença de quatro moléculas por cela unitária, como foi previsto pelo cálculo da massa específica. Refinamos os átomos diferentes do H anisotropicamente nos ciclos finais. A estrutura refinada tem fatores de discordância de $R=0,053$ e $R_w=0,058$ (seção 5.2) para 173 parâmetros refinados.

Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados, usando-se o programa SHEL76¹⁸. As coordenadas dos átomos de uma unidade assimétrica, exceto o hidrogênio, estão listadas na tabela XXV. Os fatores de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos presentes numa unidade assimétrica, exceto os hidrogênios estão na tabela XXVI. Os fatores de espalhamento usados para todos os átomos desta estrutura, excetos os hidrogênios, foram os obtidos

de Cromer & Mann⁵³ e as correções por dispersão anômala foram obtidas de Cromer & Liberman⁵⁴.

Tabela XXV. - Coordenadas atômicas fracionárias com desvios padrão entre parênteses e os respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes.

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)
Pt	0.1199 (1)	0.1973 (1)	0.6035 (0)	2.32 (2)
Cl (1)	0.4081 (5)	0.0236 (4)	0.6173 (2)	4.1 (1)
Cl (2)	0.8409 (5)	0.3555 (4)	0.5849 (2)	3.8 (1)
S	0.8252 (5)	-0.0720 (4)	0.6743 (1)	3.5 (1)
P	0.4919 (5)	0.4030 (4)	0.6381 (1)	2.9 (1)
O	0.892 (2)	-0.222 (1)	0.6972 (5)	6.1 (5)
N	0.750 (1)	0.005 (1)	0.5733 (4)	2.8 (3)
C (1)	0.754 (2)	-0.018 (2)	0.5206 (6)	3.8 (5)
C (2)	0.833 (2)	-0.141 (2)	0.4989 (6)	4.1 (5)
C (3)	0.919 (2)	-0.248 (2)	0.5312 (7)	4.4 (6)
C (4)	0.917 (2)	-0.226 (2)	0.5856 (6)	3.8 (5)
C (5)	0.830 (2)	-0.099 (1)	0.6041 (5)	2.4 (4)
C (6)	0.284 (2)	0.364 (2)	0.6597 (6)	3.3 (5)
C (7)	0.604 (2)	0.482 (2)	0.6947 (7)	4.6 (6)
C (8)	0.197 (2)	0.511 (2)	0.6837 (6)	5.4 (6)
C (9)	-0.005 (2)	0.062 (2)	0.6799 (6)	4.3 (5)
C (10)	0.474 (2)	0.571 (2)	0.5950 (7)	5.3 (6)
C (11)	0.356 (3)	0.542 (3)	0.5486 (8)	7.4 (9)
C (12)	0.634 (4)	0.358 (3)	0.7380 (8)	9. (1)

$$g_{\text{espacial}} = P 2_{\text{e}}$$

Tabela XXVI. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos, exceto os hidrogênios.

Átomo	U (1,1)	U (2,2)	U (3,3)	U (2,3)	U (1,3)	U (1,2)
Pt	0.0299 (4)	0.0274 (4)	0.0308 (3)	0.0001 (2)	0.0006 (2)	0.0055 (2)
Cl (1)	0.041 (2)	0.040 (2)	0.073 (2)	-0.004 (2)	0.008 (2)	-0.003 (2)
Cl (2)	0.044 (2)	0.042 (2)	0.060 (2)	0.007 (2)	0.010 (2)	-0.002 (2)
S	0.044 (2)	0.045 (2)	0.042 (2)	0.005 (2)	0.004 (2)	0.001 (2)
P	0.038 (2)	0.033 (2)	0.038 (2)	-0.003 (2)	-0.001 (2)	0.005 (2)
O	0.13 (1)	0.047 (7)	0.059 (7)	0.016 (6)	0.001 (8)	0.002 (7)
N	0.039 (7)	0.036 (6)	0.033 (5)	-0.009 (5)	0.001 (5)	-0.003 (5)
C (1)	0.048 (9)	0.043 (8)	0.052 (8)	0.001 (8)	0.004 (7)	-0.011 (8)
C (2)	0.06 (1)	0.045 (9)	0.052 (9)	-0.009 (8)	0.002 (8)	0.005 (8)
C (3)	0.06 (1)	0.046 (9)	0.06 (1)	-0.018 (8)	0.011 (9)	0.013 (9)
C (4)	0.06 (1)	0.030 (8)	0.06 (1)	-0.006 (7)	0.007 (8)	0.009 (7)
C (5)	0.019 (6)	0.028 (7)	0.042 (7)	-0.001 (6)	0.005 (5)	0.008 (6)
C (6)	0.029 (8)	0.050 (8)	0.048 (8)	-0.008 (7)	0.007 (6)	0.009 (7)
C (7)	0.038 (9)	0.06 (1)	0.07 (1)	-0.019 (9)	-0.008 (8)	-0.008 (8)
C (8)	0.07 (1)	0.08 (1)	0.059 (9)	-0.01 (1)	-0.003 (9)	0.03 (1)
C (9)	0.05 (1)	0.06 (1)	0.054 (8)	0.017 (8)	-0.017 (7)	-0.009 (8)
C (10)	0.08 (1)	0.041 (9)	0.08 (1)	0.017 (9)	0.03 (1)	0.037 (9)
C (11)	0.09 (2)	0.12 (2)	0.07 (1)	0.03 (1)	-0.02 (1)	0.02 (1)
C (12)	0.16 (2)	0.12 (2)	0.05 (1)	-0.02 (1)	-0.04 (1)	0.05 (2)

7.3.3. Descrição da estrutura e discussão.

Na figura 18 mostramos a estrutura molecular encontrada. As distâncias interatômicas intramoleculares exceto as dos hidrogênios, estão listados na tabela XXVII. Os ângulos interatômicos estão listados na tabela XXVIII.

$$\begin{vmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ & U_{22} & U_{23} \\ & & U_{33} \end{vmatrix}$$

Tabela XXVII. Distâncias interatômicas (Å)

Pt	-	Cl(1)	2.297(4)	2.297
Pt	-	Cl(2)	2.298(4)	2.298
Pt	-	P	2.233(4)	2.233
Pt	-	N	2.11(1)	2.10
S	-	O	1.50(1)	1.493
S	-	O	1.50(1)	S - C(9)
S	-	C(5)	1.81(1)	1.813
P	-	C(6)	1.81(1)	1.81
P	-	C(7)	1.81(2)	1.81
P	-	C(10)	1.81(2)	1.81
N	-	C(1)	1.36(2)	1.36
N	-	C(5)	1.34(2)	1.34
C(1)	-	C(2)	1.36(2)	1.36
C(2)	-	C(3)	1.40(2)	1.40
C(3)	-	C(4)	1.41(2)	1.41
C(4)	-	C(5)	1.38(2)	1.38
C(6)	-	C(8)	1.57(2)	1.57
C(7)	-	C(12)	1.54(3)	1.54
C(10)	-	C(11)	1.52(3)	1.52
<hr/>				
S	-	C(9)	~ 1.785	

Tabela XXVIII. Ângulos interatômicos (°)

Cl(1)	-	Pt	-	Cl(2)	175.1(1)
Cl(1)	-	Pt	-	P	95.0(1)
Cl(1)	-	Pt	-	N	86.5(3)
Cl(2)	-	Pt	-	P	89.7(1)
Cl(2)	-	Pt	-	N	88.9(3)
P	-	Pt	-	N	177.4(3)
O	-	S	-	C(5)	105.0(7)
C(6)	-	P	-	C(7)	105.4(7)
C(6)	-	P	-	C(10)	106.0(7)
C(7)	-	P	-	C(10)	102.8(8)
C(1)	-	N	-	C(5)	117.(1)
N	-	C(1)	-	C(2)	123.(1)
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	119.(1)
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	118.(1)
C(3)	-	C(4)	-	C(5)	118.(1)
S	-	C(5)	-	N	118.3(9)
S	-	C(5)	-	C(4)	118.(1)
N	-	C(5)	-	C(4)	124.(1)
P	-	C(6)	-	C(8)	114.(1)
P	-	C(7)	-	C(12)	112.(1)
P	-	C(10)	-	C(11)	113.(1)

Pode-se considerar a coordenação da Pt do tipo quadrado planar, com uma distância máxima do plano obtido por mínimos quadrados de 0.038Å. A platina e a piridina são também coplanares, com uma distância máxima de 0,011Å do plano obtido por mínimos quadrados. O ângulo diédrico entre estes dois planos obtidos por mínimo quadrados é 99,6(3)°.

Na figura 19, temos o empacotamento molecular na cela unitária, onde podemos ver as quatro moléculas geradas por simetria. As distâncias interatômicas intermoleculares são todas maiores que as somas dos raios de van der Waals.

Figura 18. Vista da molécula desenhada com o ORTEP (Johnson, 1965).

15 14

3 14

4 14

20 14

20 14

Figura 19. Empacotamento da molécula desenhado com o DTMM⁵⁷.

7.4. Determinação da estrutura cristalina e molecular do trans-dicloro[(trietilfosfina) (2-n-propilsulfinil)piridina]platina(II).

7.4.1. Parte experimental.

Montou-se um cristal de dimensões 0,58x0,38x0,18 mm no difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius do DFCM-IFQSC-USP.

As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 25 reflexões encontradas por varredura automática no intervalo $19,31^\circ < \theta < 31,53^\circ$. O sistema cristalino encontrado é triclinico e os parâmetros de rede estão na tabela XXIX.

As intensidades foram medidas utilizando a técnica de varredura ω -2 θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo omega.

Foram coletadas 3040 reflexões das quais 2905 são independentes na faixa $0^\circ < \theta < 60^\circ$ com um $R_{int}=0,046$ (equação 2.23), usando-se radiação K_α de cobre ($\lambda=1,540562 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite.

As intensidades das reflexões 433 e -2 -3 4, foram medidas como controle a cada 1800 segundos e permaneceram praticamente constante durante toda coleta, não caindo abaixo de 80% da intensidade das reflexões de controle medidas no início da coleta.

Analisando as intensidades observadas a partir do uso do programa GRUPO (Apêndice 1), verificamos que não existem extinções sistemáticas, o que já era esperado pois o sistema cristalino é triclinico. Resta decidir entre os grupos P1 e P-1.

Tabela XXIX - Dados cristalográficos do trans-dicloro[(trietilfosfina) (2-n-propilsulfinil)piridina]platina(II) .

Fórmula molecular	Et ₃ PPtCl ₂ .PySOPr
Peso molecular	527,10
Sistema cristalino	triclínico
a (Å)	8,254 (3)
b (Å)	8,377 (4)
c (Å)	14,531 (4)
α (°)	87,14 (3)
β (°)	82,83 (3)
γ (°)	84,10 (3)
Volume (Å ³)	991,0 (7)
Z (nº de mol. p/ cela unitária)	2
λ (Cu K _α - Å)	1,540562
μ (Cu K _α - mm ⁻¹)	16,66
Dimensões do cristal (mm)	0,38x0,25x0,13
Grupo espacial	P-1
Nº de reflexões independentes	2905
Nº de reflexões com I>3σ(I)	2770

A partir da equação (2.24), calculamos o número de moléculas por cela unitária, Z, com as massas específica calculadas correspondente, obtendo a tabela XXX. A massa específica mais próxima a esperada para um cristal de um complexo de platina é $\rho = 1,78 \text{ g.cm}^{-3}$, para $Z = 2$, os outros valores listados na tabela X, ficam fora do esperado. A partir desta informação temos a indicação que o grupo espacial é triclínico P-1. Sabemos que o grupo espacial

P-1 possui 2 unidades assimétricas por cela unitária, assim temos uma molécula em cada unidade assimétrica, tal fato se confirmou posteriormente, durante a determinação da estrutura.

Tabela XXX. Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.

Z (nº de moléculas por cela unitária)	Massa específica calculada (g.cm ⁻³)
1	0,88
2	1,77
3	2,65
4	3,53

Os módulos dos fatores de estrutura e seus desvios padrão foram obtidos das intensidades, corrigidas pelos fatores de polarização e de Lorentz (seção 2.3), e de seus desvios padrão respectivamente. Devido ao valor do coeficiente de absorção foi feita correção por absorção, empregando o método semi-empírico, implementado no programa DIFABS⁵⁹, onde a correção mínima foi de 0,699 e a correção máxima de 2,186.

7.4.2. Solução e refinamento.

Para resolver a estrutura usamos os métodos diretos (capítulo 4), implementados no programa SHELXS86¹⁹.

A utilização deste programa permitiu a localização de quase toda a molécula.

Mapas de Fourier diferença (seção 3.2) permitiram a localização dos átomos restantes, exceto os hidrogênios.

Na estrutura obtida, confirmou-se a presença de duas moléculas por cela unitária, como foi previsto pelo cálculo da massa específica. Refinamos os átomos diferentes do H anisotropicamente

nos ciclos finais. A estrutura refinada tem fatores de discordância de $R=0,061$ e $R_w=0,064$ (seção 5.2) para 190 parâmetros refinados.

Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados, usando-se o programa SHEL76¹⁸. As coordenadas dos átomos de uma unidade assimétrica, exceto os hidrogênios, estão listadas na tabela XXXI. Os fatores de vibração térmica de todos os átomos presentes numa unidade assimétrica, exceto os hidrogênios estão na tabela XXXII. Os fatores de espalhamento usados para todos os átomos desta estrutura, excetos os hidrogênios, foram os obtidos de Cromer & Mann⁵³ e as correções por dispersão anômala foram obtidas de Cromer & Liberman⁵⁴.

Tabela XXXI. - Coordenadas atômicas fracionárias com desvios padrão entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópico equivalentes.

propil

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)	U _{eq.}
Pt	0.2610 (1)	0.0377 (1)	0.2915 (1)	2.06 (2)	0.02612
Cl (1)	0.3067 (6)	0.2024 (5)	0.4047 (2)	5.1 (2)	0.06483
Cl (2)	0.2121 (5)	-0.1094 (4)	0.1712 (3)	4.5 (1)	0.05644
S	0.5719 (3)	0.2450 (4)	0.1855 (2)	3.0 (1)	0.03793
P	0.2840 (5)	-0.1813 (4)	0.3845 (3)	3.9 (1)	0.04903
O	0.681 (1)	0.371 (1)	0.1434 (8)	5.4 (4)	0.06778
N	0.240 (1)	0.245 (1)	0.2023 (6)	2.2 (3)	0.02930
C (1)	0.089 (1)	0.302 (1)	0.1838 (7)	2.4 (4)	0.03057
C (2)	0.061 (1)	0.438 (1)	0.1293 (8)	2.9 (4)	0.03605
C (3)	0.194 (1)	0.518 (1)	0.0863 (8)	3.0 (4)	0.03840
C (4)	0.351 (1)	0.457 (1)	0.1079 (7)	2.8 (4)	0.03520
C (5)	0.364 (1)	0.323 (1)	0.1611 (7)	2.0 (3)	0.02576
C (6)	0.600 (1)	0.086 (1)	0.1038 (9)	3.4 (4)	0.04320
C (7)	0.770 (1)	-0.008 (2)	0.110 (1)	4.7 (6)	0.06001
C (8)	0.792 (2)	-0.153 (2)	0.055 (1)	5.6 (7)	0.07262
C (9)	0.175 (3)	-0.344 (2)	0.358 (1)	8. (1)	0.09818
C (10)	-0.014 (3)	-0.298 (3)	0.367 (2)	11. (1)	0.09932
C (11)	0.242 (4)	-0.145 (2)	0.510 (1)	9. (1)	0.11224
C (12)	0.245 (3)	-0.299 (2)	0.573 (1)	9. (1)	0.11033
C (13)	0.510 (3)	-0.259 (3)	0.382 (2)	9. (1)	0.11204
C (14)	0.568 (3)	-0.325 (3)	0.293 (2)	11. (1)	0.12463

21 de fev

21 de fev

Tabela XXXII. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos, exceto os hidrogênios.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)	
Pt	0.0250 (3)	0.0257 (4)	0.0271 (4)	-0.0005 (2)	-0.0017 (2)	-0.0018 (2)	
Cl (1)	0.107 (3)	0.051 (2)	0.040 (2)	-0.010 (2)	-0.015 (2)	-0.013 (2)	
Cl (2)	0.082 (3)	0.042 (2)	0.052 (2)	-0.006 (2)	-0.026 (2)	-0.014 (2)	
S	0.019 (1)	0.051 (2)	0.044 (2)	-0.013 (1)	-0.003 (1)	0.000 (1)	
P	0.060 (2)	0.039 (2)	0.044 (2)	0.011 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)	
O	0.025 (4)	0.063 (6)	0.116 (8)	-0.031 (6)	0.012 (5)	-0.019 (4)	
N	0.027 (5)	0.023 (5)	0.031 (5)	-0.004 (4)	0.000 (4)	-0.001 (4)	
C (1)	0.025 (5)	0.032 (6)	0.036 (6)	-0.009 (5)	-0.008 (4)	0.000 (4)	
C (2)	0.038 (6)	0.034 (6)	0.034 (6)	-0.011 (5)	0.001 (5)	0.005 (5)	
C (3)	0.035 (6)	0.030 (6)	0.051 (7)	-0.009 (5)	-0.008 (5)	0.000 (5)	
C (4)	0.036 (6)	0.037 (6)	0.033 (6)	-0.014 (5)	0.006 (5)	-0.004 (5)	
C (5)	0.022 (5)	0.031 (6)	0.023 (5)	-0.009 (4)	0.005 (4)	-0.002 (4)	
C (6)	0.018 (5)	0.048 (7)	0.064 (8)	-0.034 (6)	0.001 (5)	0.003 (5)	
C (7)	0.022 (6)	0.063 (9)	0.09 (1)	-0.008 (8)	-0.002 (6)	0.017 (6)	
C (8)	0.060 (9)	0.057 (9)	0.09 (1)	-0.020 (8)	0.007 (8)	0.035 (7)	
C (9)	0.15 (2)	0.07 (1)	0.08 (1)	-0.006 (9)	-0.01 (1)	-0.04 (1) ✓	
C (10)	0.07 (1)	0.09 (2)	0.23 (3)	0.07 (2)	0.00 (2)	-0.03 (1)	0.059
C (11)	0.23 (3)	0.06 (1)	0.05 (1)	0.018 (9)	-0.02 (1)	-0.04 (1)	0.11
C (12)	0.17 (2)	0.11 (1)	0.06 (1)	0.05 (1)	-0.04 (1)	-0.05 (1)	0.11
C (13)	0.10 (2)	0.13 (2)	0.09 (2)	0.05 (1)	-0.02 (1)	0.05 (1)	0.11
C (14)	0.17 (2)	0.14 (2)	0.07 (1)	0.00 (1)	0.00 (1)	0.08 (2)	0.13

7.4.3. Descrição da estrutura e discussão.

A molécula ocupa uma unidade assimétrica, o desenho é mostrado na figura 20. As distâncias interatômicas, para os átomos de uma unidade assimétrica, exceto os hidrogênios, estão listados na tabela XXXIII. Os ângulos interatômicos estão listados na tabela XXXIV.

- 0.07 x
+ 0.03 x
- 0.07 e - 0.03

Tabela XXXIII. Distâncias interatômicas (Å)

Pt	-	Cl (1)	2.289 (4)
Pt	-	Cl (2)	2.287 (4)
Pt	-	P	2.230 (4)
Pt	-	N	2.120 (9)
S	-	O	1.51 (1)
S	-	C (5)	1.84 (1)
S	-	C (6)	1.81 (1)
P	-	C (9)	1.79 (2)
P	-	C (11)	1.85 (2)
P	-	C (13)	1.91 (2)
N	-	C (1)	1.34 (1)
N	-	C (5)	1.33 (1)
C (1)	-	C (2)	1.37 (2)
C (1)	-	C (5)	2.28 (1)
C (2)	-	C (3)	1.41 (2)
C (3)	-	C (4)	1.41 (2)
C (4)	-	C (5)	1.33 (1)
C (6)	-	C (7)	1.55 (2)
C (7)	-	C (8)	1.47 (2)
C (9)	-	C (10)	1.56 (3)
C (11)	-	C (12)	1.54 (3)
C (13)	-	C (14)	1.44 (3)

Tabela XXXIV. Ângulos interatômicos (°)

Cl(1)	-	Pt	-	Cl(2)	175.6(1)
Cl(1)	-	Pt	-	P	92.7(1)
Cl(1)	-	Pt	-	N	87.7(3)
Cl(2)	-	Pt	-	P	91.8(1)
Cl(2)	-	Pt	-	N	87.9(3)
P	-	Pt	-	N	179.6(3)
Pt	-	Cl(1)	-	C(13)	149.4(4)
Pt	-	Cl(2)	-	C(3)	147.8(2)
O	-	S	-	C(5)	104.8(5)
O	-	S	-	C(6)	105.7(5)
C(1)	-	N	-	C(5)	116.6(9)
N	-	C(1)	-	C(2)	122.(1)
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	120.(1)
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	116.(1)
C(3)	-	C(4)	-	C(5)	118.(1)
N	-	C(5)	-	C(4)	126.1(9)
S	-	C(6)	-	C(7)	108.6(9)
C(6)	-	C(7)	-	C(8)	112.(1)
P	-	C(9)	-	C(10)	112.(1)

A platina está mais próxima de uma coordenação quadrado planar que no complexo $\text{Et}_3\text{PPtCl}_2\cdot\text{PySOMe}$ discutido anteriormente, com uma distância máxima do plano obtido por mínimos-quadrados de 0.006Å. A platina e a piridina são também coplanares, com uma distância máxima de 0,011Å do plano obtido por mínimos quadrados. O ângulo diédrico entre estes dois planos é 75,1(3)°, menor que o ângulo diédrico da estrutura anterior.

Na figura 21, temos o empacotamento molecular na cela unitária, onde podemos ver as quatro moléculas geradas por simetria, ou seja duas celas unitárias. As distâncias interatômicas intermoleculares são todas maiores que as somas dos raios de van

der Waals.

A distância média Pt-Cl das três estruturas descritas neste capítulo é 2,300(4)Å , que é equivalente dentro de duas vezes o desvio padrão às distâncias encontradas em estruturas similares, resolvidas por outros autores, na estrutura cis-[PtCl₂(meso-PhSOCH₂CH₂SOPh)] (Cattalini et al)⁶⁰ a distância média foi de 2,307(3)Å, na estrutura cis-[PtCl₂(rac-PhSOCH₂CH₂SOPh)] (Cattalini et al)⁶⁰ a distância média foi de 2,304(2)Å, na estrutura cis-[PtCl₂(rac-cis-PhSOCH=CHSOPh)] (Filgueiras et al)⁵⁸ a distância média foi de 2,317(6)Å.

Figura 20. Vista da molécula desenhada com o ORTEP⁵⁶ (Johnson, 1965).

tri-*o*-tol. - propil sulfonil

Figura 21. Empacotamento da molécula desenhado com o DTMM⁵⁷.

CAPÍTULO VIII
DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA E
MOLECULAR DE DOIS COMPLEXOS DE ESTANHO

8.1. Introdução.

Neste capítulo estão descritas duas estruturas de complexos de estanho. Sendo que o objetivo principal deste estudo é confirmar se a síntese pretendida foi alcançada, visto que, a cristalografia por difração de raios-X é capaz de fornecer informações detalhadas sobre a estrutura molecular, a nível de coordenadas atômicas.

8.2. Algumas aplicações dos organoestânicos⁶¹.

Muitos organoestânicos são tóxicos aos sistemas biológicos. O fato de serem tóxicos é a base para sua aplicação na quimioterapia do câncer e outras aplicações biocidas, tais como agrotóxicos e bactericidas. A maioria dos organoestânicos são tóxicos porque eles se combinam com enzimas e desta forma as inibem. Usualmente, o estanho forma uma ligação com o sítio ativo de enzima e tal ligação é forte o suficiente para impossibilitar que a enzima possa reagir com o seu substrato.

Um dos maiores desenvolvimentos no campo da química dos organoestânicos está no uso de tais compostos na terapia do câncer. Ainda que muitos organoestânicos foram extensivamente estudados como fungicidas, bactericidas e acaricidas, pouca informação é encontrada sobre a ação anticancerígena destes compostos. Na terapia do câncer os compostos de estanho provavelmente interagem com o ADN da célula, formando um complexo ADN-estanho.

8.3. Determinação da estrutura cristalina e molecular do mertricloro [(2-metilsulfinil)benzotiazol]metilestanho(IV).

8.3.1. Parte experimental.

Montou-se um cristal de dimensões 0,45x0,45x0,30 mm no difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius do DFCM-IFQSC-USP.

As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 24 reflexões encontradas por varredura automática no

intervalo $16,77^\circ < \theta < 26,72^\circ$. O sistema cristalino encontrado é monoclinico e os parâmetros de rede estão na tabela XXXV.

As intensidades foram medidas utilizando a técnica de varredura ω -2 θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo omega.

Foram coletadas 3513 reflexões das quais 3355 são independentes na faixa $0^\circ < \theta < 60^\circ$ com um $R_{int} = 0,052$ (equação 2.23), usando-se radiação K_α de cobre ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite.

As intensidades das reflexões 4 -6 -3 e -3 -7 -3, foram medidas como controle a cada 1800 segundos e permaneceram praticamente constante durante toda coleta, não caindo abaixo de 80% da intensidade das reflexões de controle medidas no início da coleta.

Analisando as intensidades observadas a partir do uso do programa GRUPO (Apêndice 1), verificamos as seguintes condições de existência das reflexões:hkl: $h+k = 2n$,

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

$$0kl: k = 2n,$$

$$hk0: h+k = 2n,$$

$$0k0: k = 2n,$$

$$h00: h = 2n \text{ e}$$

$$00l: l = 2n.$$

O que caracteriza sem ambiguidades o grupo espacial C2/c, nº 15 na International Tables for Crystallography⁵², Volume A.

A partir da equação (2.24), calculamos o número de moléculas por cela unitária, Z, com as massas específica calculada correspondente, obtendo a tabela XXXVI. A massa específica mais próxima a esperada para um cristal de um complexo de estanho é $\rho = 1,71 \text{ g.cm}^{-3}$, para $Z = 8$, os outros valores listados na tabela XXXVI, ficam fora do esperado. A partir da informação do grupo espacial temos 8 unidades assimétricas por cela unitária, ou seja uma molécula em cada unidade assimétrica, tal fato se confirmou posteriormente, durante a determinação da estrutura.

Os módulos dos fatores de estrutura e seus desvios padrão foram

obtidos das intensidades, corrigidas pelos fatores de polarização e de Lorentz (seção 2.3), e de seus desvios padrão respectivamente.

Tabela XXXV - Dados cristalográficos do mer-tricloro [(2-metilsulfinil)benzotiazol)]metilestanho(IV).

Fórmula molecular	MeSnCl ₃ . (BtSOMe) ₂
Peso molecular	614,70
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	20,083 (2)
b (Å)	17,406 (1)
c (Å)	14,415 (2)
β (°)	108,06
Volume (Å ³)	4790,5 (8)
Z (nº de mol. p/ cela unitária)	8
λ (Cu K _α - Å)	1,540562
μ (Cu K _α - mm ⁻¹)	14,54
Dimensões do cristal (mm)	0,45x0,45x0,30
Grupo espacial	C2/c
Nº de reflexões independentes	3513
Nº de reflexões com I>3σ(I)	3355

Tabela XXXVI. Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.

Z (nº de moléculas por cela unitária)	Massa específica calculada (g.cm ₋₃)
2	0,426
4	0,852
6	1,278
8	1,705

Devido ao valor do coeficiente de absorção foi feita correção por absorção, empregando o método semi-empírico, implementado no programa DIFABS⁵⁹.

8.3.2. Solução e refinamento.

Para resolver a estrutura usamos o método de Patterson (capítulo 3), implementado no programa SHELXS76¹⁸.

A utilização deste programa permitiu a localização do átomo de estanho. Os picos mais intensos do mapa podem ser vistos na tabela XXXVII.

A simetria do grupo espacial mostra que um átomo numa posição qualquer deve estar também nas posições relacionadas pelas operações de simetria do grupo, estas operações de simetria para o grupo espacial C2/c estão na tabela XXXVIII.

Tabela XXXVII. Picos do Mapa de Patterson

Nº do pico	Altura	X/a	Y/b	Z/c
1	351	0,000	0,213	0,500
2	334	0,342	0,000	0,056
3	155	0,157	0,286	0,443
4	144	0,000	0,000	1,000
5	142	0,119	0,000	0,886
6	121	0,359	0,118	0,618
7	111	0,298	0,000	0,201
8	109	0,141	0,169	0,880
9	107	0,458	0,500	0,137
10	94	0,478	0,365	0,008

Tabela XXXVIII. Posições ocupadas pelos átomos na cela unitária devido às operações de simetria do grupo espacial C2/c.

1	x	y	z
2	-x	y	-z + 1/2
3	-x	-y	-z
4	x	-y	z + 1/2

Os vetores diferença obtidos das operações de simetria listadas na tabela XXXVIII, usados para localizar o estanho no mapa de Patterson estão na tabela XXXIX.

Considerando o pico 1, localizamos a coordenada y, usando a relação a da tabela XXXIX,

$$2y = 0,213 \Rightarrow y = -0,107.$$

Usando agora a relação b no pico 2, obtemos

- 2x = 0,342 => x = -0,171

e

1/2 - 2z = 0,056 => z = 0,222.

Desta forma localizamos o átomo de estanho. Mapas de Fourier diferença (seção 3.2) permitiram a localização dos átomos restantes, exceto os hidrogênios.

Tabela XXXIX. Alguns vetores diferença obtidos das operações de simetria do grupo espacial C2/c.

Relação	Diferença	Coordenadas		
a	1-4 ou 2-3	0	-2y	1/2
b	1+4 ou 2+3	-2x	0	1/2-2z

Na estrutura obtida, confirmou-se a presença de oito moléculas por cela unitária, como foi previsto pelo cálculo da massa específica. Fixamos os hidrogênios a uma distância de 1,08Å. Refinamos os átomos diferentes do H anisotropicamente nos ciclos finais. A estrutura refinada tem fatores de discordância de R=0,047 e R_w=0,051 (seção 5.2) para 239 parâmetros refinados.

Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados, usando-se o programa SHEL76¹⁸. As coordenadas dos átomos de uma unidade assimétrica, exceto o hidrogênio, estão listadas na tabela XL. As coordenadas dos átomos de hidrogênio estão na tabela XLI os fatores de vibração térmica de todos os átomos presentes numa unidade assimétrica, exceto os hidrogênios estão na tabela XLII. Os fatores de espalhamento usados para todos os átomos desta estrutura, excetos os hidrogênios, foram os obtidos de Cromer & Mann⁵³ e as correções por dispersão anômala foram obtidas de Cromer & Liberman⁵⁴. Para os átomos de hidrogênio foram utilizados os

fatores de espalhamento dados por Stewart, Davidson & Simpson⁵⁵.

Tabela XL. - Coordenadas atômicas fracionárias com desvios padrão entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes.

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)
Sn	0.3291 (1)	-0.1069 (1)	0.2208 (1)	1.74 (2)
Cl (1)	0.2955 (1)	0.0265 (1)	0.2298 (2)	3.50 (6)
Cl (2)	0.2140 (1)	-0.1350 (1)	0.1115 (1)	2.86 (5)
Cl (3)	0.3740 (1)	-0.0891 (1)	0.0845 (1)	3.29 (6)
S (1)	0.3211 (1)	-0.2759 (1)	0.1174 (1)	1.87 (5)
S (2)	0.2089 (1)	-0.0999 (1)	0.3353 (1)	2.53 (5)
S (3)	0.0323 (1)	0.2225 (1)	0.3887 (2)	3.57 (6)
S (4)	0.1847 (1)	-0.2725 (1)	0.3489 (2)	3.85 (7)
O (S1)	0.3451 (2)	-0.2314 (2)	0.2140 (3)	2.1 (1)
O (S2)	0.2767 (2)	-0.1382 (3)	0.3342 (4)	2.9 (2)
N (1)	0.4031 (3)	-0.4039 (3)	0.1268 (4)	2.0 (2)
N (2)	0.0968 (3)	-0.1674 (4)	0.3616 (5)	3.3 (2)
C (1)	0.4227 (4)	-0.1034 (5)	0.3369 (7)	4.2 (3)
C (2)	0.2680 (4)	-0.3523 (4)	0.1390 (6)	3.1 (2)
C (3)	0.2269 (5)	-0.0594 (5)	0.4549 (6)	4.1 (3)
C (4)	0.1569 (4)	-0.1791 (4)	0.3516 (5)	2.6 (2)
C (5)	0.3973 (3)	-0.3297 (4)	0.1203 (5)	1.8 (2)
C (11)	0.1083 (2)	-0.3007 (3)	0.3673 (4)	3.3 (2)
C (12)	0.0843 (2)	-0.3747 (3)	0.3763 (4)	4.8 (3)
C (13)	0.0189 (2)	-0.3852 (3)	0.3891 (4)	5.3 (4)
C (14)	-0.0226 (2)	-0.3217 (3)	0.3929 (4)	5.6 (4)
C (15)	0.0014 (2)	-0.2477 (3)	0.3839 (4)	4.5 (3)
C (16)	0.0668 (2)	-0.2372 (3)	0.3712 (4)	3.1 (3)
C (21)	0.5114 (2)	-0.3624 (2)	0.1155 (3)	2.3 (2)
C (22)	0.5792 (2)	-0.3765 (2)	0.1132 (3)	3.7 (3)
C (23)	0.6043 (2)	-0.4516 (2)	0.1188 (3)	3.8 (3)
C (24)	0.5614 (2)	-0.5128 (2)	0.1268 (3)	3.6 (3)
C (25)	0.4936 (2)	-0.4988 (2)	0.1290 (3)	3.1 (2)
C (26)	0.4685 (2)	-0.4236 (2)	0.1234 (3)	1.9 (2)

Tabela XLI. - Coordenadas atômicas fracionárias não refinadas dos átomos de hidrogênio.

Atom	X/A	Y/B	Z/C
H1 (C1)	0.4654	-0.0890	0.3099
H2 (C1)	0.4321	-0.1589	0.3724
H3 (C1)	0.4181	-0.0605	0.3887
H (C12)	0.1167	-0.4239	0.3735
H (C13)	0.0006	-0.4427	0.3961
H (C14)	-0.0732	-0.3302	0.4028
H (C15)	-0.0308	-0.1989	0.3868
H (C22)	0.6124	-0.3292	0.1071
H (C23)	0.6568	-0.4626	0.1170
H (C24)	0.5807	-0.5711	0.1310
H (C25)	0.4603	-0.5461	0.1351

Tabela XLII. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos, exceto os hidrogênios.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Sn	0.0140(3)	0.0253(3)	0.0257(3)	-0.0036(2)	0.0046(2)	0.0050(2)
Cl(1)	0.045(1)	0.029(1)	0.063(1)	-0.0048(8)	0.022(1)	0.0123(8)
Cl(2)	0.0169(8)	0.056(1)	0.031(1)	-0.0087(8)	-0.0004(7)	0.0077(7)
Cl(3)	0.040(1)	0.046(1)	0.048(1)	0.0031(9)	0.0263(9)	0.0052(8)
S(1)	0.0204(8)	0.0274(9)	0.0234(9)	-0.0011(6)	0.0072(7)	0.0021(6)
S(2)	0.031(1)	0.038(1)	0.031(1)	0.0051(8)	0.0134(8)	0.0073(7)
S(3)	0.037(1)	0.036(1)	0.073(2)	0.005(1)	0.032(1)	0.0083(8)
S(4)	0.048(1)	0.039(1)	0.067(2)	0.000(1)	0.028(1)	0.0068(9)
O(S1)	0.031(3)	0.024(3)	0.023(3)	-0.007(2)	0.004(2)	0.008(2)
O(S2)	0.033(3)	0.046(3)	0.035(3)	0.008(2)	0.015(2)	0.015(2)
N(1)	0.012(3)	0.037(4)	0.024(3)	-0.003(2)	0.002(2)	0.004(2)
N(2)	0.038(4)	0.048(4)	0.042(4)	0.000(3)	0.019(3)	0.004(3)
C(1)	0.017(4)	0.064(6)	0.064(6)	-0.012(4)	-0.009(4)	0.007(3)
C(2)	0.030(4)	0.038(4)	0.056(5)	-0.005(4)	0.025(4)	-0.013(3)
C(3)	0.070(6)	0.047(5)	0.043(5)	-0.018(4)	0.024(4)	-0.006(4)
C(4)	0.034(4)	0.038(4)	0.029(4)	0.002(3)	0.011(3)	0.005(3)
C(5)	0.020(4)	0.032(4)	0.017(4)	-0.005(3)	0.010(3)	-0.004(3)
C(11)	0.048(5)	0.041(5)	0.037(5)	-0.001(4)	0.011(4)	-0.006(4)
C(12)	0.073(7)	0.050(6)	0.062(7)	-0.004(5)	0.024(5)	-0.019(5)
C(13)	0.080(8)	0.074(7)	0.056(7)	-0.015(5)	0.030(6)	-0.029(6)
C(14)	0.069(7)	0.108(9)	0.043(6)	-0.026(6)	0.025(5)	-0.047(6)
C(15)	0.057(6)	0.071(6)	0.048(6)	0.006(5)	0.025(5)	-0.003(5)
C(16)	0.037(5)	0.058(5)	0.024(4)	-0.005(4)	0.012(3)	-0.001(4)
C(21)	0.014(4)	0.048(4)	0.024(4)	-0.003(3)	0.006(3)	0.000(3)
C(22)	0.024(4)	0.075(6)	0.042(5)	-0.007(4)	0.009(4)	-0.008(4)
C(23)	0.027(4)	0.086(7)	0.030(5)	-0.004(4)	0.009(3)	0.017(4)
C(24)	0.033(4)	0.065(6)	0.032(5)	-0.001(4)	0.003(3)	0.015(4)
C(25)	0.038(4)	0.045(5)	0.034(5)	0.004(4)	0.010(3)	0.012(4)
C(26)	0.018(3)	0.037(4)	0.015(4)	-0.002(3)	0.003(3)	0.006(3)

8.3.3. Descrição da estrutura e discussão.

A molécula ocupa uma unidade assimétrica, a estrutura é mostrada na figura 22. As distâncias interatômicas, para os átomos

Tabela XLIII. Distâncias interatômicas (Å)

Sn	-	Cl (1)	2.433 (2)
Sn	-	Cl (2)	2.410 (2)
Sn	-	Cl (3)	2.422 (2)
Sn	-	O (S1)	2.197 (4)
Sn	-	O (S2)	2.268 (5)
Sn	-	C (1)	2.095 (9)
S (1)	-	O (S1)	1.535 (5)
S (2)	-	O (S2)	1.521 (5)
S (1)	-	O (S1)	1.535 (5)
S (1)	-	C (2)	1.791 (8)
S (1)	-	C (5)	1.784 (7)
S (2)	-	O (S2)	1.521 (5)
S (2)	-	C (3)	1.793 (9)
S (2)	-	C (4)	1.788 (7)
S (4)	-	C (4)	1.723 (7)
S (4)	-	C (11)	1.708 (5)
N (1)	-	C (5)	1.298 (8)
N (1)	-	C (26)	1.373 (7)
N (2)	-	C (4)	1.28 (1)
N (2)	-	C (16)	1.382 (8)
C (11)	-	C (12)	1.395 (7)
C (11)	-	C (16)	1.396 (7)
C (12)	-	C (13)	1.394 (7)
C (13)	-	C (14)	1.396 (7)
C (14)	-	C (15)	1.395 (7)
C (15)	-	C (16)	1.393 (7)
C (21)	-	C (22)	1.394 (6)
C (21)	-	C (26)	1.397 (5)
C (22)	-	C (23)	1.394 (5)
C (23)	-	C (24)	1.397 (5)
C (24)	-	C (25)	1.393 (6)
C (25)	-	C (26)	1.396 (5)

de uma unidade assimétrica, exceto os hidrogênios, estão listados na tabela XLIII. Os ângulos interatômicos estão listados na tabela XLIV.

O estanho mostra uma coordenação octaédrica deformada. A distância média Sn-Cl é 2,422(2)Å, bem próxima à distância encontrada em estruturas similares⁶².

O benzotiazol forma aproximadamente um plano, com uma distância máxima de 0,45Å do plano obtido por mínimos quadrados. Os benzotiazóis estão quase paralelos, com um ângulo diédrico de 3,5(4)°.

Figura 22. Vista da molécula desenhada com o ORTEP⁵⁶ (Johnson, 1965).

Tabela XLIV. Ângulos interatômicos (°)

Cl(1)	-	Sn	-	Cl(2)	90.16(6)
Cl(1)	-	Sn	-	Cl(3)	95.76(7)
Cl(1)	-	Sn	-	O(S1)	172.1(1)
Cl(1)	-	Sn	-	O(S2)	89.6(1)
Cl(1)	-	Sn	-	C(1)	97.2(2)
Cl(2)	-	Sn	-	Cl(3)	91.06(6)
Cl(2)	-	Sn	-	O(S1)	83.9(1)
Cl(2)	-	Sn	-	O(S2)	81.8(1)
Cl(2)	-	Sn	-	C(1)	165.8(2)
Cl(3)	-	Sn	-	O(S1)	89.6(1)
Cl(3)	-	Sn	-	O(S2)	171.1(1)
Cl(3)	-	Sn	-	C(1)	100.2(2)
O(S1)	-	Sn	-	O(S2)	84.4(2)
O(S1)	-	Sn	-	C(1)	87.5(3)
O(S2)	-	Sn	-	C(1)	86.2(3)
Sn	-	O(S1)	-	S(1)	121.9(3)
Sn	-	O(S2)	-	S(2)	121.3(3)
C(12)	-	C(11)	-	C(16)	120.0(5)
C(11)	-	C(12)	-	C(13)	120.0(5)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	120.0(5)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	120.0(5)
C(14)	-	C(15)	-	C(16)	120.0(5)
C(11)	-	C(16)	-	C(15)	120.0(5)
N(2)	-	C(16)	-	C(11)	114.1(5)
C(4)	-	N(2)	-	C(16)	109.2(5)
C(22)	-	C(21)	-	C(26)	120.0(4)
C(21)	-	C(22)	-	C(23)	120.1(4)
C(22)	-	C(23)	-	C(24)	119.9(4)
C(23)	-	C(24)	-	C(25)	120.0(4)
C(24)	-	C(25)	-	C(26)	120.0(4)
C(21)	-	C(26)	-	C(25)	119.9(4)
N(1)	-	C(26)	-	C(21)	115.7(4)
C(5)	-	N(1)	-	C(26)	108.1(5)

Na figura 23, temos o empacotamento molecular, onde podemos ver oito moléculas na cela unitária. As distâncias intermoleculares estão acima da soma dos raios de van der Waals. As moléculas se

empilham intercalando os planos dos ligantes.

Figura 23. Vista do empacotamento da molécula desenhada com o DTMM⁵⁷.

8.4. Determinação da estrutura cristalina e molecular do Hidroxi cloreto de difenil estanho(IV) + meso-bis(fenilsulfinil)metano.

8.4.1. Parte experimental.

Montou-se um cristal de dimensões 0,50x0,26x0,50 mm no difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius do DFCM-IFQSC-USP.

As dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 25 reflexões encontradas por varredura automática no intervalo $13,05^\circ < \theta < 27,34^\circ$. O sistema cristalino encontrado é monoclinico e os parâmetros de rede estão na tabela XLV.

As intensidades foram medidas utilizando a técnica de varredura ω - 2θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo omega.

Foram coletadas 4888 reflexões das quais 4336 são independentes na faixa $0^\circ < \theta < 25^\circ$ com um $R_{int}=0,028$ (equação 2.23), usando-se radiação K_α de molibdênio ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite.

As intensidades das reflexões -3 -4 13 e 8 0 22, foram medidas como controle a cada 1800 segundos e permaneceram praticamente constante durante toda coleta.

Analisando as intensidades observadas a partir do uso do programa GRUPO (Apêndice 1), verificamos as seguintes condições de existência das reflexões:

$$\begin{aligned} h0l: l &= 2n, \\ 0k0: k &= 2n \text{ e} \\ 00l: l &= 2n. \end{aligned}$$

O que caracteriza sem ambiguidades o grupo espacial $P2_1/c$, nº 14 na International Tables for Crystallography⁵², Volume A.

A partir da equação (2.24), calculamos o número de moléculas por cela unitária, Z , com as massas específica calculada correspondente, obtendo a tabela XLVI. A massa específica mais próxima a esperada para um cristal de um complexo de estanho é $\rho = 1,58 \text{ g.cm}^{-3}$, para $Z = 4$, os outros valores listados na tabela XLVI, ficam fora do esperado. A partir da informação do grupo espacial temos 4 unidades assimétricas por cela unitária, ou seja uma molécula em cada unidade assimétrica.

Os módulos dos fatores de estrutura e seus desvios padrão foram obtidos das intensidades, corrigidas pelos fatores de polarização e de Lorentz (seção 2.3), e de seus desvios padrão respectivamente.

Tabela XLV - Dados cristalográficos do Hidroxi cloreto de difenil estanho(IV) + meso-bis(fenilsulfinil)metano .

Fórmula molecular	$\text{SnClOHPh}_2 + \text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$
Peso molecular	589,63
Sistema cristalino	monoclínico
a (Å)	10,540 (3)
b (Å)	9,743 (1)
c (Å)	24,099 (7)
β (°)	92,95 (2)
Volume (Å ³)	2471 (1)
Z (nº de mol. p/ cela unitária)	4
λ (Mo K_α - Å)	0,70930
μ (Mo K_α - mm ⁻¹)	14,39
Dimensões do cristal (mm)	0,50x0,26x0,50
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Nº de reflexões independentes	4888
Nº de reflexões com $I > 3\sigma(I)$	4137

Tabela XLVI. Massa específica calculada para diferentes números de moléculas.

Z (nº de moléculas por cela unitária)	Massa específica calculada (g.cm ⁻³)
2	0,792
4	1,584
6	2,376
8	3,168

Devido ao valor do coeficiente de absorção foi feita correção por absorção, empregando o método semi-empírico, implementado no programa DIFABS⁵⁹.

8.4.2. Solução e refinamento.

Para resolver a estrutura usamos os métodos diretos (capítulo 4), implementados no programa SHELXS86¹⁹.

A utilização deste programa permitiu a localização de quase todos os átomos. Mapas de Fourier diferença (seção 3.2) permitiram a localização dos átomos restantes, exceto os hidrogênios.

Na estrutura obtida, confirmou-se a presença de quatro moléculas distintas por cela unitária, como foi previsto pelo cálculo da massa específica. Fixamos os hidrogênios a uma distância de 1,08Å. Refinamos os átomos diferentes do H anisotropicamente nos ciclos finais. A estrutura refinada tem fatores de discordância de $R=0,036$ e $R_w=0,037$ (seção 5.2) para 292 parâmetros refinados.

Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados, usando-se o programa SHELXS76¹⁸. As coordenadas dos átomos de uma unidade assimétrica, exceto o hidrogênio, estão listadas na tabela XLVII. As coordenadas dos átomos de hidrogênio estão na tabela XLVIII os fatores de vibração térmica de todos os átomos presentes

numa unidade assimétrica, exceto os hidrogênios estão na tabela XLIX. Os fatores de espalhamento usados para todos os átomos desta estrutura, exceto os hidrogênios, foram os obtidos de Cromer & Mann⁵³ e as correções por dispersão anômala foram obtidas de Cromer & Liberman⁵⁴. Para os átomos de hidrogênio foram utilizados os fatores de espalhamento dados por Stewart, Davidson & Simpson⁵⁵.

Tabela XLVII. - Coordenadas atômicas fracionárias com desvios padrão entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes.

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso} (Å ²)
Sn	0.1336 (1)	0.5774 (1)	0.4761 (1)	2.25 (1)
Cl	0.3291 (1)	0.6214 (1)	0.5341 (1)	3.50 (4)
O (Sn)	-0.0609 (3)	0.5074 (3)	0.4554 (1)	2.75 (9)
C (11)	0.0961 (4)	0.7844 (4)	0.4547 (2)	2.7 (1)
C (12)	0.2007 (5)	0.8695 (5)	0.4469 (2)	3.8 (2)
C (13)	0.1839 (6)	1.0032 (6)	0.4294 (2)	5.0 (2)
C (14)	0.0621 (7)	0.0540 (5)	0.4199 (2)	5.3 (2)
C (15)	-0.0438 (6)	0.9713 (6)	0.4275 (2)	4.8 (2)
C (16)	-0.0260 (5)	0.8370 (5)	0.4447 (2)	3.4 (2)
C (21)	0.2124 (4)	0.4410 (4)	0.4186 (2)	2.6 (1)
C (22)	0.3322 (4)	0.3838 (5)	0.4276 (2)	2.9 (1)
C (23)	0.3825 (4)	0.3009 (5)	0.3874 (2)	3.6 (2)
C (24)	0.3170 (5)	0.2783 (5)	0.3373 (2)	3.9 (2)
C (25)	0.1978 (5)	0.3379 (6)	0.3276 (2)	4.2 (2)
C (26)	0.1450 (5)	0.4170 (5)	0.3674 (2)	3.6 (2)
S (1)	0.7475 (1)	0.5760 (1)	0.3072 (1)	2.91 (3)
S (2)	0.4640 (1)	0.6323 (2)	0.3131 (1)	3.72 (4)
O (S1)	0.8166 (3)	0.6041 (3)	0.3619 (1)	3.7 (1)
O (S2)	0.4688 (3)	0.6814 (4)	0.2545 (1)	4.8 (1)
C (31)	0.8068 (4)	0.4190 (5)	0.2810 (2)	3.1 (1)
C (32)	0.8274 (5)	0.3055 (5)	0.3151 (2)	4.0 (2)
C (33)	0.8774 (6)	0.1875 (6)	0.2933 (2)	4.6 (2)
C (34)	0.9051 (6)	0.1829 (7)	0.2378 (3)	5.6 (2)
C (35)	0.8854 (7)	0.2966 (7)	0.2051 (2)	6.2 (3)
C (36)	0.8354 (6)	0.4149 (6)	0.2257 (2)	4.8 (2)
C (41)	0.5268 (4)	0.7675 (5)	0.3570 (2)	3.2 (1)
C (42)	0.5585 (5)	0.8901 (5)	0.3334 (2)	4.2 (2)
C (43)	0.5965 (6)	0.9977 (6)	0.3671 (3)	5.4 (2)
C (44)	0.6048 (6)	0.9823 (6)	0.4240 (3)	5.1 (2)
C (45)	0.5736 (6)	0.8587 (7)	0.4469 (2)	5.1 (2)
C (46)	0.5333 (5)	0.7502 (6)	0.4141 (2)	4.4 (2)
C	0.5914 (4)	0.5084 (5)	0.3232 (2)	3.3 (2)

Tabela XLVIII. - Coordenadas atômicas fracionárias não refinadas dos átomos de hidrogênio.

Atom	X/A	Y/B	Z/C
H1 (C)	0.5686	0.4193	0.2983
H2 (C)	0.6043	0.4740	0.3641
H (C12)	0.2960	0.8304	0.4531
H (C13)	0.2442	1.0885	0.4208
H (C14)	0.0434	1.1604	0.4166
H (C15)	-0.1249	1.0370	0.4167
H (C16)	-0.1088	0.7722	0.4503
H (C22)	0.3866	0.4029	0.4661
H (C23)	0.4735	0.2519	0.3957
H (C24)	0.3576	0.2145	0.3059
H (C25)	0.1463	0.3201	0.2882
H (C26)	0.0518	0.4627	0.3604
H (C32)	0.8035	0.3103	0.3582
H (C33)	0.8917	0.0976	0.3192
H (C34)	0.9424	0.0900	0.2202
H (C35)	0.9132	0.2920	0.1625
H (C36)	0.8192	0.5036	0.1987
H (C42)	0.5525	0.9014	0.2888
H (C43)	0.6244	1.0953	0.3485
H (C44)	0.6346	1.0687	0.4507
H (C45)	0.5811	0.8467	0.4916
H (C46)	0.5063	0.6538	0.4329

Tabela XLIX. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos de todos os átomos, exceto os hidrogênios.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Sn	0.0217(2)	0.0363(2)	0.0272(2)	0.0013(1)	-0.0004(1)	-0.0045(1)
Cl	0.0296(6)	0.0638(8)	0.0386(6)	0.0019(5)	-0.0086(5)	-0.0118(6)
O(Sn)	0.023(1)	0.051(2)	0.030(2)	0.006(1)	-0.003(1)	-0.010(1)
C(11)	0.038(2)	0.036(2)	0.027(2)	0.000(2)	0.001(2)	-0.003(2)
C(12)	0.049(3)	0.051(3)	0.044(3)	0.004(2)	-0.001(2)	-0.014(3)
C(13)	0.085(4)	0.047(3)	0.057(4)	0.010(3)	-0.004(3)	-0.023(3)
C(14)	0.110(6)	0.040(3)	0.051(3)	0.004(3)	-0.015(4)	-0.001(3)
C(15)	0.073(4)	0.051(3)	0.057(4)	0.002(3)	-0.012(3)	0.016(3)
C(16)	0.041(3)	0.049(3)	0.038(3)	0.001(2)	-0.003(2)	0.000(2)
C(21)	0.029(2)	0.035(2)	0.035(2)	0.003(2)	0.002(2)	-0.005(2)
C(22)	0.026(2)	0.040(2)	0.045(3)	-0.003(2)	-0.003(2)	-0.002(2)
C(23)	0.032(3)	0.043(3)	0.061(3)	-0.005(2)	0.006(2)	0.000(2)
C(24)	0.050(3)	0.050(3)	0.050(3)	-0.015(2)	0.016(3)	-0.009(3)
C(25)	0.053(3)	0.063(4)	0.045(3)	-0.015(3)	-0.002(3)	-0.005(3)
C(26)	0.038(3)	0.056(3)	0.040(3)	0.000(2)	-0.006(2)	0.000(2)
S(1)	0.0320(6)	0.0456(7)	0.0323(6)	0.0048(5)	-0.0044(5)	-0.0028(5)
S(2)	0.0315(6)	0.0629(8)	0.0465(7)	-0.0018(6)	-0.0026(5)	0.0006(6)
O(S1)	0.042(2)	0.055(2)	0.041(2)	-0.003(2)	-0.013(2)	-0.003(2)
O(S2)	0.055(2)	0.087(3)	0.040(2)	0.001(2)	-0.011(2)	0.011(2)
C(31)	0.030(2)	0.051(3)	0.037(2)	0.000(2)	-0.003(2)	-0.003(2)
C(32)	0.057(3)	0.054(3)	0.043(3)	0.002(2)	-0.002(3)	0.003(3)
C(33)	0.064(4)	0.056(3)	0.055(3)	-0.002(3)	-0.004(3)	0.010(3)
C(34)	0.063(4)	0.075(4)	0.072(4)	-0.024(4)	-0.006(3)	0.013(3)
C(35)	0.098(5)	0.088(5)	0.049(3)	-0.018(4)	0.013(4)	0.014(4)
C(36)	0.077(4)	0.071(4)	0.035(3)	0.003(3)	0.006(3)	0.006(3)
C(41)	0.032(2)	0.053(3)	0.036(2)	0.001(2)	0.001(2)	0.005(2)
C(42)	0.055(3)	0.053(3)	0.053(3)	0.009(3)	-0.001(3)	0.008(3)
C(43)	0.066(4)	0.051(4)	0.087(5)	0.007(3)	0.010(4)	0.004(3)
C(44)	0.059(4)	0.060(4)	0.073(4)	-0.018(3)	-0.003(3)	0.005(3)
C(45)	0.073(4)	0.078(4)	0.042(3)	-0.006(3)	0.000(3)	0.010(4)
C(46)	0.060(3)	0.056(3)	0.052(3)	0.002(3)	0.010(3)	0.003(3)
C	0.033(2)	0.050(3)	0.041(3)	0.000(2)	0.000(2)	-0.004(2)

8.4.3. Descrição da estrutura e discussão.

Durante a resolução da estrutura chegamos a um modelo com duas moléculas distintas na unidade assimétrica SnClOHPh_2 e $\text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$. Aplicamos a operação de inversão para gerar outra molécula de SnClOHPh_2 , de forma que obtemos um dímero centrossimétrico, onde os estanhos estão ligados por pontes de hidroxila. Os átomos de Sn, C(11), C(21) e O(1)' formam um plano com uma distância máxima do plano obtido por mínimos quadrados de 0,45Å. O estanho apresenta uma coordenação bipirâmide trigonal distorcida. Na figura 24 vemos o dímero centrossimétrico $(\text{SnClOHPh}_2)_2$ e a molécula $\text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$.

Ligação de estanhos através de pontes de hidroxilas são descritas em outras estruturas, tais como: $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOHCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lecomte, C. et al)⁶³ e $(\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (Bokii, N.G. & Struchkov, Y.)⁶⁴. A tabela L mostra as semelhanças entre as distâncias Sn-Sn', Sn-Cl e Sn-OH nas estruturas: (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOHCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $(\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ e (c) SnClOHPh_2 , estudada neste capítulo, as distâncias Sn-Cl e Sn-OH são as distâncias médias.

Tabela L. Comparação das distâncias em Å, das estruturas: (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SnOHCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $(\text{SnCl}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ e (c) SnClOHPh_2 .

Ligação	(a)	(b)	(c)
Sn-Sn'	3,438 (2)	3,42 (2)	3,4448 (4)
Sn-Cl	2,424 (8)	2,37 (2)	2,467 (3)
Sn-OH	2,110 (11)	2,07 (3)	2,108 (7)

Na tabela LI comparamos os ângulos formados por O-Sn-O' e Sn-O-Sn', nas três estruturas, (a), (b) e (c).

Tabela LI. Comparação dos ângulos em ($^{\circ}$), para as estruturas: (a) $C_2H_5SnOHCl_2 \cdot H_2O$, (b) $(SnCl_3OH \cdot H_2O)_2 \cdot 3C_4H_8O_2$ e (c) $SnClOHPh_2$.

Ângulos	(a)	(b)	(c)
O-Sn-O'	70,9 (6)	69,2 (1,3)	70,5 (20)
Sn-O-Sn'	109,1 (7)	110,8 (1,6)	109,5 (3)

Comparando os parâmetros geométricos mostrados nas tabelas L e LI, vemos uma boa concordância entre as três estruturas, sendo uma indicação de que os estanhos da molécula, aqui descrita (figura 24), estão realmente ligados por pontes de hidroxila. Uma forma de confirmar se as ligações dos estanhos realmente são feitas por pontes de hidroxilas é a análise do espectro de infra-vermelho, que será realizada por Gerimário de Freitas do Depto. de Química, ICex UFMG.

As distâncias interatômicas, para os átomos de uma unidade assimétrica, exceto os hidrogênios, estão listados na tabela LII. Os ângulos interatômicos estão listados na tabela LIII. As distâncias interatômicas intermoleculares abaixo da soma dos raios de van der Waals estão na Tabela LIV.

Na figura 25 vemos o empacotamento molecular, onde podemos ver 4 moléculas na cela unitária. Os anéis fenis são planos com uma distância máxima 0,01Å do plano obtido por mínimos quadrados.

O exame das distâncias intermoleculares mostram que não existem distâncias inferiores à 3,7Å.

Figura 24. Vista da molécula desenhada com o ORTEP⁵⁶ (Johnson, 1965).

Tabela XLII. Distâncias interatômicas (Å)

Sn	-	Cl(1)	2.467(3)
Sn	-	O(1)	2.189(7)
Sn	-	C(11)	2.114(6)
Sn	-	C(21)	2.120(5)
C(11)	-	C(12)	1.400(8)
C(11)	-	C(16)	1.395(8)
C(12)	-	C(13)	1.378(6)
C(15)	-	C(16)	1.382(7)
C(21)	-	C(22)	1.387(7)
C(21)	-	C(26)	1.411(6)
C(22)	-	C(23)	1.387(5)
C(23)	-	C(24)	1.377(2)
C(24)	-	C(25)	1.393(2)
C(25)	-	C(26)	1.371(4)
S(1)	-	O(S1)	1.498(5)
S(1)	-	C(31)	1.780(4)
S(1)	-	C	1.83(1)
S(2)	-	O(S2)	1.494(7)
S(2)	-	C(41)	1.795(7)
S(2)	-	C	1.81(1)
C(31)	-	C(32)	1.388(6)
C(31)	-	C(36)	1.382(7)
C(32)	-	C(33)	1.380(7)
C(33)	-	C(34)	1.384(8)
C(34)	-	C(35)	1.369(9)
C(35)	-	C(36)	1.37(1)
C(41)	-	C(42)	1.372(7)
C(41)	-	C(46)	1.385(7)
C(42)	-	C(43)	1.373(7)
C(43)	-	C(44)	1.378(9)
C(44)	-	C(45)	1.372(8)
C(45)	-	C(46)	1.374(9)

Tabela XLIII. Ângulos interatômicos (°)

Cl(1)	-	Sn	-	O(1)	157.7(2)
Cl(1)	-	Sn	-	O(1)	87.3(2)
Cl(1)	-	Sn	-	Sn'	124.05(7)
O(1)	-	Sn	-	O(1)'	70.5(2)
Sn	-	O(1)	-	Sn'	109.5(3)
Sn	-	O(1)	-	Cl(1)	161.8(3)
C(12)	-	C(11)	-	C(16)	119.0(5)
C(11)	-	C(12)	-	C(13)	120.8(5)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	119.5(4)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	119.5(4)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	120.9(4)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	120.9(4)
C(15)	-	C(14)	-	C(13)	120.9(4)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	120.9(4)
C(16)	-	C(15)	-	C(14)	119.2(4)
C(16)	-	C(15)	-	C(14)	119.2(4)
C(11)	-	C(16)	-	C(15)	120.6(5)
C(22)	-	C(21)	-	C(26)	118.9(4)
C(21)	-	C(22)	-	C(23)	120.1(4)
C(22)	-	C(23)	-	C(24)	120.9(2)
C(23)	-	C(24)	-	C(25)	119.2(1)
C(23)	-	C(24)	-	O(S2)	107.3(1)
C(25)	-	C(24)	-	O(S2)	129.4(1)
C(24)	-	C(25)	-	C(26)	120.8(2)
C(21)	-	C(26)	-	C(25)	120.1(3)
O(S1)	-	S(1)	-	C(31)	107.8(2)
O(S1)	-	S(1)	-	C	106.5(4)
C(31)	-	S(1)	-	C	95.8(3)
O(S2)	-	S(2)	-	C(41)	107.0(4)
O(S2)	-	S(2)	-	C	106.1(5)
C(41)	-	S(2)	-	C	99.4(4)
S(1)	-	C(31)	-	C(32)	121.4(3)
S(1)	-	C(31)	-	C(36)	117.7(4)
C(32)	-	C(31)	-	C(36)	120.8(4)
C(31)	-	C(32)	-	C(33)	119.3(4)
C(32)	-	C(33)	-	C(34)	119.9(5)
C(33)	-	C(34)	-	C(35)	119.8(5)
C(34)	-	C(35)	-	C(36)	121.4(6)
C(31)	-	C(36)	-	C(35)	118.7(6)
S(2)	-	C(41)	-	C(42)	119.0(4)
S(2)	-	C(41)	-	C(46)	119.6(5)
C(42)	-	C(41)	-	C(46)	121.2(5)
C(41)	-	C(42)	-	C(43)	119.3(5)
C(42)	-	C(43)	-	C(44)	120.5(5)
C(44)	-	C(43)	-	O(S2)	153.6(4)
C(43)	-	C(44)	-	C(45)	119.5(6)
C(44)	-	C(45)	-	C(46)	121.2(6)
C(41)	-	C(46)	-	C(45)	118.4(6)
S(1)	-	C	-	S(2)	113.6(6)

Tabela LIV. Distâncias interatômicas intermolecular, menores que a soma dos raios de van der Waals (Å).

Sn	-	O(1)'	2.026(6)
Sn	-	Sn'	4.4448(4)
O(1)	-	O(1)'	2.435(9)

Figura 25. Vista do empacotamento da molécula desenhada com o DTMM⁵⁷.

Considerações finais.

Na presente dissertação foram resolvidas as estruturas de 6 moléculas diferentes, sendo analisado em cada capítulo os principais aspectos cristalográficos de cada uma e em algumas delas traçamos paralelos com outras estruturas já publicadas.

Como ressaltamos, no início da descrição de cada estrutura, o objetivo principal do estudo dessas estruturas era confirmar se a síntese pretendida obteve sucesso. Descreveremos agora as fórmulas esperadas para cada molécula e a que se obteve a partir da cristalografia por difração de raios-X.

Para a estrutura do bis(fenilsulfonil)etano ($C_{14}H_{14}(SO_2)_2$) (Figura 26), descrita no capítulo 6, a fórmula esperada era $SnCl_2O_2Ph_2$, totalmente diferente da obtida. Verificamos que os cristais correspondiam apenas ao ligante orgânico.

Figura 26. Fórmula molecular do $C_{14}H_{14}(SO_2)_2$.

Para a estrutura descrita na seção 7.2, a fórmula esperada era $Pt_2Cl_4(PrSO)_4$ (figura 27) e a obtida foi a $PtCl_2(PrSO)_2C_2H_4$, onde temos apenas um átomo de platina.

Para as estruturas $Et_3PPtCl_2 \cdot PySOMe$ e $Et_3PPtCl_2 \cdot PySOPr$ (figura 28 e 29) descritas nas seções 7.3 e 7.4 respectivamente as fórmulas esperadas são exatamente as

Figura 27. Fórmula molecular do $PtCl_2 \cdot (PrSO)_2C_2H_4$

encontradas na determinação da estrutura por difração de raios-X.

Na estrutura do $\text{MeSnCl}_3 \cdot (\text{BtSOMe})_2$ (figura 30), descrita na seção 8.3 a fórmula esperada coincidiu com a obtida por difração de raios-X.

Para a estrutura do $\text{SnClOHPH}_2 + (\text{SO})_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$, descrita na seção 8.4 a estrutura esperada era $\text{SnCl}_2\text{O}_2\text{Ph}_2 \cdot (\text{S}_2\text{Ph}_2\text{CH}_2)$, diferente da encontrada por difração de raios-X, onde temos um dímero centrossimétrico $(\text{SnClOHPH}_2)_2$.

Na estrutura obtida, temos duas moléculas distintas que co-cristalizaram (figura 24), o complexo SnClOHPH_2 e o ligante orgânico $(\text{SO})_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$.

Nas seis estruturas resolvidas os índices de discordância (seção 5.2), estão nas seguintes faixas $0,036 < R < 0,061$ e $0,037 < R_w < 0,064$, o que é uma forte indicação da exatidão dos modelos propostos.

Para a resolução das estruturas usamos os métodos diretos e o método de Patterson, tradicionalmente usados para a resolução de estruturas de pequenas moléculas.

Como trabalhos futuros, destacamos a confirmação da presença das hidroxilas propostas na resolução da estrutura do $\text{SnClOHPH}_2 + (\text{SO})_2\text{CH}_2\text{Ph}_2$, seção 8.4, a partir da análise do espectro de infravermelho. Também resolveremos mais algumas estruturas de organometálicos, dando prosseguimento à colaboração com Gerimário de Freitas do Grupo de

Figura 28. Fórmula molecular do $\text{Et}_3\text{PPtCl}_2 \cdot \text{PySOMe}$.

Figura 29. Fórmula molecular do $\text{Et}_3\text{PPtCl}_2 \cdot \text{PySOPr}$.

Química Inorgânica, liderado pelo Prof. Dr. Carlos Alberto Filgueiras do Dep. de Química, ICEx, UFMG.

Os artigos descrevendo as estruturas aqui analisadas estão em fase final de redação e serão submetidas a publicação em revistas especializadas.

Figura 30. Fórmula molecular do $\text{MeSnCl}_3 \cdot (\text{BtSOMe})_2$

Figura 31. Fórmula molecular do $\text{SnClOHPh}_2 + \text{Ph}_2(\text{SO})_2\text{CH}_2$.

Apêndice 1.

Programa para auxiliar na determinação do grupo espacial.

Introdução.

Durante a determinação de uma estrutura um dos passos mais importantes é a escolha correta do grupo espacial.

Normalmente dispomos de um arquivo onde estão gravados todos os índices hkl as intensidades (I) e os desvios $\sigma(I)$. O programa GRUPO lê um arquivo com estas informações, pergunta qual o grupo espacial provável e o critério de extinção, depois testa uma família de reflexões, que foi indicada pelo o usuário, mostrando o resultado na tela de uma forma pausada. Caso alguma das reflexões testada seja considerada fraca, por exemplo com uma intensidade abaixo de $3\sigma(I)$, é colocada a mensagem "FRACA", ao lado da reflexão. Após testada uma família de reflexões o programa retorna ao menu, esperando a indicação de uma nova família a ser testada.

Outra informação fornecida aos usuários são as condições de reflexão para um dado grupo espacial, estas condições foram retiradas do International Tables for X-ray Crystallography. Volume A⁵². Desta forma é mostrada na tela as condições que devem ser testadas, para um dado grupo espacial, o que facilita o processo de escolha do grupo espacial. Este programa foi utilizado durante a escolha do grupo espacial das seis estruturas descritas nesta dissertação, outros bolsistas do grupo de cristalografia já estão usando este programa para a resolução de suas estruturas. Para rodar o programa:

```
RUN DUA1:[XTAL.YVONNE.WALTER.GRUPO]GRUPO
```

Listagem do programa fonte em FORTRAN-77.

```
PROGRAM GRUPO
*
*   ESTA PROGRAMA LE UM ARQUIVO COM OS INDICES HKL, INTENSIDADES, E
*   SIGMA(I); TESTANDO POSTERIORMENTE AS POSSIVEIS EXTINCOES SISTEMATICAS.
*   SENDO QUE AS CONDICÕES PARA REFLEXAO, A SEREM TESTADAS, SAO FORNECIDAS
*   AO USUARIO, DEPOIS DE DIGITADO O NUMERO DO GRUPO ESPACIAL, SEGUNDO A
*   "INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY VOLUME A" (1987).
*   O CRITERIO DE EXTINCAO E' ESCOLHIDO PELO O USUARIO
*****
*   DEFINICAO DAS VARIAVEIS
*
*   REF = VARIABEL INTEIRA QUE INDICA QUE FAMILIA DE REFLEXOES SERAO TESTADAS
*   GR = ARMAZENA O NUMERO DO GRUPO ESPACIAL
*   A1,A2,A3 = INDICES H,K,L
*   R1 = INTENSIDADE
*   R2 = SIGMA(I)
*   CONT = ARMAZENA A REPOSTA SOBRE A CONTINUACAO OU NAO DE UM PROCEDIMENTO(S/N)
```

```

* ESP(1150) = ARMAZENA AS CONDICÕES DE REFLEXÃO
* ENTRADA = ARMAZENA O NOME DO ARQUIVO DE ENTRADA
* L(5) = ARMAZENA A IDENTIFICAÇÃO DO GRUPO ESPACIAL
* CONTL = CONTADOR DE LINHAS
* INDICA=MOSTRA SE A REFLEXÃO É FRACA
* SIGMA= VARIÁVEL REAL QUE INDICA O CRITÉRIO DE EXTINÇÃO.
*
*****
      INTEGER GR,A1,A2,A3,REF,CONTL
      REAL R1,R2,SIGMA
      CHARACTER L(5)*80,ENTRADA*80,INDICA*5,CONT*1,
      $ESP(1150)*80
*
*
*
*
*   DEFINIÇÃO DE VALORES INICIAIS PARA ALGUMAS VARIÁVEIS
*
      CONT='S'
      INDICA=' '
*
*   ESCOLHA DO ARQUIVO DE ENTRADA
*
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)'ESCOLHA O ARQUIVO DE ENTRADA'
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)
      READ(*, '(Q,A)') LEN,ENTRADA(1:LEN)
      WRITE(*,*)
*
*   MENU PRINCIPAL
*
1200 IF (CONT.EQ.'S') THEN
*
*   ESCOLHA DO GRUPO ESPACIAL
*
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)'ENTRE COM O NÚMERO DO GRUPO ESPACIAL'
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)'*****IMPLEMENTADO ATÉ O GRUPO No. 19*****'
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*)'PARA SAIR DIGITE 0'
      WRITE(*,*)
      READ(*,*)GR
*
*   TESTE DE SAÍDA DO PROGRAMA
*
      IF (GR.EQ.0) THEN
        STOP
      ENDIF
*
*   ABERTURA DOS ARQUIVOS CONTENDO OS GRUPOS ESPACIAIS
*
      OPEN(UNIT=2,NAME='GESP.DAT',TYPE='OLD')
*
*   PROCURA DAS CONDIÇÕES P/ AS REFLEXÕES
*   DO GRUPO ESPACIAL ESCOLHIDO
*
*   OBS: BUSCA FEITA NO ARQUIVO GESP.DAT
*
      I=0
1201 CONTINUE
      I=I+1
      READ(2,1202,END=1203)ESP(I)

```

```

1202      FORMAT(A)
          IF (I.EQ.GR*5) THEN
              L(1)=ESP(I-4)
              L(2)=ESP(I-3)
              L(3)=ESP(I-2)
              L(4)=ESP(I-1)
              L(5)=ESP(I)
              I=1151
          ENDIF
          IF (I.LE.1150) GOTO 1201
1203      CONTINUE
          CLOSE(UNIT=2,STATUS='KEEP')
*
*      ESCOLHA DO CRITERIO DE EXTINCAO
*
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) 'DIGITE O CRITERIO DE EXTINCAO, e.g. 3 p/ (I<3*sigma(I))'
          READ(*,*) SIGMA
          WRITE(*,*)
*
*      IMPRIME MENSAGEM QUANDO O GRUPO ESPACIAL FOR
*      MAIOR QUE 19. SENDO QUE O PROGRAMA AINDA PODE SER
*      USADO SO' QUE NAO FORNECE AS INFORMACOES SOBRE OS GRUPOS ESPACIAIS
*
1210      CONTINUE
          IF (GR.GT.19) THEN
              L(1)='CONSULTE A "INTERNATIONAL TABLES" '
              L(2)='PARA AS CONDICOOES DE REFLEXAO'
              L(3)=' '
              L(4)=' '
              L(5)='NAO DISPONIVEL '
          ENDIF
*
*      CONTINUACAO DO MENU (MENU SECUNDARIO)
*
          CONT='S'
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,1211)L(5)
1211      FORMAT('GRUPO ESPACIAL: ',A)
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) 'CONDICOOES PARA OCORRER A REFLEXAO'
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) L(1)
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) L(2)
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) L(3)
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) L(4)
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) 'DIGITE A FAMILIA DE REFLEXOES A SER TESTADA'
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) '1) HKL 2) HK0 3) HOL 4) OKL 5) H00 6) OK0 7) 00L 8) MENU PRINCIPAL'
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) 'OU 0 PARA SAIDA.'
          READ(*,*) REF
*
*      CRITERIO DE PARADA
*
          IF (REF.EQ.0) THEN
              STOP
          ENDIF
1220      CONTINUE

```

```

IF (CONT.EQ.'S') THEN
OPEN (UNIT=1, NAME=ENTRADA, TYPE='OLD')
CONTL=0
*
*
*   PROCEDIMENTO DE PROCURA DAS REFLEXOES
*
GOTO (1240,1250,1260,1270,1280,1290,1300,1360) REF
*
*   1) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES HKL
*
1240      CONTINUE
1241      IF (CONT.EQ.'S') THEN
          DO 1245, J=1, 20
              READ (1, *, END=1350) A1, A2, A3, R1, R2
              IF (R1.LE. (SIGMA*R2)) THEN
                  INDICA='FRACA'
              ELSE
                  INDICA='      '
              ENDIF
              WRITE (*, 1230) A1, A2, A3, R1, R2, INDICA
              FORMAT (3I4, 2F7.2, 1X, A5)
1230      CONTINUE
1245
*
*   TESTE DE CONTINUIDADE
          WRITE (*, *) 'CONTINUA? (S/N) '
          READ (*, 1246) CONT
1246      FORMAT (A1)
          GOTO 1241
      ENDIF
      IF (REF.EQ.2) THEN
*
*   2) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES HK0
*
1250      CONTINUE
1251      IF (CONT.EQ.'S') THEN
          CONTL=0
1252      IF (CONTL.LE.20) THEN
*
*   SELECIONA REFLEXOES HK0
*
          READ (1, *, END=1350) A1, A2, A3, R1, R2
          IF (R1.LE. (SIGMA*R2)) THEN
              INDICA='FRACA'
          ELSE
              INDICA='      '
          ENDIF
          IF (A3.EQ.0) THEN
              WRITE (*, 1230) A1, A2, A3, R1, R2, INDICA
              CONTL=CONTL+1
          ENDIF
          GOTO 1252
          ENDIF
*
*   TESTE DE CONTINUIDADE
*
          WRITE (*, *) 'CONTINUA? (S/N) '
          READ (*, 1246) CONT
          GOTO 1251
          ENDIF
      ENDIF
      IF (REF.EQ.3) THEN
*
*   3) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES H0L
*

```

```

1260          CONTINUE
1261          IF (CONT.EQ.'S') THEN
*
*      SELECIONA REFLEXOES H0L
*
          CONTL=0
1262          IF (CONTL.LE.20) THEN
              READ (1,*,END=1350) A1,A2,A3,R1,R2
              IF (R1.LE.(SIGMA*R2)) THEN
                  INDICA='FRACA'
              ELSE
                  INDICA='      '
              ENDIF
              IF (A2.EQ.0) THEN
                  WRITE (*,1230) A1,A2,A3,R1,R2,INDICA
                  CONTL=CONTL+1
              ENDIF
              GOTO 1262
          ENDIF
*
*      TESTE DE CONTINUIDADE
*
          WRITE (*,*) 'CONTINUA? (S/N) '
          READ (*,1246) CONT
          GOTO 1261
      ENDIF
  ENDIF
  IF (REF.EQ.4) THEN
*
*      4) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES OKL
*
1270          CONTINUE
1271          IF (CONT.EQ.'S') THEN
              CONTL=0
1272          IF (CONTL.LE.20) THEN
*
*      SELECIONA REFLEXOES OKL
*
              READ (1,*,END=1350) A1,A2,A3,R1,R2
              IF (R1.LE.(SIGMA*R2)) THEN
                  INDICA='FRACA'
              ELSE
                  INDICA='      '
              ENDIF
              IF (A1.EQ.0) THEN
                  WRITE (*,1230) A1,A2,A3,R1,R2,INDICA
                  CONTL=CONTL+1
              ENDIF
              GOTO 1272
          ENDIF
*
*      TESTE DE CONTINUIDADE
*
          WRITE (*,*) 'CONTINUA? (S/N) '
          READ (*,1246) CONT
          GOTO 1271
      ENDIF
  ENDIF
  IF (REF.EQ.5) THEN
*
*      5) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES H00
*
1280          CONTINUE
1281          IF (CONT.EQ.'S') THEN
              CONTL=0

```



```

1282             IF (CONTL.LE.20) THEN
*
*       SELECIONA H00
*
              READ (1,*,END=1350) A1,A2,A3,R1,R2
              IF (R1.LE. (SIGMA*R2)) THEN
                  INDICA='FRACA'
              ELSE
                  INDICA='      '
              ENDIF
              IF ((A2.EQ.0).AND.(A3.EQ.0)) THEN
                  WRITE(*,1230) A1,A2,A3,R1,R2,INDICA
                  CONTL=CONTL+1
              ENDIF
              GOTO 1282
              ENDIF
*
*       TESTE DE CONTINUIDADE
*
              WRITE(*,*) 'CONTINUA? (S/N) '
              READ(*,1246) CONT
              GOTO 1281
              ENDIF
            ENDIF
            IF (REF.EQ.6) THEN
*
*       6) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES OK0
*
1290              CONTINUE
1291              IF (CONT.EQ.'S') THEN
                  CONTL=0
1292              IF (CONTL.LE.20) THEN
*
*       SELECIONA AS REFLEXOES OK0
*
                  READ (1,*,END=1350) A1,A2,A3,R1,R2
                  IF (R1.LE. (SIGMA*R2)) THEN
                      INDICA='FRACA'
                  ELSE
                      INDICA='      '
                  ENDIF
                  IF ((A1.EQ.0).AND.(A3.EQ.0)) THEN
                      WRITE(*,1230) A1,A2,A3,R1,R2,INDICA
                      CONTL=CONTL+1
                  ENDIF
                  GOTO 1292
                  ENDIF
*
*       TESTE DE CONTINUIDADE
*
                  WRITE(*,*) 'CONTINUA? (S/N) '
                  READ(*,1246) CONT
                  GOTO 1291
                  ENDIF
                ENDIF
                IF (REF.EQ.6) THEN
*
*       7) PROCEDIMENTO PARA REFLEXOES 00L
*
1300              CONTINUE
1301              IF (CONT.EQ.'S') THEN
                  CONTL=0
1302              IF (CONTL.LE.20) THEN
*

```

```

*      SELECIONA AS REFLEXOES 00L
*
      READ (1,*,END=1350) A1,A2,A3,R1,R2
      IF (R1.LE. (SIGMA*R2)) THEN
        INDICA='FRACA'
      ELSE
        INDICA='      '
      ENDIF
      IF ((A1.EQ.0).AND.(A2.EQ.0)) THEN
        WRITE (*,1230) A1,A2,A3,R1,R2,INDICA
        CONTL=CONTL+1
      ENDIF
      GOTO 1302
      ENDIF
*
*      TESTE DE CONTINUIDADE
*
      WRITE (*,*) 'CONTINUA? (S/N)'
      READ (*,1246) CONT
      GOTO 1301
      ENDIF
1350  ENDIF
      CONTINUE
      CONT ='S'
      WRITE (*,*) 'VOLTA P/ MENU? (S/N)'
      READ (*,1246) CONT
      IF (CONT.EQ.'N') THEN
        STOP
      ENDIF
      CLOSE (UNIT=1,STATUS='KEEP')
      GOTO 1210
      ENDIF
*
*      RETORNA AO MENU PRINCIPAL
*
1360  CONTINUE
      CLOSE (UNIT=1,STATUS='KEEP')
      GOTO 1200
      ENDIF
1370  CONTINUE
      STOP
      END

```

As informações sobre o grupo espacial estão no arquivo GESP.DAT, que deve estar na área em que será rodado o programa.

NAO TEM CONDICOES

P1
NAO TEM CONDICOES

P-1
NAO TEM CONDICOES

P2
0k0: k=2n; OU
001: l=2n; OU
010: l=2n

P21
hk1:h+k=2n;h01:h=2n;0k1:k=2n;hk0:h+k=2n;0k0:k=2n;h00:h=2n OU
hk1:k+l=2n;h01:l=2n;0k1:k+l=2n;hk0:k=2n;0k0:k=2n;001:l=2n OU

hkl:k+1=2n;hk0:k=2n;Ok1:k+1=2n;h01:l=2n;001:l=2n;Ok0:k=2n OU
hkl:h+1=2n;hk0:h=2n;Ok1:l=2n;h01:h+1=2n;001:l=2n;h00:h=2n OU

C2

NAO TEM CONDICÕES

Pm

h01: l=2n; 001: l=2n OU

h01: h+1=2n; h00: h=2n; 001: l=2n OU

hk0: h=2n; h00: h=2n OU

hk0: h+k=2n; h00: h=2n; Ok0: k=2n

Pc

hkl:h+k=2n;h01:h=2n;Ok1:k=2n;hk0:h+k=2n;Ok0:k=2n;h00:h=2n OU

hkl:k+1=2n;h01:l=2n;Ok1:k+1=2n;hk0:k=2n;Ok0:k=2n;001:l=2n OU

hkl:k+1=2n;hk0:k=2n;Ok1:k+1=2n;h01:l=2n;001:l=2n;Ok0:k=2n OU

hkl:h+1=2n;hk0:h=2n;Ok1:l=2n;h01:h+1=2n;001:l=2n;h00:h=2n OU

Cm

hkl:h+k=2n; h01:h,l=2n; Ok1:k=2n; hk0:h+k=2n; Ok0:k=2n;h00:h=2n; 001:l=2n OU

hkl:k+1=2n; h01:h,l=2n; Ok1:k+1=2n; hk0:k=2n; Ok0:k=2n;h00:h=2n; 001:l=2n OU

hkl:k+1=2n; hk0:h,k=2n; Ok1:k+1=2n; h01:l=2n; Ok0:k=2n;h00:h=2n; 001:l=2n OU

hkl:h+1=2n; hk0:h,k=2n; Ok1:l=2n; h01:h+1=2n; 001:l=2n;h00:h=2n; 001:l=2n OU

Cc

NAO TEM CONDICÕES

P2/m

Ok0:k=2n; OU

001:l=2n;

P21/m

hkl:h+k=2n;h01:h=2n;Ok1:k=2n;hk0:h+k=2n;Ok0:k=2n;h00:h=2n OU

hkl:k+1=2n;h01:l=2n;Ok1:k+1=2n;hk0:k=2n;Ok0:k=2n;001:h=2n OU

hkl:k+1=2n;hk0:k=2n;Ok1:k+1=2n;h01:l=2n;Ok0:k=2n;001:h=2n OU

hkl:h+1=2n;hk0:h=2n;Ok1:l=2n;h01:h+1=2n;001:l=2n;h00:h=2n OU

C2/m

h01:l=2n; 001: l=2n OU

h01:h+1=2n; h00:h=2n; 001: l=2n OU

hk0:h=2n; h00: h=2n OU

hk0:h+k=2n; h00: h=2n; Ok0:k=2n

P2/c

h01:l=2n; Ok0: k=2n; 001:l=2n OU

h01:h+1=2n; Ok0:k=2n; h00:h=2n; 001: l=2n OU

hk0:h=2n; 001: l=2n; h00:h=2n OU

hk0:h+k=2n; h00: h=2n; Ok0: k=2n; 001:l=2n OU

P21/c

hkl:h+k=2n;h01:h,l=2n;Ok1:k=2n;hk0:h+k=2n;Ok0:k=2n;h00:h=2n;001:l=2n OU

hkl:k+1=2n;h01:h,l=2n;Ok1:k+1=2n;hk0:k=2n;Ok0:k=2n;h00:h=2n;001:l=2n OU

hkl:k+1=2n;hk0:h,k=2n;Ok1:k+1=2n;h01:l=2n;001:l=2n;h00:h=2n;Ok0:k=2n OU

hkl:h+1=2n;hk0:h,k=2n;Ok1:l=2n;h01:h+1=2n;001:l=2n;h00:h=2n;Ok0:k=2n OU

C2/c

NAO TEM CONDICÕES

P222

001: l=2n

P2221

h00: h=2n; Ok0: k=2n

P21212

h00:h=2n; Ok0:k=2n; 001:l=2n

P212121

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Woolfson, M.M. 1970. "An introduction to X-ray crystallography". Cambridge University Press, England.
2. Cantor, R.C and Schimmel, P.R. 1980. "Biophysical chemistry. Volume II". W. H. Freeman and Company. U.S.A.
3. Cullity, B.D. 1956. "Elements of X-ray crystallography". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. U.S.A.
4. Azároff, L.V. 1968. "Elements of X-ray crystallography". McGraw-Hill, Inc. U.S.A.
5. Ladd, M.F.C. and Palmer, R.A. 1977. "Structure Determination by X-ray Crystallography". Plenum Press, New York. U.S.A.
6. Ibers, J.A. and Hamilton, W.C. (Editors). "International Tables for X-Ray Crystallography. Volume I, II, III, IV". The Kynoch Press. Birmingham, England.
7. Blundell, T.L. 1976. "Protein Crystallography". Academic Press.
8. Lipson, H. and Taylor, C.A. 1958. "Fourier Transforms and X-Ray Diffraction". G.Bell and Sons Ltd. Glasgow. Great Britain.
9. Luger, P. 1980. "Modern X-Ray Analysis on Single Crystals". Walter de Gruyter & Co. Berlin. Germany.
10. Sherwood, D. 1976. "Crystals, X-rays and Proteins". Longman Group Ltd. London. Great Britain.
11. CAD-4. Operation manual. Enraf Nonius. 1977. Delft, Holland.
12. Cota, B.A. "Análise Estrutural de um Complexo de Níquel e de vários triterpenos por difração de raios-X". Dissertação de Mestrado. IFQSC/DFCM, USP, São Carlos, 1989.
13. Enraf Nonius. Structure determination package. 1975. Delft, Holland.
14. Buerger, M.J. 1960. "Crystal Structure Analysis". John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
15. Kerr, K.A. and Asmore, J.P. 1974. Acta Cryst., A30. 176.
16. Willis, B.T.M. and Pryor, A.W. "Thermal Vibrations in Crystallography". Cambridge University Press. England.
17. Stout, G.H. and Jensen, L.H. 1968. "X-ray Structure Determination. A Practical guide". MacMillan Co., New York, U.S.A.

18. Sheldrick, G.M. 1975. "SHELXS. Program for crystal structure determination". Univ. of Cambridge, England.
19. Sheldrick, G.M. 1986. "SHELXS86. A program for crystal structure determination". University of Göttingen, FRG.
20. Buerger, M.J. 1967. "Crystal structure analysis". John Wiley & Sons, New York, U.S.A.
21. Main, P. MULTAN 11/82 Manual. University of York, England. 1982.
22. Overbeek, A.R. and Schenk, H. 1978. In Computing in Crystallography. Delft Univ. Press. Holland.
23. Harker, D. and Kasper, J.S. 1948. Acta Cryst., 1, 70-75.
24. Karle, J. and Hauptman, H. 1956. Acta Cryst., 9, 635-651.
25. Karle, I.L., Dragonette, K.S. and Brenner, S.A. 1965. Acta Cryst., 19, 713.
26. Sayre, D. 1952. Acta Cryst., 5, 60-65.
27. Karle, J. and Hauptman, H. 1950. Acta Cryst., 3, 181-187.
28. Hauptman, H. and Karle, J. "Solution of the Phase Problem, The Centrosymmetric Crystal, American Crystallography Association Monograph. No. 3". 1953.
29. Cochran, W. 1955. Acta Cryst., 8, 473-478.
30. Hull, S.E. and Irwin, M.J. 1978. Acta Cryst., A34, 863-870.
31. Karle, J. and Karle, I.L., 1966. Acta Cryst., 21, 849-859.
32. Woolfson, M.M. 1987. Acta Cryst., A43, 593-612.
33. Tsoucaris, G. 1970. Acta Cryst., A26, 492.
34. Schenk, H. 1973. Acta Cryst., A29, 77.
35. De Titta, G.T., Edmonds, J.W., Longs, D.A. and Hauptman, H. 1975. Acta Cryst., A31, 367.
36. Zachariasen, W.H. 1952. Acta Cryst., 5, 68-73.
37. Karle, I.L., Britts, K. and Gum, P. 1964. Acta Cryst., 17, 496.
38. Hovmöller, S. 1982. Acta Cryst., A37, 133.
39. Lessinger, L. 1976. Acta Cryst., A32, 538.
40. White, P.S. and Woolfson, M.M. 1975. Acta Cryst., A31, 53.
41. Main, P. 1977. Acta Cryst., A33, 750.
42. Germain, G., Main, P. and Woolfson, M.M. 1970. Acta Cryst., B26, 274.
43. Giacovazzo, C. 1980. "Direct Methods in Crystallography".

- Academic Press. London, England.
44. Diamond, R., Ramasesham, S. and Venkatesa, K. (Editors). 1980. "Computing in Crystallography". Indian Academic of Sciences. India.
 45. Rollet, J.S. 1970. "Crystallography Computing". F. R. Ahmed, Ed. Munksgaard, Copenhagen.
 46. Whittaker, E.T. and Robison, G. 1937. "The Calculus of Observations". Blackie, London.
 47. Sim, G.A. 1961. "Computing Methods and Phase Problem in X-ray Crystal Analysis". Oxford. Pergamon Press.
 48. Delboni, L.F. "Cristalografia estrutural: estudos da hemoglobina do peixe *Leporinus Frederici* e determinação de pequenas moléculas por difração de raios-X". Dissertação de metrado. IFQSC-DFCM, USP, São Carlos. 1991.
 49. Vencato, I. "Aplicação dos métodos de determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X a produtos naturais e compostos inorgânicos". Tese de Doutorado. IFQSC-DFCM. USP, São Carlos. 1984.
 50. Wilson, A.J.C., 1942. *Nature*, 150, 151.
 51. Karle, J and Hauptman, H., 1953. *Acta Cryst.*, 6, 131.
 52. Hahn, T. (Editor). 1987. "International Tables for Crystallography". D. Reidel Publishing Co. Netherlands.
 53. Cromer, D.T. and Mann, J.B. 1968. *Acta Cryst.*, A24, 321.
 54. Cromer, D.T. and Liberman, D. 1970. *J. Chem. Phys.*, 53, 1891.
 55. Stewart, R.F., Davidson, E.R. and Simpson, W.T, 1965. *J. Chem, Phys.*, 42, 3175.
 56. Johnson, C.K. 1965. ORTEP: A fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Oak Ridge. National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
 57. Crabbe, M.J.C. and Appleyard, J., 1988. "Desktop Molecular Modeller". Oxford University Press.
 58. Filgueiras, C.A.L., Holland, P.R., Johnson, B.F.G. and Raithby, P.R. 1982. *Acta Cryst.*, B38, 954-956.
 59. Walker, N and Stuart, D. 1983. *Acta Cryst.*, A39, 158-166.
 60. Cattalini, L., Michelson, G., Marangoni, G. and Pelizzi, G. 1979. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp 96-101.

61. Saxena, K.A. 1987. Applied Organomet. Chem. 1. 39-56.
62. Smith, G.D., Visciglio, V.M., Fanwick, P.E. and Rothwell, I.P. 1992. Organometallics. 11, 1064-1071.
63. Plumb, R.C. and Strong, L.E. 1972. J. Chem. Educ. 49 28.