UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

**CRISTALOGRAFIA ESTRUTURAL
APLICADA A COMPLEXOS ORGANO-
METÁLICOS**

Marcos Roberto Bonfadini

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, da Universidade de
São Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Glaucius Oliva

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA
SÃO CARLOS - 1998

Bonfadini, Marcos Roberto

Cristalografia estrutural aplicada a complexos organometálicos.

/Marcos Roberto Bonfadini.–São Carlos, 1998.

<156> p.

Dissertação (Mestrado)–Instituto de Física de São Carlos, 1998.

Orientador: Prof.Dr.Glaucius Oliva

1. Difração de raios-X. 2. Resolução estrutural de pequenas moléculas. I. Título.

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

Av. Dr. Carlos botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 274-3444
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCOS ROBERTO BONFADINI APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE ABRIL DE 1998.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Glaucius Oliva/IFSC-USP

Prof. Dr. Carlos de Oliveira P. Santos/UNESP-Araraquara

Prof. Dr. Julio Zukerman Schpector/UFSCar

Aos meus queridos pais
Cleide e Demir
e à pequena Jéssica.

"Eia, bradou-me o mestre, ergue-te e vem!
...o que à rotina inglória se acostuma
não deixará de si na terra traço
mais que a fumaça no ar e na água a espuma.
Suplanta com denodo, o teu cansaço,
pela força interior, que na batalha
ao exame herói sustenta o braço.
Mais alta, à frente, fica outra muralha;
não nos basta esta aqui ter escalado.
Avante, pois: que a minha voz te valha!"

Divina Comédia

Inferno, Canto XXIV

Virgílio à Dante

(Trad. Christiano Martins)

*Este trabalho teve o apoio
financeiro do CNPq.*

Agradecimentos

Ao escrever esta dissertação eu me beneficieei da ajuda e conselhos de mais amigos e colegas que eu possa de uma maneira própria agradecer:

- obrigado ao Prof.Glaucius, pela profícua contribuição à minha formação científica e profissional;
- ao Prof.Alzir e seu grupo de trabalho;
- a todo o pessoal do Grupo de Cristalografia pelo companheirismo e apoio;
- ao Zépa e ao Trovão por toda a assessoria;
- a Mirjan Schiel pela oportunidade;
- a todos os membros da Marconaria;
- ao Bêra e ao Fifo pelo "papo" caminhoneiro;
- ao Paulo Noronha, Marcão Venturini, Afonso, Gui, Dri, Ragazzo, Alê, Floripa, Erickson e Betão;
- ao Fernandão, Nérsão, Jesus, Ratazana e toda a moçada da Biscoito;
- um obrigado especial à Tatiana, pela paciência e compreensão.

Resumo

No Capítulo 1, os fundamentos da cristalografia de raios X estão sucintamente descritos.

No Capítulo 2, seis estruturas de pequenas moléculas contendo átomos pesados em sua constituição foram determinadas. As quais são resumidas a seguir:

1) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $M_r = 1194,21$, cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$; com $a = 14,618(4)\text{\AA}$, $b = 18,043(7)\text{\AA}$, $c = 20,31(3)\text{\AA}$; $\beta = 99,81(5)^\circ$; $V = 5277(8)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,503\text{gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073\text{\AA}$; $\mu = 0,954\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2404$; $R = 0,0538$ para 9281 reflexões independentes e 487 parâmetros refinados. Os átomos de Ru estão ligados em ponte através de três ânions Cl. Um átomo de Ru é coordenado a dois outros átomos de Cl e a um ligante PPh_3 , o outro átomo de Ru está coordenado a dois ligantes PPh_3 e a uma molécula de CO.

2) $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, $M_r = 651,88$, cristaliza-se no sistema ortorrômico, grupo espacial $Pbca$; com $a = 14,932(1)\text{\AA}$, $b = 18,133(3)\text{\AA}$, $c = 20,594(3)\text{\AA}$; $V = 5576,0(1)\text{\AA}^3$; $Z = 8$; $D_{\text{calc}} = 1,553\text{gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073\text{\AA}$; $\mu = 0,985\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2648$; $R = 0,0461$ para 4892 reflexões independentes e 316 parâmetros refinados. O complexo é hexacoordenado. Os átomos P encontram-se em posição *cis*, um em relação ao outro, formando um complexo próximo de uma estrutura octaédrica. Esta estrutura apresentou interação intermolecular Cl...H. A distância entre o H de uma molécula e o Cl é de $2,48(2)\text{\AA}$.

3) $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$, $M_r = 377,28$, cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$; com $a = 11,715(2)\text{\AA}$, $b = 7,830(2)\text{\AA}$, $c = 18,728(3)\text{\AA}$; $\beta = 91.570(1)^\circ$; $V = 1717,1(6)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,459\text{gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073\text{\AA}$; $\mu = 1,004\text{mm}^{-1}$; $F(000) = 784$; $R = 0,0453$ para 3018 reflexões

independentes e 218 parâmetros refinados. O complexo é formado por um átomo de ferro decacoordenado em uma extremidade e na outra existe um anel aromático, indicando que os radicais genéricos mostrados na Seção (2.5) são $R' = CH_3$, $X = S1$ e $R'' = \text{fenil}$.

4) $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$, $M_r = 562,11$, cristaliza-se no sistema triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$; com $a = 7,7608(1)\text{\AA}$, $b = 8,5451(1)\text{\AA}$, $c = 15,095(5)\text{\AA}$; $\alpha = 88,27(2)^\circ$, $\beta = 79,33(2)^\circ$, $\gamma = 88,77(1)^\circ$; $V = 983,2(4)\text{\AA}^3$; $Z = 2$; $D_{calc} = 1,899\text{ gcm}^{-3}$; $\lambda(CuK\alpha) = 1,54184\text{ \AA}$; $\mu = 15,001\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 556$; $R = 0,0886$ para 2909 reflexões independentes e 204 parâmetros refinados. O Ru está octaedricamente coordenado a quatro átomos Cl coplanares, a um N do anel de uma piridina e ao dmso, em posição *trans* entre si. Um outro grupo piridina protonado, que forma o cátion da estrutura, completa a estrutura.

5) $[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$, $M_r = 840,43$, cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$; com $a = 10,520(2)\text{\AA}$, $b = 25,823(5)\text{\AA}$, $c = 12,780(2)\text{\AA}$; $\beta = 100,740(1)^\circ$; $V = 3411,0(1)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{calc} = 1,637\text{ gcm}^{-3}$; $\lambda(CuK\alpha) = 1,54184\text{ \AA}$; $\mu = 7,576\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1672$; $R = 0,0739$ para 4284 reflexões independentes e 406 parâmetros refinados. O átomo de Ru está ligado a dois átomos de Cl e a duas moléculas CO, que formam aproximadamente um plano entre si. Os CO's estão em posição *trans* em relação aos Cl's. O átomo de Ru também apresenta coordenação com duas PPh_3 .

6) $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)] \cdot CH_2Cl_2$, $M_r = 1544,88$, cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$; com $a = 14,766(2)\text{\AA}$, $b = 18,519(2)\text{\AA}$, $c = 20,730(4)\text{\AA}$; $\beta = 100,085(1)^\circ$; $V = 5581,2(1)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{calc} = 1,839\text{ gcm}^{-3}$; $\lambda(CuK\alpha) = 1,54184\text{ \AA}$; $\mu = 10,947\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 3004$; $R = 0,0955$ para 5738 reflexões independentes e 493 parâmetros refi-

nados. O complexo é formado por dois átomos de Ru em ponte através de três ânions Br. Um átomo de Ru é também coordenado a um átomo Br, a um Cl e a um ligante trifenilfosfina. O outro átomo de Ru está ligado a duas trifenilarsinas e a uma molécula de monóxido de carbono.

No capítulo 3, apresenta-se as conclusões e planos futuros.

Abstract

In Chapter 1, the basic principles of X-ray crystallography that have been used in this work are briefly described.

In Chapter 2, six small molecule structures with heavy atoms are presented. They are summarized as follows:

1) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, $M_r = 1194,21$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$; $a = 14,618(4)\text{\AA}$, $b = 18,043(7)\text{\AA}$, $c = 20,31(3)\text{\AA}$; $\beta = 99,81(5)^\circ$; $V = 5277(8)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,503\text{gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073\text{\AA}$; $\mu = 0,954\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2404$; $R = 0,0538$ for 9281 independent reflections and 487 refined parameters. This triply chloro-bridged binuclear complex is formed by two Ru atoms bridged through three chloride anions. One Ru atom is further coordinated to two non-bridging Cl atoms and a triphenylphosphine ligand, whereas the other is bonded to two PPh_3 ligands and to a carbon monoxide molecule.

2) $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, $M_r = 651,88$, crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pbca$; $a = 14,932(1)\text{\AA}$, $b = 18,133(3)\text{\AA}$, $c = 20,594(3)\text{\AA}$; $V = 5576,0(1)\text{\AA}^3$; $Z = 8$; $D_{\text{calc}} = 1,553\text{gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073\text{\AA}$; $\mu = 0,985\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 2648$; $R = 0,0461$ for 4892 independent reflections and 316 refined parameters. The complex is hexacoordinated. The P atoms are in *cis* position to each other, forming a octahedral structure. This structure shows an intermolecular interaction between one Cl atom from one complex and a water hydrogen of a neighboring complex in the lattice, with Cl...H distance of $2,48(2)\text{\AA}$.

3) $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$, $M_r = 377,28$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$; $a = 11,715(2)\text{\AA}$, $b = 7,830(2)\text{\AA}$, $c = 18,728(3)\text{\AA}$; $\beta = 91,570(1)^\circ$; $V = 1717,1(6)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,459\text{gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71073\text{\AA}$; $\mu = 1,004\text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 784$; $R = 0,0453$ for 3018 indepen-

dent reflections and 218 refined parameters. This complex shows a decacoordinated Fe atom in one end of the molecule and an aromatic ring in the other, showing that the generic radicals in Section (2.5) are $R' = \text{CH}_3$, $X = \text{S1}$ and $R'' = \text{phenyl}$.

4) $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmsO})(\text{py})].(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$, $M_r = 562,11$, crystallizes in the triclinic system, space group $P\bar{1}$; $a = 7,7608(1)\text{\AA}$, $b = 8,5451(1)\text{\AA}$, $c = 15,095(5)\text{\AA}$; $\alpha = 88;27(1)^\circ$, $\beta = 79,33(2)^\circ$, $\gamma = 88,77(1)^\circ$; $V = 983,2(4)\text{\AA}^3$; $Z = 2$; $D_{\text{calc}} = 1,906 \text{ gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$; $\mu = 15,001 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 556$; $R = 0,0886$ for 2909 independent reflections and 204 refined parameters. The Ru ion is octahedrally coordinated to four co-planar chloride atoms and to the nitrogen of the pyridine ring, which are *trans* to each other. Another protonated pyridine group, which forms the counter-cation complete the crystal structure.

5) $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$, $M_r = 840,43$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$; $a = 10,520(2)\text{\AA}$, $b = 25,823(5)\text{\AA}$, $c = 12,780(2)\text{\AA}$; $\beta = 100,740(1)^\circ$; $V = 3410,8(1)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,637 \text{ gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$; $\mu = 7,576 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1672$; $R = 0,0759$ for 4284 independent reflections and 406 refined parameters. This complex shows a Ru atom bonded to two Cl atoms and to two CO molecules, which approximately form a plane between them. The CO's are *trans* to the chlorides and the Ru further presents a coordination to two PPh_3 .

6) $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)].\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 1544,88$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$; $a = 14,766(2)\text{\AA}$, $b = 18,519(2)\text{\AA}$, $c = 20,730(4)\text{\AA}$; $\beta = 100,085(1)^\circ$; $V = 5581,2(1)\text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1,839 \text{ gcm}^{-3}$; $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$; $\mu = 10,947 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 3004$; $R = 0,0955$ for 5738 independent reflections and 493 refined parameters. This complex is formed by two Ru atoms bridged by three Br anions.

One Ru atom is further coordinated to a Br atom, to a Cl atom and to a triphenylphosphine ligand, whereas the other is bonded to two AsPh_3 and to a carbon monoxide molecule.

In chapter 3, conclusions and future plans are given.

Índice

1	Introdução aos Métodos de Determinação de Estruturas por Difração de Raios X	23
1.1	Apresentação	23
1.2	Um Breve Histórico Sobre os Primeiros Anos da Cristalografia	24
1.3	Espalhamento de Raio X Pela Matéria	26
1.3.1	Espalhamento Por Um Elétron Livre	26
1.3.2	Espalhamento Por Uma Distribuição Arbitrária de Car- gas	27
1.3.3	Espalhamento Por Um Átomo	28
1.3.4	Espalhamento Por Um Grupo de Átomos	29
1.3.5	Difração Por Um Grupo de Átomos ou Moléculas Num Arranjo Regular Tridimensional	30
1.4	Fator de Estrutura	32
1.5	Dispersão Anômala	33
1.6	Vibração Térmica	34
1.7	Problema das Fases	35
1.8	Método de Patterson	37
1.9	Métodos Diretos	41
1.9.1	Invariantes e Semi-Invariantes Estruturais	42

<i>ÍNDICE</i>	14
1.9.2 Métodos Probabilísticos	49
1.9.3 Procedimentos para a Determinação de Fases	53
2 Métodos Experimentais	57
2.1 Teoria da Parte Experimental	57
2.1.1 Lei Bragg	57
2.1.2 O CAD-4	59
2.1.3 Obtenção da Cella Unitária	61
2.1.4 Medida das Intensidades	62
2.1.5 Correção Devido à Polarização	63
2.1.6 Correção de Lorentz	64
2.1.7 Correção Devido à Absorção	64
2.1.8 Extinções Sistemáticas	66
2.1.9 Refinamento por Mínimos Quadrados	67
2.2 Considerações Iniciais	70
2.3 Estrutura Cristalina do	
[Ru₂Cl₅(CO)(PPh₃)₃]	72
2.3.1 Descrição da Estrutura e Conclusões	72
2.4 Estrutura Cristalina do	
[RuCl₃(dppb)H₂O]	88
2.4.1 Descrição da Estrutura e Conclusões	88
2.5 Estrutura Cristalina do	
[FeC₁₉H₁₉N₃S]	101
2.5.1 Descrição da Estrutura e Conclusões	101
2.6 Estrutura Cristalina do	
[pyH][RuCl₄(dmso)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}	110
2.6.1 Descrição da Estrutura e Conclusões	110

<i>ÍNDICE</i>	15
2.7 Estrutura Cristalina do	
[RuCl ₂ (CO) ₂ (AsPh ₃) ₂]	120
2.7.1 Descrição da Estrutura e Conclusões	120
2.8 Estrutura Cristalina do	
[Ru ₂ ClBr ₄ (CO)(AsPh ₃) ₂ (PPh ₃)].CH ₂ Cl ₂	131
2.8.1 Descrição da Estrutura e Conclusões	131
3 Considerações Finais	146
A Seções de Harker	152
B Desigualdades de Harker e Kasper	153

Lista de Figuras

1.1	Espalhamento devido a uma distribuição arbitrária de cargas.	27
1.2	Fator de estrutura $F(\vec{H})$	33
1.3	Síntese de um Mapa de Patterson de uma estrutura conhecida.	38
1.4	O fator de estrutura $F(\vec{H})$ e suas componentes $F_l(\vec{H})$ e $F_p(\vec{H})$, devido à átomos leves e pesados.	40
1.5	Simetria do grupo $P2_1$	45
1.6	A relação do fator de estrutura normalizado e do fator de estrutura com $\sin\theta/\lambda$	48
1.7	Curvas para a distribuição de probabilidade $P[\phi(\vec{H}, \vec{K})]$ para diferentes valores parâmetro $G(\vec{H}, \vec{K})$	50
1.8	Forma da curva de $P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh x$	51
1.9	Curva do desvio padrão da fase $\varphi(\vec{H})$	52
2.1	Geometria relacionada à Lei de Bragg.	58
2.2	Esfera de Ewald.	59
2.3	Plano de reflexão do difratômetro CAD-4.	60
2.4	Esquema do difratômetro CAD-4.	60
2.5	Perfil da reflexão coletada no difratômetro.	62
2.6	Representação dos ângulos polares em relação à direção do feixe incidente e do feixe difratado.	66

- 2.7 Estrutura genérica da classe de compostos à qual pertence o composto $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$ 71
- 2.8 Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo binuclear de rutênio $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (os grupos fenil foram omitidos para melhor visualização). 85
- 2.9 Representação da estrutura completa do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, na qual evidencia-se que os anéis à direita da figura apresentam vibração térmica aumentada em relação ao restante da estrutura. 86
- 2.10 Superposição entre as estruturas I e II, determinadas nas formas cristalinas com e sem o solvente diclorometano. O desvio médio quadrático em suas posições relativas é de $0,10\text{\AA}$ e o maior desvio encontrado não é superior a $0,33\text{\AA}$ 87
- 2.11 Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ 99
- 2.12 Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$ (molécula de solvente não representada). 102
- 2.13 Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$ 119
- 2.14 Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$ 130
- 2.15 Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo binuclear de rutênio $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (os grupos fenil e o solvente encontrado foram omitidos para melhor visualização). 144

- 2.16 Representação da estrutura do complexo $[\text{Ru}_2 \text{ ClBr}_4 (\text{CO}) (\text{AsPh}_3)_2 (\text{PPh}_3)]$. CH_2Cl_2 encontrada. A molécula de solvente não está representada. 145

Lista de Tabelas

2.1	Dados cristalográficos do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	75
2.2	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. $U(\text{eq})$ é definido como sendo um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.	76
2.3	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (continua na próxima página). O fator exponencial do deslocamento anisotrópico é da forma: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$	78
2.4	Comprimentos de ligação selecionados do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (os grupos fenil foram refinados como grupos rígidos).	81
2.5	Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (continua na próxima página).	82
2.6	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado).	84
2.7	Dados cristalográficos do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	90

2.8	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	91
2.9	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (continua na próxima página). .	92
2.10	Comprimentos de ligação encontrados no complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	94
2.11	Ângulos interatômicos encontrados no complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (continua na próxima página)	95
2.12	Distâncias e ângulos entre os átomos envolvidos na ligação $\text{O}(\text{água})-\text{Cl}(2)$	97
2.13	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	98
2.14	Dados cristalográficos do complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$	103
2.15	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) do complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$	104
2.16	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$	105
2.17	Comprimentos de ligação encontrados no complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$	106
2.18	Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$ (continua na próxima página).	107
2.19	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes (1,5 no caso do CH_3) o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado).	109

2.20	Dados cristalográficos do complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$	112
2.21	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$	113
2.22	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$	114
2.23	Comprimentos de ligação encontrados no complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$. Os átomos assiladados com [1] foram gerados com a operação de simetria $-x+1, -y+1, -z$	115
2.24	Ângulos interatômicos encontrados no complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$. Os átomos assiladados com [1] foram gerados com a operação de simetria $-x+1, -y+1, -z$. (continua na próxima página).	116
2.25	Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmso})(\text{py})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes (1,5 no caso dos CH_3) o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado).	118
2.26	Dados cristalográficos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$	122
2.27	Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$	123
2.28	Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$ (continua na próxima página).	124
2.29	Comprimentos de ligação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$	126

- 2.30 Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$ (continua na próxima página). 127
- 2.31 Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado) 129
- 2.32 Dados cristalográficos do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 133
- 2.33 Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 134
- 2.34 Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (continua na próxima página). 136
- 2.35 Comprimentos de ligação selecionados do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (os grupos fenil foram refinados como grupos rígidos). 139
- 2.36 Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (continua na próxima página). 140
- 2.37 Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado). 142

Capítulo 1

Introdução aos Métodos de Determinação de Estruturas por Difração de Raios X

1.1 Apresentação

Nesta dissertação tentou-se dar ênfase à questão cristalográfica, especialmente ao aprendizado prático relativo à determinação de estruturas de pequenas moléculas pela técnica de difração de raios X. Neste sentido, esta dissertação não é absolutamente analítica, ou seja, não foi feita a correlação com outros dados provenientes de outras técnicas de caracterização, tais como: espectroscopia de infravermelho e EPR.

No Capítulo 1, apresentam-se os princípios básicos, de modo resumido, da teoria cristalográfica. Ressalta-se que esses princípios já estão bastante consolidados, sendo facilmente encontrados em inúmeros livros básicos. Aos iniciantes, recomenda-se primeiramente a consulta destes. Neste capítulo também é apresentado um breve histórico do início deste ramo da ciência,

destacando-se a importância das relações interpessoais daqueles que hoje representam a *pedra angular* da Cristalografia.

No Capítulo 2, os métodos experimentais utilizados são descritos. As estruturas cristalográficas obtidas e as diversas etapas envolvidas nesta determinação (coleta e tratamento de dados, resolução e refinamento da estrutura, etc) são também descritas, acompanhadas de uma discussão sobre suas características estruturais.

As conclusões e perspectivas futuras estão no Capítulo 3.

1.2 Um Breve Histórico Sobre os Primeiros Anos da Cristalografia

O fato de os cristais terem estrutura periódica em três dimensões já era conjecturado por Kepler (1611) e Hooke (1665). Mas um divisor de águas ocorreu em 1912.[1]

Nesta época um grupo de cientistas residia em Munique. Em destaque havia o Professor Paul von Groth (chefe do Instituto para Mineralogia e Cristalografia, decano dos cristalógrafos da época), o Professor Wilhelm Konrad Röntgen (1845-1923; P.N.F.-1901, chefe do Instituto para Física Experimental e descobridor dos raios X) e o Professor Arnold Joahannes Wilhelm Sommerfeld (1868-1951; chefe do Instituto para Física Teórica). Além destes, haviam também alguns instrutores, assistentes e estudantes graduados. Entre estes incluíam-se Max Theodor Felix von Laue (1879-1960; P.N.F.-1914), Petrus Joseph Wilhelm Debye (1884-1966; P.N.Q.-1936, o qual era assistente de Sommerfeld), P.P.Koch e E.Wagner (os quais eram assistentes de Röntgen), Paul P.Ewald (1888-1985; que estava escrevendo sua tese de doutorado sobre difração e dispersão por uma rede de ressonadores arranjados como em

um cristal), Walter Friedrich (1883-1935) e Paul Knipping (1883-1935) (que estavam fazendo o seu trabalho experimental para o doutorado no laboratório de Röntgen).

Esses professores, seus assistentes e alunos costumavam tomar café no *Lutz Café* em Holfgarten perto da Odeonplatz e sem dúvida cada um destes cientistas teve suas idéias influenciadas pelas idéias e conhecimentos dos outros.

Em sua tese, Ewald atentou para as propriedades ópticas dos cristais e quando consultou Laue sobre alguns aspectos de sua tese, Laue veio-lhe com a pergunta “O que se poderia esperar se o comprimento de onda da luz fosse da mesma ordem que a separação entre os ressonadores?”, ou seja, este ficou muito estimulado a considerar a difração por uma grade tridimensional. Enquanto isso, Sommerfeld e Koch acreditavam que os raios X (descobertos por Röntgen em 1895) eram um tipo de radiação e suas discussões com Friedrich e Knipping os levaram a supor que os raios X tinham provavelmente comprimentos de onda da ordem de 10^{-9}m .

Com estas idéias permeando o ambiente, Laue pensou que seria interessante ver como os raios X interagiriam com o cristal. Friedrich e Knipping realizaram um experimento, em 1912, proposto por Laue[2] e obtiveram o resultado de que os raios X foram, de fato, difratados por cristais de CuS . Assim, de uma só vez, foi mostrado que cristais eram arranjos periódicos espaciais de matéria com períodos numa escala molecular, e que os raios X eram de fato uma forma de radiação.

Sir William Lawrence Bragg (1890-1970; P.N.F.-1915) no mesmo ano melhorou o experimento de Laue e com base nas idéias de William Barlow[3] sobre o provável empacotamento de átomos esféricos em cristais, pôde encontrar o motivo para as diferenças nas intensidades do espectro de radiação

do ZnS e deduziu uma equação simples que trata a difração como “reflexão” a partir de planos na rede cristalina.

O conceito de rede recíproca foi melhorado por Ewald em 1913 e o uso da série de Fourier para representar as densidades eletrônicas foi sugerido por Sir William Henry Bragg (1862-1942; P.N.F.-1915 e sucedeu Rutherford como *Cavendish Professor of Physics* em Cambridge) em 1915. Nascia assim a ciência da análise de estruturas cristalinas.

No período entre-guerras, diversas estruturas cristalinas simples foram completamente estabelecidas por difração de raios X. Mas, nos anos subsequentes, a cristalografia enriqueceu-se e aprofundou-se graças às contribuições de muitos outros. Por exemplo, as contribuições para o desenvolvimento dos métodos diretos começaram com o trabalho de Jerome Karle (1918-) & Herbert Hauptman (1917- ;P.N.Q.-1985) em 1950[4], David Sayre[5] (1924-) em 1952, e progrediram rapidamente com Frederik William Houlder Zachariasen (1906-1979) e seus trabalhos de 1952[6] e 1965[7], W.Cochran em 1952[8], M.M.Woofson em 1954[9] e E.W.Hughes em 1957[10]. Desta forma a cristalografia estabeleceu-se como um dos mais importantes e interdisciplinares ramos da ciência.

1.3 Espalhamento de Raio X Pela Matéria

1.3.1 Espalhamento Por Um Elétron Livre

Quando um elétron livre é banhado por um feixe de raios X, ele é forçado a oscilar pelo campo eletromagnético dos raios X que estão incidindo sobre ele. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo uma carga acelerada é, por si só, uma fonte da radiação eletromagnética. Um elétron nestas condições é dito ser um espalhador da radiação incidente. A teoria

de espalhamento clássica foi desenvolvida por *Sir* Joseph John Thomson[11] que mostrou que a intensidade espalhada I , a um ângulo 2θ do feixe de raios X não polarizado, é dado por

$$I_{ref} = \left[I_0 \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right) \right] \underbrace{\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right)}_p \quad (1.1)$$

p é chamado de fator de polarização devido à polarização parcial do feixe refletido. I_0 é a intensidade do feixe incidente, e a carga do elétron, m a massa do elétron, r a distância do elétron ao ponto de observação e c a velocidade da luz.

1.3.2 Espalhamento Por Uma Distribuição Arbitrária de Cargas

A amplitude da onda espalhada depende da densidade de elétrons em cada ponto da distribuição (Figura (1.1)).

Figura 1.1: Espalhamento devido a uma distribuição arbitrária de cargas.

Um elemento de volume dV em P contém $\rho(r) dV$ elétrons. A amplitude total da onda espalhada pode ser obtida através da soma das ondas emitidas

por cada elemento dV :

$$\int_V \rho(r) dV \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} r (\cos \psi - \cos \phi) \right] \quad (1.2)$$

Podemos definir vetorialmente esta expressão:

$$\int_V \rho(\vec{r}) dV \exp \left[2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{S}) \right] \quad (1.3)$$

onde $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, com módulo igual a $2\sin\theta/\lambda$, é o vetor de espalhamento; $\vec{s}$ e $\vec{s}_0$, ambos com módulo igual a $1/\lambda$, são vetores do feixe espalhado e incidente, respectivamente.

Assim, a Equação (1.3) é a função de espalhamento $G(\vec{S})$

$$G(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{S}) \right] dV \quad (1.4)$$

ou seja, $G(\vec{S})$ é a transformada de Fourier de $\rho(\vec{r})$.

A intensidade da onda espalhada I é uma grandeza física mensurável, mas também pode ser obtida da função de espalhamento

$$I \propto G(\vec{S}) G^*(\vec{S}) \quad (1.5)$$

onde $G^*(\vec{S})$ representa o complexo conjugado.

1.3.3 Espalhamento Por Um Átomo

Supondo-se agora, que a distribuição de cargas seja uma nuvem esférica de elétrons ligados a um núcleo central e que a energia de ligação destes elétrons seja baixa com relação à energia do feixe de raio X incidente (ou seja, uma distribuição atômica), a função de espalhamento $G(\vec{S})$ pode ser usada para descrever o espalhamento atômico. Desde que $\rho(\vec{r})$ seja agora a densidade eletrônica do átomo e $\vec{r}$ seja a distância do elemento de volume ao núcleo central do átomo.

$$f(\vec{S}) = G(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{S}) \right] dV \quad (1.6)$$

Nesta equação $f(\vec{S})$ é chamado de “fator de espalhamento atômico” e depende apenas de $S (= 2\sin\theta/\lambda)$ e para o caso especial em que a direção de espalhamento seja 0° teremos

$$f(0) = \int \rho(\vec{r}) dV = Z \quad (1.7)$$

Ou seja, $f(0)$ é a soma das ondas espalhadas por cada elétron para um determinado átomo. Em outras palavras, $f(0)$ é o próprio número atômico. Valores de f para diferentes $\sin\theta/\lambda$, para diferentes átomos podem ser encontrados na literatura[12].

1.3.4 Espalhamento Por Um Grupo de Átomos

Se tivermos um grupo de átomos ou uma molécula com N átomos, cada qual com seu fator de espalhamento $f_n(\vec{S})$, e associarmos a estes uma origem arbitrária, então a posição de um elemento de volume relativamente a esta origem é $\vec{r}_n + \vec{r}$, onde $\vec{r}_n$ é a posição do núcleo do n -ésimo átomo, com relação à origem e $\vec{r}$ é a distância do elemento de volume ao núcleo central do átomo.

Para o n -ésimo átomo temos então que a onda espalhada é

$$G_{atomo}(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i \left((\vec{r}_n + \vec{r}) \cdot \vec{S} \right) \right] dV \quad (1.8)$$

separando os termos exponenciais

$$\begin{aligned} &= \underbrace{\int \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i \left(\vec{r} \cdot \vec{S} \right) \right] dV}_{f_n(\vec{S})} \exp \left[2\pi i \left(\vec{r}_n \cdot \vec{S} \right) \right] \\ &= f_n(\vec{S}) \exp \left[2\pi i \left(\vec{r}_n \cdot \vec{S} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.9)$$

ou seja, surge uma nova fase devida à mudança de origem. $f_n(\vec{S})$ é chamado de *fator de espalhamento atômico* do n -ésimo átomo. Desta forma, para N átomos

$$G_{cela}(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{S}) \exp \left[2\pi i \left(\vec{r}_n \cdot \vec{S} \right) \right] \quad (1.10)$$

1.3.5 Difração Por Um Grupo de Átomos ou Moléculas Num Arranjo Regular Tridimensional

Se procurarmos a definição de difração encontraremos: “Quando a radiação passa por uma fenda, as ondas parecem ser refletidas e produzir franjas, uma sequência de claros e escuros num anteparo. Em cristalografia a radiação é raio X e as fendas são as nuvens eletrônicas dos átomos num cristal: estas nuvens eletrônicas dispersam, espalham o raio X. Devido ao fato do cristal conter um arranjo atômico regularmente repetido, os feixes difratados por uma cela unitária podem estar em fase com aqueles difratados por outras celas unitárias e podem se reforçar produzindo um forte feixe difratado.”

Se procurarmos a definição de cristal encontraremos:[13]

- “um sólido tendo um arranjo interno regularmente repetido de átomos.”

E sobre rede cristalina direta encontraremos:

- “quando um grupo de átomos que compõe o cristal, por conveniência, são substituídos ou representados por pontos; o conjunto destes pontos assim formados é dito ser a rede direta do cristal”.

Essa definição de rede direta (rd) pode ser escrita matematicamente usando-se a função delta de Dirac:

$$rd(\vec{r}) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp}) \quad (1.11)$$

onde $\vec{R}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$; m, n, p inteiros; $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ vetores de base.

Fazendo-se a convolução entre a função densidade eletrônica de uma única cela unitária com a rede direta obter-se-á a densidade eletrônica do cristal

$\rho_{crist}(\vec{r})$

$$\rho_{crist}(\vec{r}) = \rho_{cela}(\vec{r}) \otimes rd(\vec{r}) \quad (1.12) \quad \bullet$$

Como a onda espalhada por todo o cristal $G_{crist}(\vec{S})$ é a transformada de Fourier da densidade eletrônica do cristal, podemos agora escrevê-la como:

$$G_{crist}(\vec{S}) = T.F. [\rho_{cela}(\vec{r})] \mathbf{X} T.F. [rd(\vec{r})] \quad (1.13)$$

pois a transformada de Fourier da convolução entre duas funções é igual ao produto das transformadas de Fourier destas funções[14]. Mas a transformada de Fourier da rede direta é a rede recíproca

$$G_{crist}(\vec{S}) = T.F. [\rho_{cela}(\vec{r})] \mathbf{X} \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{S} - \vec{S}') \quad (1.14)$$

onde $\vec{S}'$ satisfaz as condições de Laue. Quais sejam:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{S}' &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{S}' &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{S}' &= l \end{aligned} \quad (1.15)$$

onde h, k, l são números inteiros. $\vec{S}'$ pode ainda ser escrito como

$$\vec{S}' = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (1.16)$$

Por outro lado,

$$T.F. [\rho_{cela}(\vec{r})] = G_{cela}(\vec{S}) \quad (1.17)$$

e pela Equação (1.10)

$$\begin{aligned} G_{crist}(\vec{S}) &= \sum_{n=1}^N f_n(\vec{S}) \exp \left[2\pi i (\vec{r}_n \cdot \vec{S}) \right] \mathbf{X} \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{S} - \vec{S}') \\ &= \sum f_n(|\vec{H}|) \exp \left[2\pi i (\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \right] \\ &= F(\vec{H}) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Aqui, $F(\vec{H})$ é o fator de estrutura, a transformada de Fourier do conteúdo da cela unitária, e $\vec{H} = (h, k, l)$.

1.4 Fator de Estrutura

O fator de estrutura é a soma das ondas espalhadas pela celas unitárias do cristal segundo a Equação (1.18)

$$F(\vec{H}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp \left[2\pi i (\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \right] \quad (1.19)$$

onde N é o número de átomos por cela unitária. Devido à função exponencial $F(\vec{H})$ poder ser separada em suas partes real e imaginária

$$F(\vec{H}) = A(\vec{H}) + iB(\vec{H}) \quad (1.20)$$

onde

$$A(\vec{H}) = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi (\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \quad (1.21)$$

e

$$B(\vec{H}) = \sum_{n=1}^N f_n \sin 2\pi (\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \quad (1.22)$$

$F(\vec{H})$ pode ainda ser escrito como

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp \left[i\varphi(\vec{H}) \right] \quad (1.23)$$

onde

$$\varphi(\vec{H}) = \arctan \left(\frac{B(\vec{H})}{A(\vec{H})} \right) \quad (1.24)$$

é chamado de fase do fator de estrutura $F(\vec{H})$. A Figura (1.2) ilustra esta questão.

Cabe lembrar que as intensidades medidas são proporcionais aos quadrados dos fatores de estrutura, que podem ser escritos como

$$|F(\vec{H})|^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 + 2 \sum_{j > k=1}^N f_j f_k \cos \left[2\pi i (\vec{r}_j \cdot \vec{H}) \right] \quad (1.25)$$

Figura 1.2: Fator de estrutura $F(\vec{H})$.

Levando em conta a agitação térmica dos átomos (que será discutido na Seção(1.6))

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp \left[2\pi i (\vec{r}_j \cdot \vec{H}) - 8\pi^2 U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (1.26)$$

f_j é o fator de espalhamento do j-ésimo átomo considerado em repouso.

1.5 Dispersão Anômala

O fator de espalhamento atômico não é mais válido para átomos cuja borda de absorção esteja próxima ao comprimento de onda do raio X incidente. O espalhamento que ocorre sob essa condição de ressonância é chamado de anômalo. Anômalo no sentido de que correções devem ser feitas aos fatores de espalhamento atômico normais. Essa correção é feita com a introdução de uma quantidade complexa

$$f_a(\vec{S}) = f(\vec{S}) + (\Delta f' + i f'') = f' + i f'' \quad (1.27)$$

$\Delta f'$ e f'' são as partes real e imaginária da correção, respectivamente. Os termos de correção são quase que independentes de $\sin \theta$. Para a maioria

das substâncias e os raios X provenientes de fontes convencionais, as correções são muito pequenas. Valores calculados para CuK_α e MoK_α podem ser encontrados na *International Tables for X-ray Crystallography*[15].

1.6 Vibração Térmica

Os átomos em um cristal estão em constante oscilação em torno das posições de energia mínima, com amplitude crescente com a temperatura.

Estas oscilações modificarão a função densidade eletrônica para cada átomo e conseqüentemente seu poder de espalhamento.

A escala de tempo em um experimento de difração típico é muito maior que os períodos de vibração térmica dos átomos e desta forma a descrição do movimento térmico de um átomo requer apenas o conhecimento da distribuição média temporal de sua posição com relação à posição de equilíbrio. Entretanto, os fatores de estrutura usados até agora foram considerados para átomos em repouso (exceto na Equação (1.26)). Desta forma, é necessário introduzir um fator de correção, T .

Seja r o deslocamento de um átomo em relação à sua posição de equilíbrio, sua energia potencial será proporcional a r^2 (numa aproximação de oscilador harmônico simples clássico). Da distribuição de Boltzmann para o caso isotrópico, onde o movimento térmico do átomo terá simetria esférica, pode-se mostrar que o fator de espalhamento deve ser multiplicado pelo fator

$$T = \exp \left(-8\pi^2 \langle r^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) = \exp \left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (1.28)$$

onde $B = 8\pi^2 U$ (em $\text{\AA}^2$) é o fator de temperatura atômico, $U = \langle r^2 \rangle$ e a exponencial é chamada de fator de *Debye-Waller*.

Em geral um átomo não está livre para vibrar igualmente em todas as

direções e o fator de Debey-Waller pode ser representado por

$$\exp(-2\pi^2 \bar{\mathbf{X}}^* U^* \mathbf{X}^*) \quad (1.29)$$

com $\bar{\mathbf{X}}^*$ sendo o transposto do vetor recíproco $\mathbf{X}^*$. U^* representa a matriz

$$U^* = \begin{pmatrix} \langle x^{*2} \rangle & \langle x^* y^* \rangle & \langle x^* z^* \rangle \\ \langle x^* y^* \rangle & \langle y^{*2} \rangle & \langle y^* z^* \rangle \\ \langle x^* z^* \rangle & \langle y^* z^* \rangle & \langle z^{*2} \rangle \end{pmatrix} = \langle \mathbf{X}^* \bar{\mathbf{X}}^* \rangle \quad (1.30)$$

T explicitamente fica

$$T = \exp \left[-2\pi^2 (U_{11}^* x^{*2} + U_{22}^* y^{*2} + U_{33}^* z^{*2} + 2U_{12}^* x^* y^* + 2U_{13}^* x^* z^* + 2U_{23}^* y^* z^*) \right] \quad (1.31)$$

representando um elipsóide de vibração no espaço recíproco definido pelo seis parâmetros U_{ij}^* (a serem determinados) que orientam o elipsóide de vibração com relação aos eixos cristalográficos e aos comprimentos dos três eixos do elipsóide.

Cada átomo de uma molécula e seu respectivo movimento térmico pode assim ser representado por um elipsóide, centrado na posição média do átomo.

Todos os desenhos moleculares desta dissertação estão com elipsóides representados com 50% de probabilidade e foram gerados pelo programa ORTEP32 for Windows[16].

1.7 Problema das Fases •

Com as equações deduzidas na Seção (1.3.5) pode-se calcular a onda espalhada pelo cristal $F(\vec{H})$, se conhecida a densidade eletrônica da cela unitária $\rho_{cela}(\vec{r})$. Porém, é justamente a densidade eletrônica que ainda não temos. Temos apenas $F(\vec{H})$ que é uma quantidade medida experimentalmente, o

que caracteriza o problema inverso: dado $F(\vec{H})$ encontrar $\rho_{cela}(\vec{r})$. A solução vem com a transformada inversa de Fourier de $F(\vec{H})$

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \int_v F(\vec{H}) \exp \left[-2\pi i (\vec{r} \cdot \vec{H}) \right] dv \quad (1.32)$$

onde v é o volume recíproco.

Como $F(\vec{H})$ é discreto nos pontos do retículo recíproco, podemos substituir a integral por um somatório

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}=-\infty}^{\infty} F(\vec{H}) \exp \left[-2\pi i (\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \right] \quad (1.33)$$

Por outro lado, $F(\vec{H})$ precisa ser conhecido completamente, ou seja, em módulo e fase, pois é uma quantidade vetorial (Equação (1.20)), para que $\rho_{cela}(\vec{r})$ seja calculada e uma imagem da estrutura cristalina, inferida. Mas por difração de raio X só se pode medir a intensidade do feixe difratado - proporcional ao $|F(\vec{H})|^2$ - perdendo-se toda a informação relacionada às fases $\phi(\vec{H})$.

Desta forma, o problema central na determinação de estruturas cristalinas é o cálculo das fases. Com esse intuito existem vários métodos para encontrar-se soluções aproximadas, entre eles pode-se citar:

- o Método de Patterson;
- os Métodos Diretos,

que são os métodos mais utilizados na resolução de pequenas moléculas. O Método de Patterson será descrito mesmo tendo-se usado apenas os Métodos Diretos neste trabalho.

1.8 Método de Patterson

A.L.Patterson, em 1934[17], sugeriu uma série de Fourier onde os coeficientes fossem os $|F|^2$

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)] \quad (1.34)$$

que na sua forma integral é definida como a auto-convolução da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$

$$P(\vec{u}) = \int_v \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{u}) d\vec{r} \quad (1.35)$$

aqui $\vec{u} = (u, v, w)$ e $\vec{r} = (x, y, z)$. $P(\vec{u})$ é a *Função de Patterson*.

O chamado *mapa de Patterson* terá máximos correspondentes à todos os vetores interatômicos possíveis, dentro da cela unitária: a altura de cada pico será proporcional ao produto dos números atômicos dos átomos conectados pelo vetor $\vec{u}$, multiplicado pela multiplicidade deste mesmo vetor. Ou seja, quanto maior as densidades eletrônicas dos átomos ligados por $\vec{u}$ maior será o pico no mapa.

Sua periodicidade será a mesma da densidade eletrônica e o tamanho da cela unitária será o mesmo. O número de picos em $P(\vec{u})$ será muito maior que em $\rho(\vec{r})$. Se a cela contiver N átomos eles darão origem à N^2 picos em $P(\vec{u})$. N destes picos sobrepor-se-ão na origem e os $N(N - 1)$ restantes serão distribuídos por toda a cela. A Figura (1.3) ilustra a questão.

Em (a), três átomos e quatro celas unitárias são representadas. Em (b), uma única cela é mostrada com um átomo colocado, um de cada vez, na origem. Ou seja, uma vista da estrutura a partir de cada um dos átomos (1,2,3). Em (c), o mapa vetorial é a soma de todos estes vetores e representa as posições dos centros dos picos individuais do mapa de Patterson. Os círculos grandes preenchidos são origens equivalentes.

Figura 1.3: Síntese de um Mapa de Patterson de uma estrutura conhecida.

O mapa de Patterson será sempre centrossimétrico, independentemente do grupo espacial da molécula apresentar ou não centro de simetria. Para quaisquer pares de átomos AB existirá sempre vetores $\vec{u}$ e $-\vec{u}$.

As operações de simetria de um determinado grupo espacial ainda estão presentes no mapa de Patterson na forma de concentrações de máximos vetoriais em linhas e planos específicos. Estas linhas ou planos chamam-se *Seções de Harker*[18] (Apêndice A).

Numa estrutura com N átomos dos quais N_p átomos pesados já foram determinados pelo método de Patterson, existem ainda N_l átomos leves a serem determinados.

Considerando-se isto, pode-se escrever o fator de estrutura como:

$$F(\vec{H}) = F_p(\vec{H}) + F_l(\vec{H}) \quad (1.36)$$

ou seja

$$F(\vec{H}) = \sum_{i=1}^{N_p} f_i \exp \left[2\pi i (\vec{r}_i \cdot \vec{H}) \right] + \sum_j^{N_l} f_j \exp \left[2\pi i (\vec{r}_j \cdot \vec{H}) \right] \quad (1.37)$$

Se $F_l(\vec{H})$ não é muito grande, então usa-se a fase de $F_p(\vec{H})$, $\phi_p(\vec{H}) = \exp \left[2\pi i (\vec{r}_p \cdot \vec{H}) \right]$, para o cálculo de $F(\vec{H})$, isto é, considera-se apenas os átomos pesados da estrutura, numa boa aproximação. A Figura (1.4) ilustra a questão.

Assim, podemos calcular o fator de estrutura da seguinte forma:

$$F(\vec{H}) = \left| F_{obs}(\vec{H}) \right| \exp \left[i\phi_p(\vec{H}) \right] \quad (1.38)$$

onde $F_{obs}(\vec{H})$ é o fator de estrutura observado.

A resolução entre dois picos de átomos leves proporcionada pela Equação (1.38) pode ser melhorada atribuindo-se pesos aos coeficientes $F_{obs}(\vec{H})$ [19].

Figura 1.4: O fator de estrutura $F(\vec{H})$ e suas componentes $F_l(\vec{H})$ e $F_p(\vec{H})$, devido à átomos leves e pesados.

Este peso é definido por

$$W(\vec{H}) = \frac{I_1(x)}{I_2(x)} \quad (1.39)$$

onde

$$x = \frac{2 |F_{obs}(\vec{H})| |F_p(\vec{H})|}{\sum_{j=1}^{N_l} f_j^2(\vec{H})} \quad (1.40)$$

e $I_n(x)$ é a *função modificada de Bessel de Primeira Classe de ordem n* [20][21]. Assim substituindo (1.39) e (1.40) em (1.33) encontramos

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}=-\infty}^{\infty} W(\vec{H}) |F_{obs}(\vec{H})| \exp[i\phi_p(\vec{H})] \exp[-2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \quad (1.41)$$

Esta “nova” equação proporciona novos picos que podem ser atribuídos aos átomos leves e suas fases levadas em conta juntamente com $\phi_p(\vec{H})$, em um novo cálculo de $\rho(\vec{r})$. E assim sucessivamente, com $\rho(\vec{r})$ mais preciso a cada iteração, até se completar a estrutura. Esta é a chamada *Síntese de Fourier*.

Entretanto, a presença de átomos pesados, muitas vezes, faz com que o mapa de Fourier apresente flutuações de fundo que são comparáveis à altura dos picos dos átomos leves. Ou seja, a presença de átomos pesados dificulta a identificação dos átomos leves. O que fazer?

É possível subtrair da densidade observada $\rho_{obs}(\vec{r})$ as densidades calculadas $\rho_{calc}(\vec{r})$. Assim, usando-se a equação anterior

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}=-\infty}^{\infty} W(\vec{H}) (|F_{obs}| - |F_{calc}|) \exp \left[i\phi_p(\vec{H}) \right] \exp \left[-2\pi i (\vec{r}_n \cdot \vec{S}) \right] \quad (1.42)$$

Esta é a *Síntese de Fourier Diferença*.

• 1.9 Métodos Diretos

Os *Métodos Diretos*[22] tentam obter as fases do fator de estrutura diretamente das amplitudes observadas através de relações matemáticas. São feitas duas considerações iniciais sobre a função densidade eletrônica:

- ela deve ser positiva em todo o espaço; $\rho(\vec{r}) \geq 0$ (positividade);
- ela deve representar átomos discretos (atomicidade).

Historicamente, as primeiras relações matemáticas capazes de fornecer alguma informação sobre as fases foram obtidas por Harker e Kasper[23] na forma de desigualdades (Apêndice B). Em 1950, Hauptman e Karle[24] generalizaram a desigualdade de Harker e Kasper expressando-a na forma de

um determinante

$$\begin{vmatrix} U(0) & U(-\vec{H}_1) & U(-\vec{H}_2) & \cdots & U(-\vec{H}_n) \\ U(\vec{H}_1) & U(0) & U(\vec{H}_1 - \vec{H}_2) & \cdots & U(\vec{H}_1 - \vec{H}_n) \\ U(\vec{H}_2) & U(\vec{H}_2 - \vec{H}_1) & U(0) & \cdots & U(\vec{H}_2 - \vec{H}_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ U(\vec{H}_n) & U(\vec{H}_n - \vec{H}_1) & U(\vec{H}_n - \vec{H}_2) & \cdots & U(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (1.43)$$

Casos particulares podem ser obtidos, como por exemplo, o determinante de ordem três (com $U(\vec{0}) = 1$):

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-\vec{H}) & U(-2\vec{H}) \\ U(\vec{H}) & 1 & U(-\vec{H}) \\ U(2\vec{H}) & U(\vec{H}) & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (1.44)$$

que quando expandido dará justamente a Equação (B.10) do Apêndice B.

Um outro determinante possível é

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-\vec{H}_1) & U(-\vec{H}_2) \\ U(\vec{H}_1) & 1 & U(\vec{H}_1 - \vec{H}_2) \\ U(\vec{H}_2) & U(-\vec{H}_1 + \vec{H}_2) & 1 \end{vmatrix} \geq 0$$

1.9.1 Invariantes e Semi-Invariantes Estruturais

As amplitudes são independentes do sistema de referência escolhido, enquanto que em geral as fases dependem deste. A partir das amplitudes observadas pode-se apenas obter informações sobre fases simples ou combinações lineares de fases que são independentes da escolha de origem. Como seus valores dependem apenas da estrutura, são chamados de *Invariantes Estruturais* [25],[26].

O invariante estrutural mais geral é representado pelo produto

$$\prod_{j=1}^m F_{H_j} = |F_{H_1} F_{H_2} \cdots F_{H_m}| \exp [i (\varphi_{H_1} + \varphi_{H_2} + \cdots + \varphi_{H_m})] \quad (1.45)$$

com

$$\sum_{i=1}^m H_i = 0 \quad (1.46)$$

Este valor não muda quando a origem é deslocada por um vetor $\vec{r}_0$ qualquer. O fator de estrutura com índice $\vec{H}$, com referência à nova origem, será:

$$\begin{aligned} F'_H &= \sum_{j=1}^N f_j \exp \left\{ 2\pi i \left[\vec{H} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_0) \right] \right\} \\ &= \sum_{j=1}^N f_j \exp \left\{ \left[2\pi i \left(\vec{H} \cdot \vec{r}_j \right) \right] - \left[2\pi i \left(\vec{H} \cdot \vec{r}_0 \right) \right] \right\} \\ &= F_H \exp \left\{ -2\pi i \left(\vec{H} \cdot \vec{r}_0 \right) \right\} \\ &= |F_H| \exp \left\{ i \left(\varphi_H - 2\pi \left(\vec{H} \cdot \vec{r}_0 \right) \right) \right\} \end{aligned} \quad (1.47)$$

o módulo permanece inalterado enquanto que a fase muda de $\Delta\varphi = 2\pi \left(\vec{H} \cdot \vec{r}_0 \right)$.

A variação de fase de $\prod_{j=1}^m F_{H_j}$, devida à mesma mudança de origem, será

$$\Delta\varphi = 2\pi \vec{r} \cdot \sum_{i=1}^m H_i = 0 \quad (1.48)$$

Alguns invariantes estruturais que podem ser citados são:

1. $F_{000} = \sum_{j=1}^m Z_j$, dando o número de elétrons na cela unitária, sua fase é sempre zero.
2. $F_H F_{-H} = |F_H|^2$, que não contém nenhuma informação de fase.
3. $F_{-H} F_K F_{H-K}$, com fase $\varphi_{-H} + \varphi_K + \varphi_{H-K}$, chamado de tripleto invariante e será calculado mais adiante.

Quando as fases ou combinações de fases são invariantes com a mudança de origem, mas com as posições desta origem restritas à pontos da cela unitária que possuam a mesma simetria, são chamadas de *Semi-Invariantes Estruturais*.

Por exemplo, num dado grupo espacial possuindo o operador $\mathbf{C} \equiv (\mathbf{R}, \mathbf{T})$ (roto-translação: $X'_j = \mathbf{R}X_j + \mathbf{T}$), a fase $\varphi_{\vec{h}}$ é um semi-invariante estrutural se for possível encontrar uma reflexão $\vec{H}$ tal que

$$\psi = \varphi_{\vec{h}} - \varphi_{\vec{H}} + \varphi_{\vec{H}R} \quad (1.49)$$

seja um invariante estrutural, isto é, $\vec{h} - \vec{H} + \vec{H}R = 0$. A Equação (1.49) pode ser escrita como[14]

$$\psi = \varphi_{\vec{h}} - 2\pi \vec{H} \cdot \mathbf{T} \quad (1.50)$$

ψ é independente de qualquer escolha de origem, ao passo que $\varphi_{\vec{h}}$ e $\mathbf{T}$ são dependentes. A dependência é tal que a Equação (1.50) valha e o valor de $\varphi_{\vec{h}}$ não mudará se a origem se deslocar para os pontos que mantenham os vetores $\mathbf{T}$ inalterados (onde a simetria pontual é idêntica).

Por exemplo, no grupo espacial $P\bar{1}$, $\varphi_{2\vec{H}}$ é um semi-invariante estrutural pois

$$\psi = \varphi_{2\vec{H}} - \varphi_{\vec{H}} - \varphi_{\vec{H}}$$

é um invariante estrutural. A origem é convenientemente escolhida sobre centros de inversão e assim $\mathbf{T} = (0, 0, 0)$. As origens permitidas estão sobre os oito centros de inversão presentes na cela; qualquer um destes centros de inversão quando escolhidos como origem, dará sempre $\mathbf{T} = (0, 0, 0)$.

Um outro exemplo, no grupo $P2_1$, a fase $\varphi_{2h,0,2l}$, é um semi-invariante estrutural, pois

$$\psi = \varphi_{2h,0,2l} - \varphi_{h,k,l} + \varphi_{\bar{h},k,\bar{l}}$$

é um invariante estrutural para qualquer valor de k . Quando a origem é escolhida sobre um eixo de roto-translação de ordem dois, então $\psi = \varphi_{2h,0,2l-\pi k}$. As origens permitidas estão localizadas em qualquer um dos quatro eixos de roto-translação presentes na cela unitária (Figura (1.5)).

Figura 1.5: Simetria do grupo $P2_1$.

A identificação de quais fases ou combinações de fases pode ser encontrada em diversas tabelas, onde os grupos espaciais são classificados de forma que aqueles que pertençam à mesma classe tenham as mesmas origens permitidas[27]. Pode-se usar a propriedade de positividade da função densidade eletrônica para se obter uma indicação dos valores de tripleto invariantes.

Desenvolvendo-se o produto $F_{-\vec{H}}F_{\vec{K}}F_{\vec{H}-\vec{K}}$ tem-se

$$\begin{aligned}
 F_{-\vec{H}}F_{\vec{K}}F_{\vec{H}-\vec{K}} &= \sum_{j_1} f_{j_1} \exp \left\{ -2\pi i \left(\vec{H} \cdot \vec{r}_{j_1} \right) \right\} \sum_{j_2} f_{j_2} \exp \left\{ 2\pi i \left(\vec{K} \cdot \vec{r}_{j_2} \right) \right\} \\
 &\quad \times \sum_{j_3} f_{j_3} \exp \left\{ 2\pi i \left[\left(\vec{H} - \vec{K} \right) \cdot \vec{r}_{j_3} \right] \right\} \\
 &= \sum_{j_1 j_2 j_3} f_{j_1} f_{j_2} f_{j_3} \exp \left\{ 2\pi i \left[\left(\vec{H} (\vec{r}_j - \vec{r}_0) - \vec{K} \right) \cdot \vec{r}_{j_3} \right] \right\} \quad (1.51)
 \end{aligned}$$

Para simplificar assumiremos que $\vec{H}$, $\vec{K}$ e $\vec{H} - \vec{K}$ possuem valores de $\sin\theta/\lambda$ similares, muito próximos entre si de modo que a variação dos fatores de espalhamento atômico com relação aos índices possa ser ignorada. Podemos separar a Equação (1.51) em termos

$$1. \ j_1 = j_2 = j_3 = j \implies$$

$$\sum_j f_j^3$$

$$2. j_1 = j_2 \neq j_3 \implies$$

$$\sum_{j_1 j_3} f_{j_1}^2 f_{j_3} \exp \left\{ 2\pi i \left[\left(\vec{H} - \vec{K} \right) \cdot \left(\vec{r}_{j_3} - \vec{r}_{j_1} \right) \right] \right\}$$

que é proporcional a $\left| F \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right|^2 - \sum_j f_j^2$, pela equação (1.25).

$$3. j_1 = j_3 \neq j_2 \implies$$

$$\sum_{j_2 j_3} f_{j_3}^2 f_{j_2} \exp \left\{ 2\pi i \left[\vec{K} \cdot \left(\vec{r}_{j_2} - \vec{r}_{j_3} \right) \right] \right\}$$

proporcional a $\left| F \left(\vec{K} \right) \right|^2 - \sum_j f_j^2$.

$$4. j_2 = j_3 \neq j_1 \implies$$

$$\sum_{j_1 j_2} f_{j_2}^2 f_{j_1} \exp \left\{ 2\pi i \left[\vec{H} \cdot \left(\vec{r}_{j_2} - \vec{r}_{j_1} \right) \right] \right\}$$

proporcional a $\left| F \left(\vec{H} \right) \right|^2 - \sum_j f_j^2$.

$$5. j_1 \neq j_2 \neq j_3 \implies$$

$$\sum_{j_1 j_2 j_3} f_{j_1} f_{j_2} f_{j_3} \exp \left\{ 2\pi i \left[\vec{H} \left(\vec{r}_{j_3} - \vec{r}_{j_1} \right) + \vec{H} \left(\vec{r}_{j_2} - \vec{r}_{j_3} \right) \right] \right\} = R$$

Como a densidade eletrônica é positiva, os fatores de espalhamento atômico serão positivos e a soma em 1) será positiva. Os termos 2), 3) e 4) são proporcionais a $\left| F \left(\vec{H} \right) \right|^2 - \langle |F|^2 \rangle$ (pode-se mostrar que $\sum_j f_j^2 = \langle |F|^2 \rangle$ [28]) respectivamente, e para grandes valores de $|F|$ eles serão grandes e positivos. O termo 5) é uma soma de quantidades negativas e positivas e na média será pequeno. Assim, para grandes valores das amplitudes

$$F_{-\vec{H}} F_{\vec{K}} F_{\vec{H}-\vec{K}} = \sum_j f_j^3 + K \left\{ \begin{array}{c} \left| F \left(\vec{H} \right) \right|^2 + \left| F \left(\vec{K} \right) \right|^2 + \left| F \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right|^2 \\ -3 \langle |F|^2 \rangle + R \end{array} \right\} \quad (1.52)$$

No caso de uma estrutura centrossimétrica esta relação implica que, quando $|F(\vec{H})|$, $|F(\vec{K})|$, $|F(\vec{H} - \vec{K})|$ são grandes, então o produto dos sinais destes fatores de estrutura será positivo, $S(\vec{H})S(\vec{K})S(\vec{H} - \vec{K}) = +$. Esta é a chamada *relação de sinais*. Isto é resultado também da equação de Sayre, cujo trabalho[5] mostrou que para uma estrutura constituída de átomos iguais e bem resolvidos, os fatores de estrutura são inter-relacionados por equações exatas, da forma

$$F(\vec{H}) = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_k F(\vec{K}) F(\vec{H} - \vec{K})$$

onde f é o fator de espalhamento atômico comum a todos os átomos, g é o fator de espalhamento atômico comum ao quadrado. Desta equação obtém-se a *relação de Sayre*

$$S(\vec{H})S(\vec{K})S(\vec{H} - \vec{K}) \cong 1 \quad (1.53)$$

onde o sinal $\cong$ significa "provavelmente igual a". Cochran[8] usou o resultado de Sayre para uma abordagem mais intuitiva e Zachariasen[6] usou símbolos (letras) para representar os sinais desconhecidos e aplicando as relações de desigualdade aos dados do ácido metabórico pôde representar quarenta sinais em termos de cinco letras.

Num trabalho de 1953, Hauptman & Karle[25] introduziram o fator de estrutura normalizado E

$$E(\vec{H}) = \frac{U^2(\vec{H})}{\langle U^2(\vec{H}) \rangle} \quad (1.54)$$

ou

$$|E(\vec{H})|^2 = \frac{|F(\vec{H})|^2}{\varepsilon \sum_j^N f_j^2} \quad (1.55)$$

pois $\langle U^2 \rangle = \sum_j^N f_j^2$, ε é um inteiro geralmente igual a 1 mas pode assumir outros valores para conjuntos especiais de reflexões em certos grupos espaciais.

Por exemplo, no grupo espacial $P2_1/c$, $\varepsilon = 2$ para as reflexões $h0l$ e $0k0$ e 1 para todas as outras.

Pode-se notar pela Figura (1.6) que $\langle |F(\vec{H})|^2 \rangle$ é uma função de $(\sin\theta/\lambda)$ enquanto que $\langle |E(\vec{H})|^2 \rangle$ não o é ($\langle |E(\vec{H})|^2 \rangle = 1$).

Figura 1.6: A relação do fator de estrutura normalizado e do fator de estrutura com $\sin\theta/\lambda$.

Suas principais conclusões foram que o sinal de $E(\vec{H})$ era dado por $\sum_1 + \sum_2 + \sum_3 + \sum_4$, onde

$$\sum_1 = \left(\frac{\sigma_3}{4\sigma_2^{\frac{3}{2}}} \right) \sum_{\vec{H}_\mu = \vec{H}} \left[E(\vec{H}_\mu)^2 - 1 \right] \quad (1.56)$$

$$\sum_2 = \left(\frac{\sigma_3}{2\sigma_2^{\frac{3}{2}}} \right) \sum_{\vec{H}_v + \vec{H}_\mu = \vec{H}} E(\vec{H}_v) E(\vec{H}_\mu) \quad (1.57)$$

$$\sum_3 = \left(\frac{\sigma_4}{4\sigma_2^2} \right) \sum_{\vec{H}_\mu + 2\vec{H}_v = \vec{H}} E(\vec{H}_\mu) \left[E(\vec{H}_v)^2 - 1 \right] \quad (1.58)$$

$$\sum_4 = \left(\frac{\sigma_5}{8\sigma_2^{\frac{5}{2}}} \right) \sum_{2\vec{H}_\mu + 2\vec{H}_v = \vec{H}} \left[E(\vec{H}_\mu)^2 - 1 \right] \left[E(\vec{H}_v)^2 - 1 \right] \quad (1.59)$$

e $\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j$, onde Z_j é o número atômico do j -ésimo átomo.

1.9.2 Métodos Probabilísticos

A primeira fórmula de probabilidade para um produto triplo de sinais (Equação (1.53)), que era válido dentro dos limites impostos pelo teorema do limite central foi encontrado por Woolfson[9] para uma estrutura de átomos iguais. E uma fórmula válida para átomos diferentes e estrutura centrossimétrica foi encontrada por Cochran & Woolfson[29]:

$$P_+ \left(\vec{H}, \vec{K} \right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\sigma_3 \sigma_2^{-\frac{3}{2}} \left| E \left(\vec{H} \right) E \left(\vec{K} \right) E \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right| \right] \quad (1.60)$$

E para o caso não centrossimétrico por Cochran[30]:

$$P \left[\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right) \right] = \left(\frac{1}{L} \right) \exp \left\{ G \left(\vec{H}, \vec{K} \right) \cos \left[\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right) \right] \right\} \quad (1.61)$$

onde:

- para átomos iguais

$$G \left(\vec{H}, \vec{K} \right) = \left(\frac{2}{\sqrt{N}} \right) \left| E \left(\vec{H} \right) E \left(\vec{K} \right) E \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right| \quad (1.62)$$

- para átomos diferentes

$$G \left(\vec{H}, \vec{K} \right) = \left(\frac{2\sigma_3}{\sigma_2^{\frac{3}{2}}} \right) \left| E \left(\vec{H} \right) E \left(\vec{K} \right) E \left(\vec{H} - \vec{K} \right) \right| \quad (1.63)$$

$\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right) = \varphi \left(\vec{H} \right) - \varphi \left(\vec{K} \right) - \varphi \left(\vec{H} - \vec{K} \right)$; $L = 2\pi I_0 \left(G \left(\vec{H}, \vec{K} \right) \right)$ e I_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero.

$P_+ \left(\vec{H}, \vec{K} \right)$ é a probabilidade de o produto triplo $E \left(\vec{H} \right) E \left(\vec{K} \right) E \left(\vec{H} - \vec{K} \right)$ ser positivo e $P \left[\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right) \right] d\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right)$ é a probabilidade de que o valor de $\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right)$ esteja entre ϕ e $\phi + d\phi$. A Figura (1.7) ilustra a distribuição de probabilidade para diferentes valores do parâmetro $G \left(\vec{H}, \vec{K} \right)$. Como pode-se ver, todas as curvas tem um máximo em $\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right) = 0$, ou seja,

$$\varphi \left(\vec{H} \right) = \varphi \left(\vec{K} \right) + \varphi \left(\vec{H} - \vec{K} \right). \quad (1.64)$$

Figura 1.7: Curvas para a distribuição de probabilidade $P \left[\phi \left(\vec{H}, \vec{K} \right) \right]$ para diferentes valores parâmetro $G \left(\vec{H}, \vec{K} \right)$.

Se uma dada reflexão $\vec{H}$ tiver indicações dos sinais de $E \left(\vec{K}_j \right) E \left(\vec{H} - \vec{K}_j \right)$, para $j = 1, 2, \dots, r$ (r é o número de reflexões), é equivalente dizer que existem várias relações para o mesmo $S \left(\vec{H} \right)$

$$S \left(\vec{H} \right) \cong S \left(\vec{K}_j \right) S \left(\vec{H} - \vec{K}_j \right) \quad (1.65)$$

assim, combinando estas indicações para o caso centrossimétrico, obtém-se

$$P_+ \left(\vec{H}, \vec{K} \right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\sigma_3 \sigma_2^{-\frac{3}{2}} \left| E \left(\vec{H} \right) \right| \sum_j^r E \left(\vec{K}_j \right) E \left(\vec{H} - \vec{K}_j \right) \right] \quad (1.66)$$

A Figura (1.8) mostra a forma da Equação (1.66). Quando muitos termos, todos com o mesmo sinal, contribuem à soma, o valor do argumento da tanh torna-se grande e P_+ se aproxima dos valores 0 e 1.

Figura 1.8: Forma da curva de $P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh x$.

No caso não centrossimétrico, se uma dada fase $\varphi(\vec{H})$ tiver indicação de r fases $\varphi(\vec{H} - \vec{K}_j)$ e $\varphi(\vec{K}_j)$, $j = 1, 2, \dots, r$, pode-se obter uma distribuição da probabilidade para $\varphi(\vec{H})$

$$\begin{aligned} P[\varphi(\vec{H})] &= \prod_{j=1}^r P_j(\varphi(\vec{H})) \\ &= A \exp \left[\alpha(\vec{H}) \cos(\alpha(\vec{H}) + \beta(\vec{H})) \right] \end{aligned} \quad (1.67)$$

onde

$$\alpha(\vec{H}) = \left[\left(\sum_{j=1}^r G_j \cos \omega_j \right)^2 + \left(\sum_{j=1}^r G_j \sin \omega_j \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.68)$$

e

$$\tan \beta(\vec{H}) = \frac{\left(\sum_{j=1}^r G_j \sin \omega_j \right)}{\left(\sum_{j=1}^r G_j \cos \omega_j \right)} \quad (1.69)$$

com $G_j = G(\vec{H}, \vec{K}_j)$ e $\omega_j = \varphi(\vec{K}_j) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}_j)$ e A uma constante de normalização. A Equação (1.69) fornece o valor mais provável de $\varphi(\vec{H})$ e é conhecida como *fórmula da tangente*[31].

Em 1966, Karle e Karle[32], calcularam a variância de $\varphi(\vec{H})$ como função de $\alpha(\vec{H})$

$$V = \frac{\pi^2}{3} + \left[I_0(\alpha(\vec{H})) \right]^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha(\vec{H}))}{n^2} - 4 \left[I_0(\alpha(\vec{H})) \right]^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha(\vec{H}))}{(2n+1)^2} \quad (1.70)$$

Figura 1.9: Curva do desvio padrão da fase $\varphi(\vec{H})$.

Da Figura (1.9) pode-se notar que para valores grandes de $\alpha(\vec{H})$ (e de $E(\vec{H})$) a variância é pequena para a fase $\varphi(\vec{H})$, o que permite uma maior confiabilidade nas fase determinadas.

1.9.3 Procedimentos para a Determinação de Fases

Figuras de Mérito

O processo de determinação de fases normalmente leva a mais de uma solução. Para se estimar qual conjunto de fases é mais apropriado para se chegar à estrutura correta, pode-se calcular as *Figuras de Mérito* (FOM), funções que permitem, *a priori*, uma estimativa da "veracidade" de cada conjunto de fases. Existem várias funções propostas[33], descreveremos uma delas.

As fases para estruturas ou projeções centrossimétricas são calculadas pela expressão:

$$\phi = fase\ de\ \left[\sum (E_1 E_2) - w_q t \sum E_3 E_4 E_5 \right] \quad (1.71)$$

A primeira soma é sobre as relações de tripletos, a segunda é sobre 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 (que estatisticamente deve ser igual a um) é um conjunto de constantes que o programa atribui estar no intervalo $[1, 4]$ dependendo do número de quartetos negativos usados.

Para fases não centrossimétricas, a fórmula da tangente é usada até que $\alpha(\vec{H})$ (definida pela Equação (1.68)) seja maior que seu valor estimado

$$\langle \alpha_{\vec{H}} \rangle = \sum_{j=1}^r G_j D_1(G_j) \quad (1.72)$$

onde $D_1(G_j) = \frac{I_1(G_j)}{I_0(G_j)}$ e $I_1(x)$ e $I_0(x)$ são funções de Bessel modificadas de ordem zero e um, respectivamente.

Este fato é um indicativo de que as relações de fases são superconsistentes, e o ângulo de fase obtido pela fórmula da tangente é acrescido ou decrescido por $\cos^{-1} \left(\frac{\alpha_{\vec{H}}}{\langle \alpha_{\vec{H}} \rangle} \right)$, com o sinal da correção sendo escolhido para concordar da melhor forma possível com os quartetos negativos.

Esse procedimento minimiza simultaneamente as funções R_α e $NQUAL$ definidas a seguir:

$$R_\alpha = \frac{\sum_{\vec{H}} w (\alpha_{\vec{H}} - \langle \alpha_{\vec{H}} \rangle)^2}{\sum_{\vec{H}} w \langle \alpha_{\vec{H}} \rangle^2} \quad (1.73)$$

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum (E_1 E_2) \sum (E_3 E_4 E_5)]}{\sum [|\sum (E_1 E_2)| |\sum (E_3 E_4 E_5)|]} \quad (1.74)$$

Em (1.74) a soma externa é feita sobre todas as reflexões refinadas e a interna sobre as relações de tripletos e quartetos negativos para uma dada reflexão. $NQUAL$ deve ser mínimo para o conjunto correto de fases.

Em (1.73) w é um peso para evitar o domínio dos α 's maiores e é igual a $\langle \alpha_{\vec{H}} \rangle^{-5}$. A Equação (1.73) deve ser mínima para o conjunto correto de fases.

Pode-se definir a *Figura de Mérito Combinada* (CFOM), cuja capacidade de discriminar o conjunto correto de fases será, em geral, maior do que as funções individuais. Pode-se usar

$$CFOM = R_\alpha + [0 \text{ ou } (NQUAL - w_n), \text{ o que for maior}]^2 \quad (1.75)$$

dentre as várias combinações possíveis[33] entre as FOM. w_n é uma constante dependente da estrutura que deve ser 0,1 mais negativo do que o valor antecipado de $NQUAL$. A Equação (1.75) deve ser mínima para a melhor solução e somente esta solução é conservada para um mapa de $E(\vec{H})$.

Mapas de Densidade Eletrônica (E-maps)

No cálculo dos mapas de densidade eletrônica usa-se como coeficiente da série de Fourier o fator de estrutura normalizado E , comentado na Seção (1.9.1), Equações (1.54) e (1.55).

É realizada uma busca automática de picos que são colocados em uma lista decrescente de "altura". Esta lista pode ser analisada em termos das distâncias e ângulos entre os picos. Picos relacionados por uma estereoquímica

plausível podem ser relacionados e identificados como sendo um possível fragmento molecular.

Em alguns casos, boa parte da molécula pode ser visualizada, mas o mais comum é se achar alguns picos e então usar uma síntese de Fourier (Seção (1.8), Equação (1.41)).

Método de Multisolução

Em geral, os programas para a resolução de estruturas cristalinas pelos métodos diretos, mesmo que usando diferentes estratégias, usam a seguinte sequência:

1. cálculo dos valores dos $|E|$'s a partir do $|F_o|$. Escolhe-se os maiores $|E|$'s para determinar-se o grupo inicial de fases;
2. relações entre as fases iniciais, usando-se as equações $\sum_1$ e $\sum_2$;
3. escolha de um conjunto de fases, fixação da origem e do enantiomorfo;
4. geração de mapas de $E(\vec{H})$ fazendo uma síntese de Fourier.

Na determinação de novas fases, há dois métodos mais utilizados: o da adição simbólica[32],[14],[22] e o da multisolução [34].

A adição simbólica usa a relação entre as fases para calcular um conjunto de fases, definindo assim a origem, supondo que suas fases são conhecidas. Porém, se estas não forem suficientemente fortes para a determinação de outras fases, pode-se usar outras reflexões cujas fases são representadas por símbolos, deste modo novas fases são geradas em função destes símbolos[34].

No método da multisolução são atribuídos valores numéricos, desde o início, às fases. O uso da fórmula da tangente permite a combinação destas indicações de fases. Pode-se tentar vários valores (já que não é conhecido o

valor real das fases), com cada valor gerando um conjunto diferente de fases que serão selecionados através das figuras de mérito.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 Teoria da Parte Experimental

2.1.1 Lei Bragg

O espalhamento de raios X por um cristal em termos dos seus planos de reflexão foi analisado por W.L.Bragg em 1912.

As ondas refletidas irão interferir destrutivamente a menos que a equação abaixo seja satisfeita

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Ou seja, ocorrerá interferência construtiva toda vez que a diferença de caminho ótico entre os feixes espalhados por dois planos adjacentes for equivalente a um número inteiro de comprimentos de onda. A Figura (2.1) ilustra a questão.

A Equação (2.1) é conhecida como *Lei de Bragg*, o ângulo θ é o *ângulo de Bragg*, d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente. Pode-se definir o vetor recíproco também como

$$\vec{S}' = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

Figura 2.1: Geometria relacionada à Lei de Bragg.

que por outro lado também é

$$\vec{S'} = \frac{1}{D_H} \quad (2.3)$$

,ou seja, $\vec{S'}$ é inversamente proporcional à distância no espaço direto e define a posição no espaço recíproco.

Ewald propôs uma construção geométrica que permite uma visualização do espaço recíproco. Esta construção (Figura (2.2)) consiste em se desenhar uma esfera de raio $1/\lambda$, de modo que o feixe incidente passe ao longo do diâmetro IO . A origem do espaço recíproco é O . Quando o vetor $\vec{S'}$, que representa um ponto do retículo definido pela Equação (2.3), está sobre a superfície da esfera, os planos correspondentes da rede direta serão paralelos a IP e farão um ângulo θ com o feixe incidente. O cristal encontra-se em A . Da Figura (2.2)

$$OP = \vec{S'} = IO \sin\theta = 2 \sin\theta/\lambda \quad (2.4)$$

Se $\vec{S'} > 2/\lambda$, não é mais possível detectar uma reflexão $\vec{H}$. Isso define a esfera limite, com centro em O e raio $2/\lambda$, onde apenas pontos da rede dentro da esfera limite difratarão.

Figura 2.2: Esfera de Ewald.

2.1.2 O CAD-4

Foi utilizado para a coleta de dados um difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius instalado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Cristalografia e Informática do Instituto de Física desta universidade.

Neste difratômetro, o feixe de raios X e o detetor de radiação espalhada estão no plano horizontal. O cristal deve ser montado numa fibra ou num capilar de vidro, que é colocado sobre uma cabeça goniométrica, o que permite alinhá-lo colocando-o no plano de reflexão (Figura (2.3)).

A esfera de reflexão pode ser entendida como que passando pelo cristal e sua interseção com o plano horizontal forma um círculo. No momento em que o vetor recíproco $\vec{S}$ coincidir com a esfera de reflexão ter-se-á uma reflexão de Bragg cuja intensidade correspondente poderá ser medida.

A cabeça goniométrica está sobre o eixo ϕ apoiada no bloco K. Este bloco, que está apoiado no bloco W, pode girar em torno de um eixo κ . O bloco W, que está suportado pela base do difratômetro, pode girar em torno do

Figura 2.3: Plano de reflexão do difratômetro CAD-4.

eixo ω coincidindo com o eixo 2θ de giro do detector.

O vetor recíproco $\vec{S}'$ pode ser descrito pelos ângulos ϕ , κ , ω , 2θ ou em termos de um sistema de coordenadas cartesianas XYZ com origem no centro do goniômetro. O eixo X está na direção da fonte de raio X, o eixo Z está na direção do eixo ω , o eixo Y deve completar o sistema ortogonal (Figura (2.4)).

Figura 2.4: Esquema do difratômetro CAD-4.

2.1.3 Obtenção da Cella Unitária

Como já foi dito, o cristal deve ser montado (colado numa fibra e colocado na cabeça goniométrica) e centralizado. Nenhuma de suas dimensões deve ultrapassar o diâmetro uniforme do feixe incidente, 0,3 mm.

Para encontrar-se a orientação absoluta do sistema cristalino recíproco $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ em relação ao sistema XYZ faz-se necessário medir algumas posições angulares de reflexões ($n \leq 25$). Para tanto, pode-se fazer uma procura automática ou manual de reflexões numa certa região do espaço definida pelo operador, através de rotações em intervalos fixos até que sejam encontradas reflexões.

Estas reflexões coletadas possibilitam a construção de um conjunto de vetores $\{\vec{V}\}$ em coordenadas cartesianas. A este conjunto pertencem os vetores recíprocos $\vec{S}_i'$ de cada reflexão e os vetores soma e diferença $\vec{S}_{i\pm j}'$. Deste conjunto, escolhe-se três vetores $\vec{S}_1'$, $\vec{S}_2'$ e $\vec{S}_3'$ tais que

- $\vec{S}_1'$ seja o menor vetor de $\{\vec{V}\}$;
- $\vec{S}_2'$ seja o menor vetor de $\{\vec{V}\}$ e o mais perpendicular possível a $\vec{S}_1'$;
- $\vec{S}_3'$ seja o menor vetor de $\{\vec{V}\}$ e o mais perpendicular possível ao plano formado por $\vec{S}_1'$ e $\vec{S}_2'$.

Tendo estes três vetores como base, tenta-se indexar todos os outros vetores $\vec{S}_i'$ utilizando um procedimento de mínimos quadrados. Os índices $h_i k_i l_i$ calculados desta forma, são geralmente fracionários. Mas pode-se, através de um fator de multiplicação, deixá-los o mais próximo possível de números inteiros. E, desta forma, encontrar-se uma cela unitária tentativa e com o tensor métrico T (Equação (2.5)) obter-se a transformação para outras celas

unitárias eventualmente mais convenientes[35].

$$T = \begin{bmatrix} \vec{a}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{a}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{b}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{b}^* \cdot \vec{c}^* \\ \vec{c}^* \cdot \vec{a}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{b}^* & \vec{c}^* \cdot \vec{c}^* \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Ao final destes procedimentos, no qual o conjunto de programas associados ao CAD-4[36] é essencial, tem-se os parâmetros de rede $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ e seus respectivos desvios padrão.

2.1.4 Medida das Intensidades

Conhecendo-se a cela unitária, pode-se posicionar os vetores recíprocos e medir as intensidades de cada uma destas reflexões (que satisfazem a condição de reflexão).

As medidas das intensidades são feitas por varredura movendo-se o detector e/ou o cristal de forma a se obter o seguinte perfil da reflexão:

Figura 2.5: Perfil da reflexão coletada no difratômetro.

As regiões D_1 e D_2 são consideradas como contendo apenas a radiação de fundo. A intensidade medida é

$$I_0 = \frac{\omega}{\omega_{\max}} [N_I - 2(N_1 + N_2)] \quad (2.6)$$

ω é a velocidade de varredura, $\omega_{\max}$ é a velocidade máxima de varredura. N_1 , N_I e N_2 são o número de fótons contados nas regiões D_1 , I e D_2 . O desvio padrão de (2.6) é

$$\sigma(I_0) = \frac{\omega}{\omega_{\max}} \sqrt{N_I + 4(N_1 + N_2)} \quad (2.7)$$

Depois de coletadas as intensidades das reflexões hkl e seus respectivos desvios padrão $\sigma(I)$, é necessário fazer-se uma *Redução dos Dados*. Isto é, corrigir as medidas pois elas estão afetadas por fatores que dependem do arranjo experimental, da polarização dos raios X, da forma e dimensões do cristal. E, de posse destes fatores de estrutura derivar as posições atômicas e a estrutura cristalina.

2.1.5 Correção Devido à Polarização

O fator de polarização já foi apresentado na Equação (1.1). No caso do difratômetro automático CAD-4, a radiação é monocromatizada por um cristal de grafite que causa uma polarização parcial da radiação.

Pode-se mostrar[37] que neste caso o fator de polarização p fica

$$p = c \frac{\cos 2\theta_m + (\cos 2\theta)^2}{1 + \cos 2\theta_m} + (1 - c) \frac{(\cos 2\theta_m)^2 + (\cos 2\theta)^2}{1 + \cos^2 2\theta} \quad (2.8)$$

onde θ_m é o ângulo de Bragg da reflexão usada para monocromatização e c é uma constante que leva em conta o grau de mosaicidade do cristal monocromador. Há dois casos limites, quando: $c = 1$ o cristal é idealmente imperfeito e $c = 0$ o cristal é idealmente perfeito. O valor de c pode ser obtido experimentalmente e o valor 0,5 foi usado nesta dissertação.

2.1.6 Correção de Lorentz

Este é um fator geométrico que visa levar em conta o tempo relativo de ocorrência de uma dada reflexão, pois os nós da rede de difração não são pontos infinitesimais. Assim o cristal difratará numa pequena faixa centrada no ângulo de Bragg, como na Figura (2.5). No caso de sistemas que possuam o eixo de rotação normal ao plano de espalhamento, caso do difratômetro CAD-4, a intensidade medida deve ser dividida por[38]

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (2.9)$$

2.1.7 Correção Devido à Absorção

Este erro decorre principalmente pelo fato de que feixes de raios X atravessam caminhos óticos diferentes dentro do cristal. A absorção depende da densidade média de elétrons no cristal, da distância percorrida dentro do cristal e do comprimento de onda.

A intensidade dos raios X difratados é reduzida por

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.10)$$

onde x é o caminho total percorrido pelo feixe dentro do cristal, μ é o coeficiente de absorção linear. Para se obter o fator de transmissão do cristal, deve-se integrar a Equação (2.10) sobre todo o volume do cristal. É conveniente separar x em duas componentes:

- p , caminho percorrido pelo feixe incidente;
- q , caminho percorrido pelo feixe difratado.

Assim,

$$T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p+q)} dV \quad (2.11)$$

Existem complicações no emprego desta integral pois medidas precisas das faces do cristal são necessárias e nem sempre os cristais possuem formas fáceis de se medir. Outro fato que dificulta sua utilização é que a Equação (2.11) não leva em conta a presença de absorvedores externos, tais como líquido mãe e a própria cola utilizada na montagem dos cristais.

Dos métodos existentes para a correção dos dados devido à absorção será descrito apenas o método empírico de Walker & Stuart[39]. Este método trabalha a partir da premissa de que os erros sistemáticos devido à absorção não serão distribuídos mas localizados. Uma série de Fourier é usada para modelar uma superfície de absorção para a diferença entre $|F_o|$ e $|F_c|$, fatores de estrutura observados e calculado, respectivamente. Esta correção deverá ser feita depois da estrutura ter sido determinada. As dimensões do cristal ou o coeficiente linear de absorção não necessitam ser conhecidos.

F_j^o , a amplitude do fator de estrutura observado, pode ser corrigido empiricamente da seguinte forma:

$$F_j^m = k F_j^o A_{p,s} \quad (2.12)$$

onde k é um fator de escala obtido por mínimos quadrados e F_j^m é a amplitude do fator de estrutura corrigido. O coeficiente de absorção, $A_{p,s}$, é representado por uma série de Fourier

$$\begin{aligned} A_{p,s} = & \sum_n \sum_m P_{n,m} [\text{sen}(n\varphi_p + m\mu_p) + \text{sen}(n\varphi_s + m\mu_s)] \\ & + Q_{n,m} [\cos(n\varphi_p + m\mu_p) + \cos(n\varphi_s + m\mu_s)] \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde $\varphi_p, \mu_p, \varphi_s, \mu_s$, são os ângulos esféricos polares (Figura (2.6)) que definem o feixe incidente e o feixe espalhado, respectivamente.

$P_{n,m}$ e $Q_{n,m}$ são coeficientes da série e seus valores são obtidos minimizando a soma dos quadrados do resíduo R_j .

$$R_j = ||F_j^c| - |F_j^m|| w_j \quad (2.14)$$

Figura 2.6: Representação dos ângulos polares em relação à direção do feixe incidente e do feixe difratado.

F_j^c é a amplitude do fator de estrutura calculado, w_j é uma função peso.

2.1.8 Extinções Sistemáticas

Para todos os grupos espaciais, excetuando-se $P1$, existe um conjunto de pontos cujas coordenadas são obtidas a partir das coordenadas de um ponto inicial, aplicando-se as operações de simetria do grupo. Assim, a expressão para o fator de estrutura (Equação (1.19)) pode ser simplificada levando-se em conta estas operações de simetria.

Estas operações geram ausências em algumas reflexões chamadas de *extinções sistemáticas*, e encontram-se tabeladas[15]. Da mesma forma, devido às operações de simetria, ocorrerá planos relacionados entre si que apresentarão a mesma intensidade nas reflexões correspondentes. Estas são as chamadas *reflexões equivalentes*. A existência das reflexões equivalentes faz com que não seja estritamente necessária a coleta de dados em toda a esfera de reflexões mas apenas em uma parte dela.

Pode-se fazer uma medida da qualidade dos dados de intensidade através

das reflexões equivalentes. As intensidades medidas para duas reflexões equivalentes deveriam ser iguais, assim fazendo-se uma comparação entre elas obter-se-á uma medida da discrepância entre os dados. Essa discrepância é dada pelo *índice de consistência interna*

$$R_{int} = \sqrt{\frac{\sum_u |N \sum_e w (\langle F_e \rangle - F)^2|}{\sum_u (N-1) \sum_e w F^2}} \quad (2.15)$$

onde $\sum_u$ é sobre as reflexões únicas, $\sum_e$ é sobre as reflexões equivalentes, $\langle F_e \rangle$ é o valor médio dos fatores de estrutura observados das reflexões equivalentes, N é o número de reflexões equivalentes e w é um peso aplicado a cada reflexão considerando a precisão de cada medida.

2.1.9 Refinamento por Mínimos Quadrados

Tendo um modelo inicial coerente, descrito por p parâmetros (posições atômicas, fatores de vibração térmica), as amplitudes dos fatores de estrutura observado e calculado não devem divergir muito entre si. Sendo assim, pode-se obter um novo modelo cujos parâmetros levem a uma melhor aproximação entre $|F_o|$ e $|F_c|$. Isto é conseguido através da minimização da função:

$$Q = \sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left[\Delta |F(\vec{H})| \right]^2 \quad (2.16)$$

aqui $w(\vec{H})$ é um peso que leva em conta as diferentes precisões dos $|F_o|$ e $\Delta |F(\vec{H})| = |F_o(\vec{H})| - |F_c(\vec{H})|$.

Como tem-se p parâmetros a serem refinados, a minimização de (2.16) exige que a derivada de Q com relação a cada parâmetro seja igual a zero, o que fornece p equações simultâneas independentes

$$\frac{\partial Q}{\partial P_j} = 0 \quad (2.17)$$

Porém estas equações não são lineares e como considerou-se a proximidade entre os modelos pode-se expandir em série de Taylor $|F_c|$ e desprezar os termos de ordem maior que um. A Equação (2.16) fica

$$Q = \sum w \left[|F_o(\vec{H})| - |F_c(\vec{H})|^0 - \sum_j^n \frac{\partial |F_c(\vec{H})|^0}{\partial P_j} \Delta P_j \right]^2 \quad (2.18)$$

$|F_c|^0$ é a amplitude do fator de estrutura calculada como os parâmetros iniciais P_j^0 e $\Delta P_j = P_j - P_j^0$.

Aplicando-se a condição de (2.17) em (2.18) obtém-se

$$\sum_{i=1}^n c_{ij} \Delta P_j = b_i \quad (2.19)$$

com

$$c_{ij} = \sum_{\vec{H}} w \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_i} \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_j} \quad (2.20)$$

e

$$b_i = \sum_{\vec{H}} w \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_j} (|F_o| - |F_c|) \quad (2.21)$$

Há uma Equação (2.19) para cada reflexão $\vec{H}$, chamada de *equação observacional*. A Equação (2.19) pode ser escrita numa forma matricial

$$CX = B \quad (2.22)$$

O valor de X pode ser obtido invertendo-se C

$$X = C^{-1}B \quad (2.23)$$

O processo é repetido até obter-se uma diferença desprezível entre $|F_o|$ e $|F_c|$.

A avaliação entre o modelo calculado e a estrutura real é feita usando-se o *índice de discordância* R , ou apenas *fator* R

$$R = \frac{\sum_{\vec{H}} |F_o(\vec{H})| - |F_c(\vec{H})|}{\sum_{\vec{H}} |F_o(\vec{H})|} \quad (2.24)$$

e através do *índice de discordância ponderado*

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left[\left| F_o(\vec{H}) \right| - \left| F_c(\vec{H}) \right| \right]^2}{\sum_{\vec{H}} w(\vec{H}) \left| F_o(\vec{H}) \right|^2}} \quad (2.25)$$

2.2 Considerações Iniciais

A teoria de cristalografia de raios X foi aplicada em monocristais de complexos de rutênio e em monocristais de um complexo de ferro. Todos os cristais foram cedidos pelo Prof.Dr.Alzir A.Batista através de seus alunos do Laboratório de Química Inorgânica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (excetuando-se aquele usado na Seção (2.5)) com seus dados coletados e suas estruturas resolvidas por *Métodos Diretos* no Laboratório de Cristalografia de Raios X deste departamento. As posições relativas dos primeiros átomos foram obtidas usando-se o programa SHELXS-86[40], que calcula a densidade eletrônica através dos módulos de $F(\vec{H})$ resolvendo o problema das fases. O refinamento das estruturas foi feito através do programa SHEL93[41].

O termo *complexos* refere-se a compostos que apresentam pelo menos um metal em sua composição. *Organometálicos* são aqueles cujos radicais ligados ao metal são orgânicos (radicais de carbono).

Algumas aplicações onde complexos de rutênio são comumente usados podem ser citadas:

- catalizadores em processos homogêneos e heterogêneos;
- agentes inibidores de tumores;
- precursores para catalizadores.

O interesse nos compostos apresentados nas Seções (2.3) e (2.8) está no fato de que eles permitem avaliar a influência dos haletos e pontes, e dos ligantes, coordenados aos centros metálicos, em processos de transferência de elétrons. As estruturas cristalográficas, desta forma, podem vir a ser

úteis na avaliação das distâncias entre os centros metálicos. Dependendo da existência de acoplamento, estes centros se mostram estabilizados ou não.

Os compostos apresentados nas Seções (2.4) e (2.7) têm mostrado ser úteis como precursores para a síntese de novos compostos. O composto apresentado na Seção (2.6) apresenta-se como tendo bom potencial catalizador em catálises homogêneas e possível atividade antitumoral. Quanto ao complexo contendo ferroceno (Seção (2.5)), seu interesse reside em avaliar a influência dos grupos R' , X ou R'' (Figura (2.7)) no potencial redox do centro metálico Fe. Os dados cristalográficos podem auxiliar na avaliação conformacional da molécula e, trazer à luz o que era esperado ou não no momento de sua síntese.

Figura 2.7: Estrutura genérica da classe de compostos à qual pertence o composto $[FeC_{19}H_{19}N_3S]$.

2.3 Estrutura Cristalina do

2.3.1 Descrição da Estrutura e Conclusões

Os cristais foram preparados por Márcio P.de Araújo do Departamento de Química da UFSCar , um cristal de dimensões 0,17x0,35x0,20 mm foi escolhido utilizando-se um microscópio convencional e um microscópio polarizador.

O comprimento de onda utilizado foi a linha K_α do molibidênio (0,71073Å), monocromatizada por cristal de grafite. 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. Este complexo, $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]$ (tri (μ -cloro)diclorocarboniltris (trifenilfosfina) dirutênio (II, III)), com massa molecular $M_r = 1194,21$ e densidade $D = 1,503 gcm^{-3}$, cristaliza-se no sistema monoclinico, o grupo espacial encontrado foi $P2_1/c$. Foram coletadas 9568 reflexões, destas, 9281 eram independentes com $R_{int} = 0,0457$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos, quando foram identificados os átomos pesados da estrutura, a saber, Os átomos de rutênio, cloro e fósforo. Sucessivos mapas de Fourier diferença permitiram a localização dos átomos não-H restantes. Os grupos fenil foram tratados como grupos rígidos e todos os átomos foram refinados com fatores de temperatura anisotrópicos, excetuando-se os Hidrogênios. As posições dos átomos de Hidrogênio dos grupos fenil foram fixadas e estes átomos foram considerados como tendo fatores de temperatura isotrópicos e com valor 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão respectivamente ligados. A estrutura refinada possui um fator de discordância final de $R = 0,0538$, para 487 parâmetros refinados. Todos os refinamentos foram

feitos por mínimos quadrados usando-se o programa SHEL 93[41].

Dados cristalográficos e de refinamento são fornecidos na Tabela (2.1). As coordenadas atômicas e fatores de temperatura anisotrópico para todos os átomos, excetuando-se os H's, são fornecidos na Tabela (2.2). Distâncias e ângulos selecionados estão nas Tabelas (2.4) e (2.5), respectivamente. As coordenadas dos H's estão na Tabela (2.6). A ilustração da molécula foi feita usando-se o programa ORTEP32 *for Windows*[16] e os elipsóides de vibração representados com 50% de probabilidade.

O complexo é formado por dois átomos de Rutênio em ponte através de três ânions cloreto. Um átomo de Rutênio é também coordenado a dois outros átomos de Cloro e a um ligante trifenilfosfina. O outro átomo de Rutênio está coordenado a duas trifenilfosfinas e a uma molécula de CO. A Figura (2.8) ilustra a estrutura encontrada (os anéis fenil foram omitidos para melhor visualização). Esta estrutura mostrou ser isomorfa ao complexo anteriormente sintetizado e caracterizado por Batista *et. al.*[42]. De fato, os parâmetros de rede são bastante parecidos aos encontrados nesta presente estrutura ($a=14,600(3)$, $b=18,254(3)$, $c=20,52(1)$, $\beta=99,46(3)^\circ$, para a estrutura já publicada, denominada I). A diferença importante entre estas duas estruturas está na presença de uma molécula de solvente (diclorometano) na rede cristalina da estrutura I e sua ausência na presente estrutura (estrutura II). De fato, os únicos picos restantes no mapa de Fourier-diferença final estão localizados próximos aos átomos de rutênio. A região ocupada pelo solvente na estrutura I está vazia na estrutura II. Como resultado, os anéis fenílicos que estão na vizinhança imediata desta região na rede cristalina da estrutura II apresentam maior flexibilidade vibracional, evidenciada pelos fatores de temperatura aumentados em relação ao restante da estrutura. Quando se superpõem as duas estruturas, observa-se um desvio médio quadrático de

0,10Å para todos os 66 átomos não-H da estrutura. O maior desvio individual não ultrapassa 0,33Å e ocorre justamente na região onde deveria haver solvente. A Figura (2.10) representa a superposição entre as estruturas I e II, indicando os anéis que apresentam maiores diferenças.

Identificação	$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$
Fórmula	$\text{Ru}_2 \text{ Cl}_5 \text{ P}_3 \text{ O C}_{55} \text{ H}_{45}$
Peso molecular	1194,21
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada (MoK_α)	0,71073Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
Dimensões da cela unitária	$a = 14,618(4)\text{Å}$
	$b = 18,043(7)\text{Å} ; \beta = 99,81(5)^\circ$
	$c = 20,31(3)\text{Å}$
Volume	$5277(8) \text{ Å}^3$
Z	4
Densidade (calculada)	$1,503 \text{ g/cm}^3$
Coeficiente de absorção	$0,954 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	2404
Dimensões do cristal	$0,17 \times 0,35 \times 0,20 \text{ mm}$
θ_{Limite}	$1,41 - 24,98^\circ$
$h_{\min} , h_{\max} ; k_{\min} , k_{\max} ; l_{\min} , l_{\max}$	$-17,17; 0,21; 0,24$
No.Reflexões coletadas	9568
No.Reflexões independentes	9281 $[\text{R}(\text{int}) = 0,0457]$
Refinamento	mínimos quadrados (F^2)
Reflexões / parâmetros	9281 / 487
<i>Goodness-of-fit</i> sobre F^2	1,086
Índices R Final $[\text{I} > 2\sigma(\text{I})]$	$\text{R} = 0,0538, \text{R}_w = 0,1052$
Índices R (todas as reflexões)	$\text{R} = 0,1566, \text{R}_w = 0,1539$
Fourier diferença final	$0,639 \text{ e } -0,822 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$

Tabela 2.1: Dados cristalográficos do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ru(1)	1305(1)	1090(1)	2263(1)	29(1)	C(131)	1018(4)	2812(3)	1430(3)	37(2)
Ru(2)	3252(1)	558(1)	1763(1)	34(1)	C(132)	1677(4)	2653(3)	1031(3)	52(3)
Cl(1)	1639(1)	687(1)	1168(1)	38(1)	C(133)	2162(4)	3226(4)	788(3)	64(3)
Cl(2)	2373(2)	39(1)	2583(1)	42(1)	C(134)	1989(5)	3957(3)	945(3)	66(3)
Cl(4)	3782(3)	1286(3)	908(3)	133(2)	C(135)	1331(5)	4115(2)	1344(4)	67(3)
Cl(3)	2832(1)	1694(1)	2300(1)	38(1)	C(136)	845(4)	3543(3)	1587(3)	57(3)
Cl(5)	3394(2)	-628(2)	1287(2)	104(1)	C(211)	202(3)	1185(3)	3725(3)	39(2)
P(1)	363(2)	2026(1)	1688(1)	32(1)	C(212)	-661(4)	1289(3)	3327(2)	49(2)
P(2)	1260(2)	1412(1)	3376(1)	38(1)	C(213)	-1466(3)	1184(4)	3595(3)	54(3)
P(3)	4743(2)	408(1)	2321(1)	44(1)	C(214)	-1407(4)	976(4)	4260(3)	64(3)
C(1)	312(6)	463(5)	2275(4)	37(2)	C(215)	-544(5)	872(4)	4657(2)	63(3)
O(1)	-259(5)	31(4)	2287(3)	59(2)	C(216)	261(4)	977(4)	4389(3)	49(2)
C(111)	-271(4)	1714(3)	875(2)	37(2)	C(221)	1458(5)	2388(3)	3637(4)	50(3)
C(112)	-483(4)	972(3)	741(3)	44(2)	C(222)	1102(5)	2651(4)	4186(3)	60(3)
C(113)	-1002(4)	768(3)	129(3)	55(3)	C(223)	1257(6)	3382(4)	4391(3)	86(4)
C(114)	-1308(4)	1305(4)	-348(2)	73(4)	C(224)	1768(7)	3850(3)	4048(5)	124(7)
C(115)	-1096(5)	2047(4)	-214(3)	76(4)	C(225)	2124(7)	3586(4)	3500(5)	166(1)
C(116)	-578(5)	2251(3)	398(3)	60(3)	C(226)	1969(6)	2856(4)	3295(4)	107(6)
C(121)	-583(4)	2450(3)	2057(3)	44(2)	C(231)	2175(4)	928(5)	3929(3)	62(3)
C(122)	-389(4)	2934(3)	2595(3)	49(2)	C(232)	2057(6)	178(5)	4046(4)	84(4)
C(123)	-1110(6)	3246(3)	2867(3)	72(4)	C(233)	2754(8)	-218(5)	4449(5)	147(9)
C(124)	-2026(5)	3074(4)	2601(4)	91(4)	C(234)	3569(6)	137(7)	4735(4)	178(1)
C(125)	-2220(3)	2590(5)	2062(4)	86(4)	C(235)	3688(4)	887(7)	4618(4)	138(8)
C(126)	-1498(4)	2278(4)	1790(3)	62(3)	C(236)	2991(5)	1283(5)	4215(4)	97(5)

Tabela 2.2: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]$. U(eq) é definido como sendo um terço do traço do tensor U_{ij} ortogonalizado.

Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)
C(311)	5188(4)	1129(3)	2913(3)	49(2)
C(312)	5158(5)	1856(4)	2682(3)	66(3)
C(313)	5518(6)	2425(3)	3109(4)	82(4)
C(314)	5909(6)	2269(4)	3768(4)	92(4)
C(315)	5939(6)	1543(5)	3998(3)	111(6)
C(316)	5579(6)	973(3)	3571(4)	89(4)
C(321)	4972(5)	-446(3)	2808(3)	49(3)
C(322)	5695(5)	-915(4)	2717(4)	76(4)
C(323)	5866(5)	-1555(4)	3099(4)	91(5)
C(324)	5315(6)	-1726(3)	3573(4)	96(5)
C(325)	4593(5)	-1257(4)	3664(4)	81(4)
C(326)	4421(4)	-617(4)	3282(4)	72(3)
C(331)	5621(5)	380(5)	1777(5)	68(3)
C(332)	6482(7)	694(7)	2016(6)	232(2)
C(333)	7161(6)	713(8)	1614(8)	380(3)
C(334)	6980(7)	420(7)	972(7)	220(2)
C(335)	6119(8)	106(8)	733(4)	156(9)
C(336)	5439(5)	86(7)	1135(5)	123(7)

Tabela 2.2: (continuação).

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru(1)	30(1)	29(1)	29(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
Ru(2)	31(1)	35(1)	38(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
Cl(1)	35(1)	44(1)	36(1)	-7(1)	7(1)	4(1)
Cl(2)	45(1)	36(1)	45(1)	8(1)	11(1)	3(1)
Cl(4)	88(3)	143(4)	161(4)	-55(3)	6(3)	22(3)
Cl(3)	35(1)	36(1)	45(1)	-5(1)	13(1)	-5(1)
Cl(5)	69(2)	126(3)	115(3)	7(3)	15(2)	-1(2)
P(1)	37(1)	30(1)	31(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
P(2)	36(1)	50(1)	29(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
P(3)	33(1)	44(2)	55(2)	-5(1)	7(1)	2(1)
C(1)	46(5)	36(5)	30(5)	-7(4)	4(4)	2(4)
O(1)	57(4)	60(4)	62(5)	1(4)	13(4)	-31(4)
C(111)	36(5)	46(5)	31(5)	1(4)	9(4)	-4(4)
C(112)	42(5)	48(6)	40(6)	-1(5)	3(4)	-3(4)
C(113)	56(6)	78(8)	34(6)	-7(5)	12(5)	-24(6)
C(114)	60(7)	112(1)	42(7)	-7(7)	-3(5)	-33(7)
C(115)	80(8)	89(9)	54(8)	20(7)	1(6)	-13(7)
C(116)	69(7)	56(7)	53(7)	17(6)	6(6)	-1(5)
C(121)	48(6)	26(5)	62(7)	5(5)	18(5)	9(4)
C(122)	68(7)	38(5)	46(6)	-2(5)	24(5)	1(5)
C(123)	106(1)	52(7)	69(9)	-2(6)	47(8)	14(7)
C(124)	93(1)	72(9)	124(1)	0(8)	62(9)	34(8)
C(125)	60(8)	89(1)	115(1)	-1(9)	31(8)	22(7)

Tabela 2.3: Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]$ (continua na próxima página). O fator exponencial do deslocamento anisotrópico é da forma: $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(126)	59(7)	64(7)	65(7)	0(6)	15(6)	11(6)
C(131)	41(5)	37(5)	33(5)	2(4)	7(4)	1(4)
C(132)	61(6)	44(6)	51(6)	8(5)	9(5)	-8(5)
C(133)	44(6)	94(9)	54(7)	18(7)	11(5)	-6(6)
C(134)	69(7)	54(7)	76(8)	28(6)	19(6)	-23(6)
C(135)	99(9)	36(6)	70(8)	9(5)	24(7)	-14(6)
C(136)	82(8)	41(6)	54(7)	5(5)	27(6)	-9(5)
C(211)	53(6)	35(5)	34(5)	5(4)	20(4)	-4(4)
C(212)	49(6)	55(6)	46(6)	0(5)	19(5)	-5(5)
C(213)	57(6)	43(6)	64(7)	-2(5)	19(5)	0(5)
C(214)	74(8)	58(7)	70(8)	-3(6)	41(7)	-14(6)
C(215)	93(9)	60(7)	47(7)	-4(5)	41(6)	-12(6)
C(216)	66(6)	48(6)	37(6)	6(5)	20(5)	0(5)
C(221)	38(5)	61(6)	52(6)	-15(5)	14(5)	-14(5)
C(222)	78(8)	57(7)	49(7)	-10(5)	27(6)	-11(6)
C(223)	104(1)	84(9)	78(9)	-43(8)	37(8)	-20(8)
C(224)	134(1)	100(1)	162(2)	-91(1)	93(1)	-70(1)
C(225)	189(2)	107(1)	250(2)	-120(1)	161(2)	-102(1)
C(226)	111(1)	70(8)	163(1)	-67(9)	94(1)	-46(8)
C(231)	65(7)	87(9)	38(6)	4(6)	19(5)	20(6)
C(232)	97(1)	121(1)	46(7)	34(7)	45(7)	50(9)
C(233)	150(2)	220(2)	94(1)	83(1)	76(1)	133(2)
C(234)	160(2)	310(3)	74(1)	85(2)	50(1)	190(2)
C(235)	61(8)	290(3)	59(9)	-5(1)	-10(7)	95(1)
C(236)	46(7)	172(2)	68(9)	-30(9)	-4(6)	32(8)

Tabela 2.3: (Continuação).

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(311)	29(5)	54(6)	60(7)	-4(5)	-6(4)	-6(5)
C(312)	61(7)	56(7)	74(8)	3(6)	-6(6)	-11(6)
C(313)	78(9)	55(7)	104(1)	-12(7)	-8(8)	2(6)
C(314)	92(1)	78(1)	95(1)	-32(8)	-12(8)	-5(8)
C(315)	162(2)	78(1)	76(1)	-7(8)	-30(1)	-19(1)
C(316)	108(1)	69(8)	77(9)	-7(7)	-25(8)	-3(8)
C(321)	44(5)	34(5)	62(7)	-9(5)	-8(5)	3(4)
C(322)	67(8)	66(8)	88(9)	-17(7)	-5(7)	26(6)
C(323)	125(1)	67(9)	71(1)	-13(7)	-9(9)	48(8)
C(324)	129(1)	55(8)	82(1)	-3(7)	-41(9)	21(8)
C(325)	81(9)	61(8)	94(1)	29(7)	-9(7)	6(7)
C(326)	53(7)	75(8)	81(9)	29(7)	-6(6)	14(6)
C(331)	39(6)	61(7)	108(1)	0(7)	30(6)	3(5)
C(332)	155(2)	210(2)	390(3)	-220(2)	210(2)	-129(2)
C(333)	280(3)	270(3)	690(7)	-300(4)	400(4)	-180(3)
C(334)	210(2)	116(2)	400(4)	40(2)	250(3)	35(2)
C(335)	82(1)	300(3)	93(1)	18(14)	42(9)	92(2)
C(336)	52(8)	250(2)	74(1)	-11(1)	37(7)	17(1)

Tabela 2.3: (Continuação).

Átomos	Comp.Lig.(Å)
Ru(1)-C(1)	1.844(9)
Ru(1)-P(2)	2.346(4)
Ru(1)-P(1)	2.358(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.466(4)
Ru(1)-Cl(2)	2.472(2)
Ru(1)-Cl(3)	2.474(2)
Ru(2)-P(3)	2.294(3)
Ru(2)-Cl(5)	2.371(4)
Ru(2)-Cl(4)	2.408(6)
Ru(2)-Cl(3)	2.448(2)
Ru(2)-Cl(2)	2.456(3)
Ru(2)-Cl(1)	2.471(2)
P(1)-C(131)	1.837(5)
P(1)-C(111)	1.838(5)
P(1)-C(121)	1.847(5)
P(2)-C(231)	1.817(6)
P(2)-C(221)	1.848(5)
P(2)-C(211)	1.852(5)
P(3)-C(311)	1.815(6)
P(3)-C(321)	1.831(6)
P(3)-C(331)	1.832(7)
C(1)-O(1)	1.144(1)

Tabela 2.4: Comprimentos de ligação selecionados do complexo $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]$ (os grupos fenil foram refinados como grupos rígidos).

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
C(1)-Ru(1)-P(2)	89.3(3)	P(3)-Ru(2)-Cl(1)	178.57(9)
C(1)-Ru(1)-P(1)	93.0(3)	Cl(5)-Ru(2)-Cl(1)	91.61(1)
P(2)-Ru(1)-P(1)	100.92(1)	Cl(4)-Ru(2)-Cl(1)	89.60(1)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	96.2(3)	Cl(3)-Ru(2)-Cl(1)	81.23(8)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	169.83(8)	Cl(2)-Ru(2)-Cl(1)	78.54(1)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.34(1)	Ru(1)-Cl(1)-Ru(2)	84.61(9)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	89.4(3)	Ru(2)-Cl(2)-Ru(1)	84.79(8)
P(2)-Ru(1)-Cl(2)	93.25(9)	Ru(2)-Cl(3)-Ru(1)	84.92(7)
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	165.66(8)	C(131)-P(1)-C(111)	100.8(3)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	78.34(9)	C(131)-P(1)-C(121)	105.0(3)
C(1)-Ru(1)-Cl(3)	168.1(3)	C(111)-P(1)-C(121)	101.1(3)
P(2)-Ru(1)-Cl(3)	91.99(9)	C(131)-P(1)-Ru(1)	113.9(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(3)	98.45(8)	C(111)-P(1)-Ru(1)	112.8(2)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	80.83(8)	C(121)-P(1)-Ru(1)	120.7(2)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(3)	78.69(8)	C(231)-P(2)-C(221)	102.6(4)
P(3)-Ru(2)-Cl(5)	87.32(1)	C(231)-P(2)-C(211)	103.4(3)
P(3)-Ru(2)-Cl(4)	91.48(1)	C(221)-P(2)-C(211)	101.6(3)
Cl(5)-Ru(2)-Cl(4)	97.9(2)	C(231)-P(2)-Ru(1)	109.7(3)
P(3)-Ru(2)-Cl(3)	99.69(9)	C(221)-P(2)-Ru(1)	119.0(2)
Cl(5)-Ru(2)-Cl(3)	169.34(1)	C(211)-P(2)-Ru(1)	118.4(2)
Cl(4)-Ru(2)-Cl(3)	90.02(1)	C(311)-P(3)-C(321)	103.5(3)
P(3)-Ru(2)-Cl(2)	100.53(1)	C(311)-P(3)-C(331)	102.2(4)
Cl(5)-Ru(2)-Cl(2)	91.41(1)	C(321)-P(3)-C(331)	102.7(4)
Cl(4)-Ru(2)-Cl(2)	165.17(1)	C(311)-P(3)-Ru(2)	116.4(2)
Cl(3)-Ru(2)-Cl(2)	79.48(9)	C(321)-P(3)-Ru(2)	115.9(2)

Tabela 2.5: Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]$ (continua na próxima página).

Átomos	Ângulo (°)
C(331)-P(3)-Ru(2)	114.1(3)
O(1)-C(1)-Ru(1)	175.0(8)
C(112)-C(111)-P(1)	122.2(3)
C(116)-C(111)-P(1)	117.8(4)
C(122)-C(121)-P(1)	120.8(4)
C(126)-C(121)-P(1)	119.2(4)
C(132)-C(131)-P(1)	117.0(3)
C(136)-C(131)-P(1)	122.9(3)
C(212)-C(211)-P(2)	118.9(3)
C(216)-C(211)-P(2)	120.9(3)
C(222)-C(221)-P(2)	119.6(4)
C(226)-C(221)-P(2)	120.4(4)
C(232)-C(231)-P(2)	118.2(5)
C(236)-C(231)-P(2)	121.7(5)
C(312)-C(311)-P(3)	117.7(4)
C(316)-C(311)-P(3)	122.2(4)
C(322)-C(321)-P(3)	120.9(4)
C(326)-C(321)-P(3)	119.1(4)
C(332)-C(331)-P(3)	117.6(5)
C(336)-C(331)-P(3)	122.4(5)

Tabela 2.5: (Continuação).

Átomo	x/a	y/b	z/c	Átomo	x/a	y/b	z/c
H(112)	-278	613	1060	H(225)	2466	3899	3271
H(113)	-1143	272	40	H(226)	2207	2680	2928
H(114)	-1655	1168	-75	H(232)	1511	-60	3854
H(115)	-1301	2406	-53	H(233)	2674	-719	4527
H(116)	-436	2747	488	H(234)	4035	-127	5005
H(122)	223	3049	2773	H(235)	4233	1125	4809
H(123)	-980	3570	3227	H(236)	3070	1784	4137
H(124)	-2508	3283	2783	H(312)	4896	1960	2242
H(125)	-2832	2475	1884	H(313)	5498	2911	2955
H(126)	-1628	1954	1430	H(314)	6150	2650	4053
H(132)	1793	2164	926	H(315)	6201	1438	4439
H(133)	2603	3119	521	H(316)	5599	487	3725
H(134)	2314	4339	782	H(322)	6064	-800	2400
H(135)	1215	4604	1449	H(323)	6350	-1868	3038
H(136)	405	3649	1854	H(324)	5430	-2154	3828
H(212)	-700	1429	2882	H(325)	4224	-1372	3980
H(213)	-2043	1254	3329	H(326)	3938	-303	3343
H(214)	-1945	906	4439	H(332)	6603	890	2446
H(215)	-504	732	5102	H(333)	7737	923	1774
H(216)	839	907	4655	H(334)	7435	433	703
H(222)	760	2338	4415	H(335)	5998	-90	303
H(223)	1019	3558	4758	H(336)	4863	-124	974
H(224)	1872	4339	4186				

Tabela 2.6: Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado)

Figura 2.8: Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo binuclear de rutênio $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (os grupos fenil foram omitidos para melhor visualização).

Figura 2.9: Representação da estrutura completa do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, na qual evidencia-se que os anéis à direita da figura apresentam vibração térmica aumentada em relação ao restante da estrutura.

Figura 2.10: Superposição entre as estruturas I e II, determinadas nas formas cristalinas com e sem o solvente diclorometano. O desvio médio quadrático em suas posições relativas é de 0,10Å e o maior desvio encontrado não é superior a 0,33Å.

2.4 Estrutura Cristalina do $[RuCl_3(dppb)H_2O]$

2.4.1 Descrição da Estrutura e Conclusões

Os cristais foram preparados por Luis R. Dinelli do Departamento de Química da UFSCar, um cristal de dimensões $0,12 \times 0,30 \times 0,60$ mm foi escolhido utilizando-se um microscópio convencional e um microscópio polarizador. O comprimento de onda utilizado foi a linha K_α do molibidênio ($0,71073 \text{ \AA}$) monocromatizada por cristal de grafite. 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. Este complexo, $[RuCl_3(dppb)H_2O]$ ((dppb) = 1,4-bis(difenilfosfina) butano), com massa molecular $M_r = 651,8$ e densidade $D = 1,553 \text{ gcm}^{-3}$, cristaliza-se no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$. Foram coletadas 5439 reflexões, destas, 4892 reflexões eram independentes. A estrutura foi resolvida por métodos diretos e sucessivos mapas de Fourier diferença permitiram a localização dos átomos não-H. Todos os átomos foram refinados com fatores de temperatura anisotrópicos, excetuando-se os Hidrogênios. As posições dos átomos de hidrogênio dos grupos fenil e CH_2 foram fixadas e estes átomos foram considerados como tendo um fator de temperatura isotrópico igual a 1,2 vezes fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão respectivamente ligados. Os átomos H da molécula de água foram identificados no mapa de Fourier-diferença e subsequentemente tiveram suas coordenadas e fatores de temperatura fixados ($U=0,06 \text{ \AA}^2$). A estrutura refinada possui fator de discordância final $R = 0,0461$ para 316 parâmetros refinados. Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados usando-se o programa SHEL 93[41]. Dados cristalográficos e detalhes do refinamento são fornecidos

na Tabela (2.7).

As coordenadas atômicas e fatores de temperatura anisotrópicos para todos os átomos, excetuando-se os H's, são dados na Tabela (2.8). Distâncias e ângulos estão nas Tabelas (2.10) e (2.11), respectivamente. As coordenadas dos H's estão na Tabela (2.13). A ilustração da molécula foi feita utilizando-se o programa ORTEP32 *for Windows*[16] e os elipsóides de vibração representados com 50% de probabilidade.

O complexo é formado por um átomo de Rutênio e por dois átomos de Fósforo que estão ligados por quatro átomos de Carbono (CH_2). Os átomos de Fósforo encontram-se em posição *cis*, um em relação ao outro, formando um complexo com estrutura próxima à octaédrica. O átomo de Rutênio é também coordenado a três átomos de Cloro e a uma molécula de água. Os dois átomos de hidrogênio da molécula de água, experimentalmente determinados a partir do mapa Fourier diferença, têm distâncias O(1)-H(1) e O(1)-H(2) de 1,04Å e 0,953Å respectivamente. A distância do Oxigênio de uma molécula ao Cl(2) da molécula vizinha relacionada centrossimetricamente é de 3,346(6)Å e o ângulo O-H(1)(molécula 1)-Cl(2)(molécula 2) é 140,0° sugerindo existir uma interação intermolecular. O restante dos parâmetros que caracterizam esta ligação de hidrogênio encontram-se na Tabela (2.12).

Identificação	[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]
Fórmula	Ru Cl ₃ P ₂ O C ₂₈ H ₃₀
Peso molecular	651,88
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada (MoK _α)	0,71073 Å
Sistema cristalino	ortorrômbico
Grupo espacial	Pbca
Dimensões da cela unitária	a = 14,932(2) Å
	b = 18,133(3) Å
	c = 20,594(2) Å
Volume	5576,0(1) Å ³
Z	8
Densidade (calculada)	1,553 g/cm ³
Coeficiente de absorção	0,985 mm ⁻¹
F(000)	2648
Dimensões do cristal	0,12 x 0,30 x 0,60 mm
θ _{Limite}	1,98 - 24,97°
h _{min} , h _{max} ; k _{min} , k _{max} ; l _{min} , l _{max}	0,17; 0,21; 0,24
No.reflexões coletadas	4892
No.reflexões independentes	4892
Refinamento	mínimos quadrados (F ²)
Reflexões / parâmetros	4892 / 316
Goodness-of-fit sobre F ²	1,077
Índices R Final [I>2σ(I)]	R = 0,0461, R _w = 0,0940
Índices R (todas as reflexões)	R = 0,1368, R _w = 0,1346
Fourier diferença final	0,518 e -0,579 e ⁻ .Å ⁻³

Tabela 2.7: Dados cristalográficos do complexo [RuCl₃(dppb)H₂O].

Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ru(1)	4098(1)	469(1)	1144(1)	32(1)	C(122)	3064(6)	-886(5)	2393(4)	57(2)
P(1)	2736(1)	369(1)	1644(1)	36(1)	C(123)	3066(7)	-1291(6)	2951(5)	78(3)
P(2)	4279(1)	1731(1)	1442(1)	38(1)	C(124)	2802(7)	-986(7)	3525(5)	77(3)
Cl(1)	4052(2)	-792(1)	788(1)	47(1)	C(125)	2519(7)	-287(6)	3552(4)	67(3)
Cl(2)	3553(1)	913(1)	149(1)	45(1)	C(126)	2503(6)	130(5)	2985(4)	59(2)
Cl(3)	4930(1)	136(1)	2040(1)	49(1)	C(211)	5359(5)	2012(4)	1103(4)	41(2)
O(1)	5423(3)	448(3)	660(3)	46(1)	C(212)	6119(6)	1860(5)	1439(5)	60(3)
C(1)	2185(5)	1222(4)	1894(4)	43(2)	C(213)	6965(7)	1995(6)	1166(6)	75(3)
C(2)	1997(5)	1781(5)	1351(4)	53(2)	C(214)	7027(8)	2280(6)	567(6)	87(4)
C(3)	2567(6)	2461(5)	1377(4)	54(2)	C(215)	6258(9)	2429(6)	226(5)	88(4)
C(4)	3506(5)	2401(4)	1079(4)	47(2)	C(216)	5438(7)	2284(5)	481(4)	65(3)
C(111)	1840(5)	-96(4)	1181(4)	42(2)	C(221)	4358(5)	2042(4)	2286(3)	41(2)
C(112)	1036(6)	-219(5)	1507(5)	65(3)	C(222)	4255(5)	1596(5)	2819(4)	45(2)
C(113)	310(6)	-527(6)	1196(5)	72(3)	C(223)	4335(6)	1900(6)	3452(4)	55(2)
C(114)	369(7)	-712(5)	553(6)	75(3)	C(224)	4505(6)	2615(6)	3547(5)	65(3)
C(115)	1163(7)	-608(6)	239(5)	78(3)	C(225)	4614(7)	3068(5)	3005(5)	69(3)
C(116)	1900(6)	-297(5)	542(4)	58(2)	C(226)	4563(6)	2782(4)	2404(4)	54(2)
C(121)	2768(5)	-170(5)	2397(4)	44(2)					

Tabela 2.8: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) do complexo [RuCl₃(dppb) H₂O].

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ru(1)	35(1)	33(1)	29(1)	0(1)	2(1)	2(1)
P(1)	35(1)	43(1)	30(1)	0(1)	2(1)	2(1)
P(2)	46(1)	34(1)	32(1)	2(1)	-2(1)	-1(1)
Cl(1)	61(1)	34(1)	46(1)	-4(1)	10(1)	1(1)
Cl(2)	55(1)	51(1)	29(1)	1(1)	-4(1)	5(1)
Cl(3)	48(1)	52(1)	45(1)	5(1)	-10(1)	9(1)
O(1)	37(3)	46(3)	56(3)	-15(3)	13(3)	1(3)
C(1)	34(4)	55(5)	38(4)	-8(4)	9(3)	2(4)
C(2)	47(5)	63(6)	48(5)	1(4)	-7(4)	20(5)
C(3)	66(5)	40(5)	56(5)	5(4)	-15(5)	24(5)
C(4)	60(5)	35(4)	45(4)	8(4)	-11(4)	4(4)
C(111)	35(4)	45(5)	47(5)	8(4)	-3(4)	-1(4)
C(112)	51(6)	86(7)	58(6)	-6(5)	3(5)	-9(5)
C(113)	54(6)	85(8)	78(7)	9(7)	-4(6)	-16(6)
C(114)	58(7)	62(6)	105(9)	18(6)	-35(6)	-22(5)
C(115)	89(8)	87(8)	59(6)	-8(6)	-23(6)	-21(7)
C(116)	52(5)	83(7)	39(5)	-6(5)	-4(4)	-15(5)
C(121)	40(5)	57(5)	35(4)	12(4)	8(4)	-1(4)
C(122)	76(6)	42(5)	53(5)	3(4)	12(5)	7(5)
C(123)	104(9)	65(7)	64(7)	34(6)	5(6)	2(7)
C(124)	77(7)	109(1)	45(6)	26(6)	7(5)	-12(7)
C(125)	79(7)	89(8)	34(5)	16(5)	15(5)	7(6)
C(126)	73(6)	60(6)	42(5)	-4(4)	14(5)	23(5)

Tabela 2.9: Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[RuCl_3(dppb)H_2O]$ (continua na próxima página).

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(211)	54(5)	29(4)	40(4)	2(4)	8(4)	-6(4)
C(212)	57(6)	60(6)	62(6)	22(5)	4(5)	-14(5)
C(213)	55(6)	74(7)	97(8)	11(7)	4(6)	-6(5)
C(214)	78(8)	80(8)	102(1)	-7(7)	53(7)	-21(7)
C(215)	132(1)	85(8)	46(6)	2(6)	37(7)	-29(8)
C(216)	79(7)	66(7)	49(6)	7(5)	10(5)	-3(6)
C(221)	41(5)	46(5)	35(4)	0(4)	-1(4)	0(4)
C(222)	45(5)	53(5)	38(4)	1(4)	2(4)	-6(4)
C(223)	52(6)	78(7)	35(5)	5(5)	4(4)	0(5)
C(224)	64(6)	79(8)	53(6)	-30(6)	-8(5)	-3(6)
C(225)	89(8)	45(5)	72(7)	-17(5)	-9(6)	-19(5)
C(226)	79(7)	31(4)	52(5)	-4(4)	-6(5)	-11(5)

Tabela 2.9: (Continuação).

Átomos	Comp.Lig.(Å)	Átomos	Comp.Lig.(Å)
Ru(1)-O(1)	2.216(5)	C(115)-C(116)	1.385(1)
Ru(1)-P(1)	2.286(2)	C(121)-C(122)	1.372(1)
Ru(1)-Cl(3)	2.304(2)	C(121)-C(126)	1.384(1)
Ru(1)-Cl(2)	2.348(2)	C(122)-C(123)	1.364(1)
Ru(1)-P(2)	2.384(2)	C(123)-C(124)	1.363(1)
Ru(1)-Cl(1)	2.402(2)	C(124)-C(125)	1.336(1)
P(1)-C(1)	1.826(7)	C(125)-C(126)	1.392(1)
P(1)-C(121)	1.834(8)	C(211)-C(212)	1.358(1)
P(1)-C(111)	1.847(8)	C(211)-C(216)	1.378(1)
P(2)-C(221)	1.830(7)	C(212)-C(213)	1.403(1)
P(2)-C(211)	1.830(8)	C(213)-C(214)	1.341(1)
P(2)-C(4)	1.834(7)	C(214)-C(215)	1.37(2)
C(1)-C(2)	1.534(1)	C(215)-C(216)	1.358(1)
C(2)-C(3)	1.499(1)	C(221)-C(222)	1.372(1)
C(3)-C(4)	1.534(1)	C(221)-C(226)	1.397(1)
C(111)-C(116)	1.367(1)	C(222)-C(223)	1.420(1)
C(111)-C(112)	1.393(1)	C(223)-C(224)	1.336(1)
C(112)-C(113)	1.378(1)	C(224)-C(225)	1.396(1)
C(113)-C(114)	1.368(1)	C(225)-C(226)	1.343(1)
C(114)-C(115)	1.364(1)		

Tabela 2.10: Comprimentos de ligação encontrados no complexo [RuCl₃(dppb)H₂O]

Átomos	Ângulo(°)	Átomos	Ângulo(°)
O(1)-Ru(1)-P(1)	174.4(2)	C(211)-P(2)-Ru(1)	105.6(2)
O(1)-Ru(1)-Cl(3)	82.8(2)	C(4)-P(2)-Ru(1)	117.3(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(3)	95.66(8)	C(2)-C(1)-P(1)	115.9(5)
O(1)-Ru(1)-Cl(2)	85.5(2)	C(3)-C(2)-C(1)	114.4(7)
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	96.43(7)	C(2)-C(3)-C(4)	116.5(7)
Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	167.32(8)	C(3)-C(4)-P(2)	117.3(6)
O(1)-Ru(1)-P(2)	91.8(2)	C(116)-C(111)-C(112)	118.6(8)
P(1)-Ru(1)-P(2)	93.53(7)	C(116)-C(111)-P(1)	124.8(6)
Cl(3)-Ru(1)-P(2)	89.14(7)	C(112)-C(111)-P(1)	116.6(6)
Cl(2)-Ru(1)-P(2)	86.31(7)	C(113)-C(112)-C(111)	121.2(9)
O(1)-Ru(1)-Cl(1)	82.6(2)	C(114)-C(113)-C(112)	119.9(9)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	92.09(7)	C(115)-C(114)-C(113)	118.7(9)
Cl(3)-Ru(1)-Cl(1)	90.55(8)	C(114)-C(115)-C(116)	122.3(9)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	92.83(7)	C(111)-C(116)-C(115)	119.2(9)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	174.38(8)	C(122)-C(121)-C(126)	118.0(8)
C(1)-P(1)-C(121)	103.0(4)	C(122)-C(121)-P(1)	120.5(6)
C(1)-P(1)-C(111)	101.9(4)	C(126)-C(121)-P(1)	121.5(7)
C(121)-P(1)-C(111)	102.2(4)	C(123)-C(122)-C(121)	120.3(9)
C(1)-P(1)-Ru(1)	117.4(3)	C(124)-C(123)-C(122)	120.8(1)
C(121)-P(1)-Ru(1)	113.6(3)	C(125)-C(124)-C(123)	120.8(9)
C(111)-P(1)-Ru(1)	116.6(3)	C(124)-C(125)-C(126)	119.1(9)
C(221)-P(2)-C(211)	102.7(4)	C(121)-C(126)-C(125)	121.0(8)
C(221)-P(2)-C(4)	102.9(4)	C(212)-C(211)-C(216)	118.3(8)
C(211)-P(2)-C(4)	102.4(4)	C(212)-C(211)-P(2)	119.1(6)
C(221)-P(2)-Ru(1)	123.2(3)	C(216)-C(211)-P(2)	122.0(7)

Tabela 2.11: Ângulos interatômicos encontrados no complexo $[\text{Ru Cl}_3 (\text{dppb}) \text{H}_2\text{O}]$ (continua na próxima página)

Átomos	Ângulo(°)
C(211)-C(212)-C(213)	120.9(9)
C(214)-C(213)-C(212)	119.8(1)
C(213)-C(214)-C(215)	119.3(1)
C(216)-C(215)-C(214)	121.2(1)
C(215)-C(216)-C(211)	120.4(1)
C(222)-C(221)-C(226)	116.8(7)
C(222)-C(221)-P(2)	124.7(6)
C(226)-C(221)-P(2)	118.4(6)
C(221)-C(222)-C(223)	119.7(8)
C(224)-C(223)-C(222)	121.8(9)
C(223)-C(224)-C(225)	118.5(8)
C(226)-C(225)-C(224)	120.1(8)
C(225)-C(226)-C(221)	123.0(8)

Tabela 2.11: (Continuação).

Átomos	Distâncias (Å)
O(1)-H(1)	1.037(5)
O(1)-H(2)	0.953(5)
Cl(2)-H(1)	2.484(2)
Cl(2)-O(1)	3.346(6)
	Ângulos (°)
Ru(1)-O(1)-H(1)	120.3(4)
Ru(1)-O(1)-H(2)	121.2(4)
H(1)-O(1)-H(2)	100.0(4)
O(1)-H(1)-Cl(2)	140.0(3)

Tabela 2.12: Distâncias e ângulos entre os átomos envolvidos na ligação O(água)-Cl(2).

Átomo	x/a	y/b	z/c	Átomo	x/a	y/b	z/c
H(1)	5795	-35	648	H(122)	3264	-1097	2008
H(2)	5880	791	773	H(123)	3251	-1781	2941
H(1A)	1620	1096	2099	H(124)	2818	-1267	3903
H(1B)	2555	1460	2219	H(125)	2336	-82	3944
H(2A)	2090	1541	936	H(126)	2312	618	3001
H(2B)	1373	1927	1374	H(212)	6079	1663	1855
H(3A)	2631	2605	1828	H(213)	7481	1888	1401
H(3B)	2250	2855	1157	H(214)	7585	2376	385
H(4A)	3785	2883	1102	H(215)	6300	2633	-187
H(4B)	3439	2279	623	H(216)	4927	2368	234
H(112)	989	-91	1943	H(222)	4133	1097	2765
H(113)	-219	-610	1423	H(223)	4266	1593	3810
H(114)	-123	-905	335	H(224)	4550	2806	3964
H(115)	1211	-750	-193	H(225)	4723	3569	3059
H(116)	2431	-226	314	H(226)	4669	3090	2051

Tabela 2.13: Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[RuCl_3(dppb)H_2O]$.

Figura 2.11: Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$.

Figura 2.9a: Ligação de Hidrogênio intermolecular formada no empacotamento cristalino.

2.5 Estrutura Cristalina do $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$

2.5.1 Descrição da Estrutura e Conclusões

Os cristais foram preparados por José Eugênio de J.C.Graúdo do Departamento de Química da UFMG. Um cristal de dimensões $0,27 \times 0,35 \times 0,17 \text{ mm}$ foi escolhido utilizando-se um microscópio convencional e um microscópio polarizador. O comprimento de onda utilizado foi a linha K_α do Molibidênio ($0,71073\text{\AA}$) monocromatizada por cristal de grafite. 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. Este complexo, $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$, com massa molecular $M_r = 377,28$ e densidade $D = 1,459 \text{ gcm}^{-3}$, cristaliza-se no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$. Foram coletadas 3115 reflexões, destas, 3018 eram independentes $R_{int} = 0,0899$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos, no qual foi identificado o átomo de Ferro, e sucessivos mapas de Fourier diferença permitiram a localização dos átomos não-H.

Todos os átomos foram refinados com fatores de temperatura anisotrópicos, excetuando-se os de Hidrogênio. As posições dos átomos de Hidrogênio foram fixadas e estes átomos foram considerados como tendo um fator de temperatura isotrópico comum de 1,2 vezes (1,5 para o grupo CH_3) o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão respectivamente ligados. A estrutura refinada possui fator de discordância $R = 0,0453$ para 218 parâmetros refinados. Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados usando-se o programa SHEL 93[41]. Dados cristalográficos e detalhes do refinamento são fornecidos na Tabela (2.14).

As coordenadas atômicas e fatores de temperatura anisotrópico para to-

dos os átomos, excetuando-se os H's, são dados na Tabela (2.15). Distâncias e ângulos estão nas Tabelas (2.17) e (2.18), respectivamente. As coordenadas dos H's estão na Tabela (2.19). Seus fatores de temperatura isotrópico foram fixados como sendo igual a 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão ligados. A ilustração da molécula foi feita utilizando-se o programa ORTEP32 *for Windows*[16] e os elipsóides de vibração representados com 50% de probabilidade.

O complexo é formado por um átomo de ferro decacoordenado em uma extremidade e na outra existe um anel aromático, mostrando que os radicais genéricos mostrados na Seção (2.2) $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{S}$ e $\text{R}'' = \text{fenil}$. A Figura (2.12) ilustra a estrutura encontrada.

Figura 2.12: Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$ (molécula de solvente não representada).

Identificação	[FeC ₁₉ H ₁₉ N ₃ S]
Fórmula	Fe S N ₃ C ₁₉ H ₁₉
Peso molecular	377,28
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada (MoK _α)	0,71073 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensões da cela unitária	a = 11,715(2) Å
	b = 7,830(2) Å ;β = 91,570(1) ^o
	c = 18,728(3) Å
Volume	1717,1(6) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,459 g/cm ³
Coefficiente de absorção	1,004 mm ⁻¹
F(000)	784
Dimensões do cristal	0,27 x 0,35 x 0,17 mm
θ _{Límite}	2,03 - 24,99 ^o
h _{min} , h _{max} ; k _{min} , k _{max} ; l _{min} , l _{max}	-13,13; 0,9; 0,22
No.Reflexões coletadas	3115
No.Reflexões independentes	3018 [R(int) = 0,0899]
Refinamento	mínimos quadrados (F ²)
Reflexões / parâmetros	3018 / 218
Goodness-of-fit sobre F ²	1,075
Índices R Final [I>2σ(I)]	R = 0,0453, R _w = 0,1055
Índices R (todas as reflexões)	R = 0,0932, R _w = 0,1366
Fourier diferença final	0,350 e -0,385 e ⁻ .Å ⁻³

Tabela 2.14: Dados cristalográficos do complexo [FeC₁₉H₁₉N₃S].

Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Fe(1)	-1057(1)	7003(1)	6304(1)	44(1)
C(1)	-1473(3)	5399(5)	7107(2)	37(1)
C(2)	-2449(4)	6347(6)	6855(2)	45(1)
C(3)	-2641(4)	5951(7)	6127(2)	54(1)
C(4)	-1792(4)	4824(7)	5924(2)	57(1)
C(5)	-1071(4)	4458(6)	6529(2)	45(1)
C(6)	-263(5)	8146(9)	5473(3)	78(2)
C(7)	-1007(6)	9279(8)	5780(4)	79(2)
C(8)	-676(6)	9494(8)	6507(4)	87(2)
C(9)	283(5)	8456(8)	6641(4)	80(2)
C(10)	549(5)	7633(8)	5998(3)	76(2)
C(11)	-1004(3)	5456(5)	7840(2)	39(1)
C(12)	-1286(5)	6948(7)	8300(2)	64(2)
N(1)	-377(3)	4197(5)	8046(2)	40(1)
N(2)	41(3)	4214(5)	8744(2)	46(1)
C(13)	697(3)	2929(5)	8993(2)	39(1)
S(1)	1222(1)	2952(2)	9829(1)	53(1)
N(3)	871(3)	1680(5)	8518(2)	49(1)
C(14)	1505(4)	157(6)	8632(2)	42(1)
C(15)	1258(4)	-937(6)	9176(2)	50(1)
C(16)	1849(5)	-2437(7)	9261(3)	65(2)
C(17)	2707(5)	-2839(8)	8806(3)	76(2)
C(18)	2952(5)	-1762(9)	8266(3)	77(2)
C(19)	2358(4)	-242(7)	8167(3)	59(1)

Tabela 2.15: Coordenadas atômicas (x10⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes (Å²x10⁻³) do complexo [FeC₁₉H₁₉ N₃S].

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	47(1)	44(1)	42(1)	10(1)	-3(1)	-6(1)
C(1)	41(2)	34(2)	37(2)	3(2)	-3(2)	-2(2)
C(2)	42(2)	50(3)	45(2)	9(2)	-1(2)	-2(2)
C(3)	49(3)	59(3)	52(3)	16(3)	-13(2)	-10(2)
C(4)	72(3)	61(3)	36(2)	-3(2)	-9(2)	-13(3)
C(5)	57(3)	35(2)	43(2)	3(2)	-5(2)	-2(2)
C(6)	79(4)	87(5)	67(3)	34(3)	15(3)	-16(4)
C(7)	81(4)	70(4)	84(4)	38(4)	-3(3)	-14(4)
C(8)	90(5)	47(4)	124(6)	10(4)	13(4)	-22(3)
C(9)	78(4)	71(4)	89(4)	21(4)	-21(3)	-39(4)
C(10)	50(3)	86(5)	93(4)	36(4)	16(3)	-9(3)
C(11)	46(2)	31(2)	39(2)	3(2)	-2(2)	-1(2)
C(12)	91(4)	59(3)	42(3)	-7(3)	-19(2)	25(3)
N(1)	48(2)	39(2)	33(2)	3(2)	-7(2)	3(2)
N(2)	59(2)	40(2)	38(2)	-4(2)	-11(2)	10(2)
C(13)	46(2)	31(2)	38(2)	4(2)	0(2)	-2(2)
S(1)	74(1)	45(1)	39(1)	0(1)	-13(1)	13(1)
N(3)	64(2)	47(2)	34(2)	4(2)	-6(2)	14(2)
C(14)	43(2)	38(2)	43(2)	-3(2)	-4(2)	2(2)
C(15)	62(3)	38(3)	51(3)	1(2)	4(2)	7(2)
C(16)	95(4)	43(3)	56(3)	-3(2)	-18(3)	10(3)
C(17)	86(4)	54(4)	86(4)	-27(3)	-27(3)	31(3)
C(18)	55(3)	93(5)	85(4)	-47(4)	5(3)	15(3)
C(19)	58(3)	64(3)	55(3)	-12(3)	9(2)	-4(3)

Tabela 2.16: Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[FeC_{19}H_{19}N_3S]$.

Átomo	Comp.Lig.(Å)	Átomo	Comp.Lig.(Å)
Fe(1)-C(2)	2.021(4)	C(6)-C(10)	1.408(8)
Fe(1)-C(9)	2.026(5)	C(7)-C(8)	1.414(9)
Fe(1)-C(1)	2.029(4)	C(8)-C(9)	1.404(9)
Fe(1)-C(4)	2.031(5)	C(9)-C(10)	1.410(9)
Fe(1)-C(8)	2.034(6)	C(11)-N(1)	1.283(5)
Fe(1)-C(7)	2.035(6)	C(11)-C(12)	1.494(6)
Fe(1)-C(5)	2.037(4)	N(1)-N(2)	1.382(4)
Fe(1)-C(6)	2.042(5)	N(2)-C(13)	1.342(5)
Fe(1)-C(10)	2.043(5)	C(13)-N(3)	1.341(5)
Fe(1)-C(3)	2.049(5)	C(13)-S(1)	1.667(4)
C(1)-C(5)	1.402(6)	N(3)-C(14)	1.419(5)
C(1)-C(2)	1.433(6)	C(14)-C(15)	1.368(6)
C(1)-C(11)	1.464(5)	C(14)-C(19)	1.378(6)
C(2)-C(3)	1.411(6)	C(15)-C(16)	1.371(7)
C(3)-C(4)	1.390(7)	C(16)-C(17)	1.372(8)
C(4)-C(5)	1.424(6)	C(17)-C(18)	1.353(9)
C(6)-C(7)	1.380(9)	C(18)-C(19)	1.389(8)

Tabela 2.17: Comprimentos de ligação encontrados no complexo $[FeC_{19}H_{19}N_3S]$.

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
C(2)-Fe(1)-C(9)	127.8(2)	C(4)-Fe(1)-C(6)	107.4(2)
C(2)-Fe(1)-C(1)	41.4(2)	C(8)-Fe(1)-C(6)	67.7(3)
C(9)-Fe(1)-C(1)	108.4(2)	C(7)-Fe(1)-C(6)	39.6(2)
C(2)-Fe(1)-C(4)	68.0(2)	C(5)-Fe(1)-C(6)	126.4(2)
C(9)-Fe(1)-C(4)	154.0(3)	C(2)-Fe(1)-C(10)	165.4(2)
C(1)-Fe(1)-C(4)	68.4(2)	C(9)-Fe(1)-C(10)	40.5(2)
C(2)-Fe(1)-C(8)	108.9(2)	C(1)-Fe(1)-C(10)	126.8(2)
C(9)-Fe(1)-C(8)	40.5(2)	C(4)-Fe(1)-C(10)	119.3(3)
C(1)-Fe(1)-C(8)	120.7(2)	C(8)-Fe(1)-C(10)	67.8(3)
C(4)-Fe(1)-C(8)	163.6(3)	C(7)-Fe(1)-C(10)	67.3(2)
C(2)-Fe(1)-C(7)	120.2(2)	C(5)-Fe(1)-C(10)	107.9(2)
C(9)-Fe(1)-C(7)	68.0(3)	C(6)-Fe(1)-C(10)	40.3(2)
C(1)-Fe(1)-C(7)	155.4(2)	C(2)-Fe(1)-C(3)	40.6(2)
C(4)-Fe(1)-C(7)	125.8(2)	C(9)-Fe(1)-C(3)	165.2(3)
C(8)-Fe(1)-C(7)	40.7(3)	C(1)-Fe(1)-C(3)	68.7(2)
C(2)-Fe(1)-C(5)	68.5(2)	C(4)-Fe(1)-C(3)	39.8(2)
C(9)-Fe(1)-C(5)	119.7(2)	C(8)-Fe(1)-C(3)	127.5(3)
C(1)-Fe(1)-C(5)	40.3(2)	C(7)-Fe(1)-C(3)	108.2(2)
C(4)-Fe(1)-C(5)	41.0(2)	C(5)-Fe(1)-C(3)	68.1(2)
C(8)-Fe(1)-C(5)	154.4(2)	C(6)-Fe(1)-C(3)	118.9(2)
C(7)-Fe(1)-C(5)	163.1(2)	C(10)-Fe(1)-C(3)	152.7(2)
C(2)-Fe(1)-C(6)	153.1(2)	C(5)-C(1)-C(2)	107.4(4)
C(9)-Fe(1)-C(6)	68.0(3)	C(5)-C(1)-C(11)	127.9(4)
C(1)-Fe(1)-C(6)	163.8(2)	C(2)-C(1)-C(11)	124.7(4)

Tabela 2.18: Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[FeC_{19}H_{19}N_3S]$
(continua na próxima página).

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
C(5)-C(1)-Fe(1)	70.1(2)	C(8)-C(9)-C(10)	107.8(6)
C(2)-C(1)-Fe(1)	69.0(2)	C(8)-C(9)-Fe(1)	70.1(3)
C(11)-C(1)-Fe(1)	125.8(3)	C(10)-C(9)-Fe(1)	70.4(3)
C(3)-C(2)-C(1)	108.0(4)	C(6)-C(10)-C(9)	107.8(6)
C(3)-C(2)-Fe(1)	70.8(3)	C(6)-C(10)-Fe(1)	69.8(3)
C(1)-C(2)-Fe(1)	69.6(2)	C(9)-C(10)-Fe(1)	69.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	107.9(4)	N(1)-C(11)-C(1)	117.1(4)
C(4)-C(3)-Fe(1)	69.4(3)	N(1)-C(11)-C(12)	124.1(4)
C(2)-C(3)-Fe(1)	68.7(2)	C(1)-C(11)-C(12)	118.7(4)
C(3)-C(4)-C(5)	108.8(4)	C(11)-N(1)-N(2)	117.5(4)
C(3)-C(4)-Fe(1)	70.8(3)	C(13)-N(2)-N(1)	120.4(4)
C(5)-C(4)-Fe(1)	69.7(3)	N(3)-C(13)-N(2)	114.3(3)
C(1)-C(5)-C(4)	107.8(4)	N(3)-C(13)-S(1)	124.9(3)
C(1)-C(5)-Fe(1)	69.5(2)	N(2)-C(13)-S(1)	120.8(3)
C(4)-C(5)-Fe(1)	69.3(3)	C(13)-N(3)-C(14)	127.0(4)
C(7)-C(6)-C(10)	108.3(6)	C(15)-C(14)-C(19)	120.0(4)
C(7)-C(6)-Fe(1)	70.0(3)	C(15)-C(14)-N(3)	121.1(4)
C(10)-C(6)-Fe(1)	69.9(3)	C(19)-C(14)-N(3)	118.8(4)
C(6)-C(7)-C(8)	108.6(6)	C(14)-C(15)-C(16)	120.4(5)
C(6)-C(7)-Fe(1)	70.5(3)	C(15)-C(16)-C(17)	120.0(6)
C(8)-C(7)-Fe(1)	69.6(3)	C(18)-C(17)-C(16)	119.7(5)
C(9)-C(8)-C(7)	107.5(6)	C(17)-C(18)-C(19)	121.2(5)
C(9)-C(8)-Fe(1)	69.5(3)	C(14)-C(19)-C(18)	118.6(5)
C(7)-C(8)-Fe(1)	69.7(4)		

Tabela 2.18:(Continuação).

Átomo	x/a	y/b	z/c
H(2)	-2881	7092	7125
H(3)	-3231	6369	5834
H(4)	-1708	4383	5467
H(5)	-446	3725	6539
H(6)	-293	7784	5000
H(7)	-1622	9812	5549
H(8)	-1030	10194	6835
H(9)	673	8334	7077
H(10)	1154	6884	5931
H(12A)	-1758	6578	8681
H(12B)	-1688	7791	8018
H(12C)	-594	7435	8496
H(2B)	-119	5054	9019
H(3B)	565	1818	8100
H(15)	685	-661	9490
H(16)	1669	-3183	9628
H(17)	3118	-3847	8868
H(18)	3529	-2045	7956
H(19)	2531	492	7795

Tabela 2.19: Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[FeC_{19}H_{19}N_3S]$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes (1,5 no caso do CH_3) o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado).

2.6 Estrutura Cristalina do

2.6.1 Descrição da Estrutura e Conclusões

Os cristais foram preparados por Quêite Antônia de Paula do Departamento de Química da UFSCar e um cristal de dimensões 0,53x0,35x0,20 mm foi escolhido utilizando-se um microscópio convencional e um microscópio polarizador.

O comprimento de onda utilizado foi a linha K_α do Cobre (1,54184 Å) monocromatizada por cristal de grafite. 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. Este complexo, $[\text{pyH}][\text{RuCl}_4(\text{dmsO})(\text{py})].(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$ (hidrogênio *trans*-(dimetilsulfóxidopiridina) tetraclorutenato (III)), com massa molecular $M_r = 562,11$ e densidade $D = 1,899 \text{ gcm}^{-3}$, cristaliza-se no sistema triclinico, o grupo espacial encontrado foi $P\bar{1}$. Foram coletadas 3289 reflexões, destas 2909 eram independentes com $R_{\text{int}} = 0,0388$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos com a localização do átomo de Rutênio e seus ligantes próximos, e sucessivos mapas de Fourier diferença permitiram a localização dos átomos não-H. Todos os átomos foram refinados com fatores de temperatura anisotrópicos, excetuando-se os hidrogênios. Um mapa de Fourier-diferença final indicou picos de densidade eletrônica próximos a um centro de simetria da rede cristalina. Com base na informação de que o solvente utilizado na re-cristalização do complexo foi diclorometano, os picos foram tentativamente interpretados como um grupo CH_2Cl_2 desordenado. Três átomos foram atribuídos a um C e dois Cl, com ocupação 0,5 cada. O refinamento deste modelo para o solvente converge para fatores de temperatura relativamente altos e distâncias

2.6. Estrutura Cristalina do $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$ 111

interatômicas um pouco diferentes das esperadas para um diclorometano, indicando o alto grau de desordem estatística no posicionamento desta molécula ao longo do cristal, e a limitação da descrição desta desordem com um modelo simples de ocupação 0,5. As posições dos átomos de hidrogênio dos grupos piridina, NH e CH₃ foram fixadas em posições geometricamente calculadas. No refinamento estes átomos foram considerados como tendo um fator de temperatura isotrópico comum de 1,2 vezes (1,5 para o CH₃) o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão respectivamente ligados. A estrutura refinada possui um fator de discordância de $R = 0,0886$, para 204 parâmetros refinados. Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados usando-se o programa SHEL 93[41].

Dados cristalográficos e de refinamento fornecidos na Tabela (2.20). As coordenadas atômicas e fatores de temperatura anisotrópico para todos os átomos, excetuando-se os H's são apresentadas na Tabelas (2.21). Distâncias e ângulos estão nas Tabelas (2.23) e (2.24), respectivamente. As coordenadas dos H's estão na Tabela (2.25). A ilustração da molécula foi feita utilizando-se o programa ORTEP32 *for Windows*[16] e os elipsóides de vibração representados com 50% de probabilidade.

O complexo é formado por um átomo de Rutênio coordenado à quatro átomos de Cloro, a um ligante piridina e a um grupo dimetilsulfóxido (em posição *trans* entre si). Os átomos de Cl formam um plano entre si e outro anel de piridina (protonada) completa a estrutura, para haver equilíbrio catiônico. A Figura (2.13) ilustra a estrutura encontrada.

2.6. Estrutura Cristalina do [pyH][RuCl₄(dmso)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2} 112

Identificação	[pyH][RuCl ₄ (dmso)(py)].(CH ₂ Cl ₂) _{1/2}
Fórmula	Ru Cl ₆ S O N ₂ C ₁₃ H ₁₆
Peso molecular	562,11
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada (CuK _α)	1,54184 Å
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Dimensões da cela	a = 7,7608(1) Å ; α = 88,27(2)°
	b = 8,5451(1) Å ; β = 79,33(2)°
	c = 15,095(5) Å ; γ = 88,77(1)°
Volume	983,2(4) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,899 g/cm ³
Coeficiente de absorção	15,001 mm ⁻¹
F(000)	556
Dimensões do cristal	0,53 x 0,35 x 0,20 mm
θ_{Limite}	2,98 - 59,94°
h_{min} , h_{max} ; k_{min} , k_{max} ; l_{min} , l_{max}	-8,8; -9,9; -1,16
No.Reflexões coletadas	3289
No.Reflexões independentes	2909 [R(int) = 0,0388]
Refinamento	mínimos quadrados (F ²)
Reflexões / parâmetros	2909 / 204
Goodness-of-fit sobre F ²	1,032
Índices R Final [I>2 σ (I)]	R = 0,0886, R _w = 0,2184
Índices R (todas as reflexões)	R = 0,0981, R _w = 0,2390
Fourier diferença final	4,228 e -2,007 e ⁻ .Å ⁻³

Tabela 2.20: Dados cristalográficos do complexo [pyH][RuCl₄(dmso)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2} .

2.6. Estrutura Cristalina do [pyH][RuCl₄(dmsO)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}113

Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ru(1)	1992(1)	1815(1)	7339(1)	33(1)
Cl(1)	4431(3)	1244(3)	8018(2)	50(1)
Cl(2)	1253(3)	3938(3)	8305(2)	50(1)
Cl(3)	2668(3)	-340(3)	6398(2)	48(1)
Cl(4)	-518(3)	2381(3)	6705(2)	47(1)
N(1)	434(1)	343(9)	8307(5)	43(2)
C(1)	1043(1)	-1059(1)	8535(6)	49(2)
C(2)	111(2)	-2014(1)	9209(7)	61(3)
C(3)	-1548(2)	-1479(1)	9646(7)	62(3)
C(4)	-2169(1)	-95(1)	9367(7)	59(3)
C(5)	-1177(1)	759(1)	8701(6)	50(2)
S(1)	3664(3)	3468(3)	6317(2)	40(1)
C(6)	4920(2)	4731(2)	6822(8)	74(4)
C(7)	5390(1)	2532(1)	5589(8)	64(3)
O(1)	2724(8)	4452(8)	5732(5)	52(2)
N(2)	395(1)	2823(2)	4345(8)	83(3)
C(8)	249(1)	3637(1)	3628(7)	42(2)
C(9)	1614(2)	1597(1)	4269(8)	70(3)
C(10)	2592(2)	1297(1)	3445(8)	64(3)
C(11)	2358(2)	2202(1)	2727(7)	61(3)
C(12)	1144(2)	3397(1)	2848(8)	66(3)
Cl(5)	3450(3)	5410(2)	661(1)	209(7)
Cl(6)	4620(4)	6630(3)	-777(2)	252(9)
C(13)	4900(6)	5310(5)	-290(3)	120(1)

Tabela 2.21: Coordenadas atômicas (x10⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes (Å²x10⁻³) para o complexo [pyH] [Ru Cl₄ (dmsO)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2} .

2.6. Estrutura Cristalina do $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$ 114

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ru(1)	28(1)	39(1)	32(1)	1(1)	-5(1)	2(1)
Cl(1)	38(1)	61(1)	53(1)	-1(1)	-17(1)	9(1)
Cl(2)	54(1)	46(1)	51(1)	-9(1)	-8(1)	8(1)
Cl(3)	49(1)	50(1)	44(1)	-10(1)	-4(1)	1(1)
Cl(4)	35(1)	59(1)	48(1)	7(1)	-13(1)	-1(1)
N(1)	38(4)	57(5)	32(4)	8(3)	-3(3)	0(4)
C(1)	58(6)	49(5)	40(5)	11(4)	-13(4)	-1(5)
C(2)	88(8)	47(6)	52(6)	4(5)	-22(6)	-3(5)
C(3)	71(7)	71(7)	43(6)	5(5)	-7(5)	-22(6)
C(4)	46(6)	82(8)	45(6)	-1(5)	3(4)	-8(5)
C(5)	46(6)	58(6)	45(5)	-3(4)	-7(4)	0(5)
S(1)	31(1)	46(1)	43(1)	2(1)	-5(1)	-3(1)
C(6)	75(8)	84(9)	64(7)	7(6)	-11(6)	-46(7)
C(7)	49(6)	64(7)	66(7)	17(6)	18(5)	12(5)
O(1)	39(3)	52(4)	61(4)	15(3)	-4(3)	3(3)
N(2)	64(6)	101(9)	83(8)	-29(7)	-7(6)	-16(6)
C(8)	38(5)	38(5)	52(6)	-2(4)	-15(4)	12(4)
C(9)	85(9)	64(7)	68(8)	13(6)	-39(7)	-8(6)
C(10)	55(6)	60(6)	77(8)	-10(6)	-14(5)	16(5)
C(11)	63(7)	70(7)	49(6)	-14(5)	-6(5)	4(6)
C(12)	76(8)	61(7)	67(8)	18(6)	-31(6)	-1(6)

Tabela 2.22: Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$.

2.6. Estrutura Cristalina do [pyH][RuCl₄(dmsO)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}115

Átomos	Comp.Lig.(Å)	Átomos	Comp.Lig.(Å)
Ru(1)-N(1)	2.116(7)	N(2)-C(8)	1.29(2)
Ru(1)-S(1)	2.295(2)	N(2)-C(9)	1.39(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.349(2)	C(8)-C(12)	1.27(2)
Ru(1)-Cl(3)	2.350(2)	C(9)-C(10)	1.36(2)
Ru(1)-Cl(2)	2.356(2)	C(10)-C(11)	1.35(2)
Ru(1)-Cl(4)	2.360(2)	C(11)-C(12)	1.37(2)
N(1)-C(5)	1.327(1)	Cl(5)-C(13)[1]	1.43(5)
N(1)-C(1)	1.338(1)	Cl(5)-C(13)	1.66(5)
C(1)-C(2)	1.387(1)	Cl(5)-Cl(6)[1]	2.30(3)
C(2)-C(3)	1.41(2)	Cl(5)-Cl(6)	2.41(3)
C(3)-C(4)	1.35(2)	Cl(6)-C(13)	1.36(4)
C(4)-C(5)	1.353(1)	Cl(6)-Cl(5)[1]	2.30(3)
S(1)-O(1)	1.478(7)	C(13)-C(13)[1]	1.05(7)
S(1)-C(6)	1.751(1)	C(13)-Cl(5)[1]	1.43(5)
S(1)-C(7)	1.762(1)		

Tabela 2.23: Comprimentos de ligação encontrados no complexo [pyH] [Ru Cl₄ (dmsO)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}. Os átomos assiladados com [1] foram gerados com a operação de simetria -x+1,-y+1,-z.

2.6. Estrutura Cristalina do [pyH][RuCl₄(dmsO)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}116

Átomos	Ângulo(°)	Átomos	Ângulo(°)
N(1)-Ru(1)-S(1)	178.4(2)	Cl(3)-Ru(1)-Cl(4)	90.19(9)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.9(2)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(4)	89.35(9)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.98(9)	C(5)-N(1)-C(1)	117.5(8)
N(1)-Ru(1)-Cl(3)	89.2(2)	C(5)-N(1)-Ru(1)	121.8(7)
S(1)-Ru(1)-Cl(3)	92.44(8)	C(1)-N(1)-Ru(1)	120.6(6)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	90.80(9)	N(1)-C(1)-C(2)	122.4(1)
N(1)-Ru(1)-Cl(2)	89.4(2)	C(1)-C(2)-C(3)	117.8(1)
S(1)-Ru(1)-Cl(2)	89.00(9)	C(4)-C(3)-C(2)	118.4(1)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	89.62(9)	C(3)-C(4)-C(5)	119.9(1)
Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	178.50(8)	N(1)-C(5)-C(4)	123.7(1)
N(1)-Ru(1)-Cl(4)	88.5(2)	O(1)-S(1)-C(6)	106.8(5)
S(1)-Ru(1)-Cl(4)	91.59(8)	O(1)-S(1)-C(7)	106.1(5)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(4)	178.11(7)	C(6)-S(1)-C(7)	98.3(7)

Tabela 2.24: Ângulos interatômicos encontrados no complexo [pyH] [Ru Cl₄ (dmsO)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}. Os átomos assiladados com [1] foram gerados com a operação de simetria -x+1,-y+1,-z. (continua na próxima página).

2.6. Estrutura Cristalina do $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$ 117

Átomos	Ângulo(°)	Átomos	Ângulo(°)
O(1)-S(1)-Ru(1)	116.7(3)	C(13)[1]-Cl(5)-Cl(6)	70(2)
C(6)-S(1)-Ru(1)	112.8(4)	C(13)-Cl(5)-Cl(6)	33(2)
C(7)-S(1)-Ru(1)	114.3(4)	Cl(6)[1]-Cl(5)-Cl(6)	103.5(1)
C(8)-N(2)-C(9)	118.3(1)	C(13)-Cl(6)-Cl(5)[1]	36(2)
C(12)-C(8)-N(2)	124.6(1)	C(13)-Cl(6)-Cl(5)	42(2)
C(10)-C(9)-N(2)	118.9(1)	Cl(5)[1]-Cl(6)-Cl(5)	76.5(1)
C(11)-C(10)-C(9)	119.1(1)	C(13)[1]-C(13)-Cl(6)	153(7)
C(10)-C(11)-C(12)	119.1(1)	C(13)[1]-C(13)-Cl(5)[1]	82(5)
C(8)-C(12)-C(11)	119.9(1)	Cl(6)-C(13)-Cl(5)[1]	111(3)
C(13)(1)-Cl(5)-C(13)	39(3)	C(13)[1]-C(13)-Cl(5)	59(4)
C(13)(1)-Cl(5)-Cl(6)[1]	34(2)	Cl(6)-C(13)-Cl(5)	105(3)
C(13)-Cl(5)-Cl(6)[1]	71(2)	Cl(5)[1]-C(13)-Cl(5)	141(3)

Tabela 2.24: (Continuação).

2.6. Estrutura Cristalina do [pyH][RuCl₄(dmso)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2}118

Átomo	x/a	y/b	z/c
H(1)	2130	-1407	8231
H(2)	568	-2976	9367
H(3)	-2202	-2064	10115
H(4)	-3276	269	9633
H(5)	-1650	1689	8508
H(6A)	5827	5173	6371
H(6B)	5440	4156	7265
H(6C)	4181	5556	7109
H(7A)	4915	1828	5216
H(7B)	6114	1954	5939
H(7C)	6082	3303	5215
H(8)	-567	4458	3686
H(9)	1759	992	4773
H(10)	3411	479	3377
H(11)	3014	2016	2158
H(12)	973	4033	2360

Tabela 2.25: Coordenadas dos átomos de Hidrogênio (x10⁴) do complexo [pyH] [Ru Cl₄ (dmso)(py)].(CH₂Cl₂)_{1/2} (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes (1,5 no caso dos CH₃) o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado).

2.6. Estrutura Cristalina do $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$ 119

Figura 2.13: Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[pyH][RuCl_4(dmsO)(py)] \cdot (CH_2Cl_2)_{1/2}$.

2.7 Estrutura Cristalina do $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$

2.7.1 Descrição da Estrutura e Conclusões

Da mesma amostra citada da Seção (2.8) retirou-se outro cristal com coloração marrom escura de dimensões $0,53 \times 0,40 \times 0,30 \text{ mm}$. O cristal foi montado e o comprimento de onda utilizado foi a linha K_α do cobre ($1,54184 \text{ \AA}$) monocromatizada por cristal de grafite. 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. Este complexo, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$ (diclorodicarbonil *bis*(trifenilarsina) rutênio(II)), massa molecular $M = 840,43$ e densidade $1,637 \text{ g cm}^{-3}$, cristaliza-se no sistema monoclinico, o grupo espacial encontrado foi $P2_1/n$. Foram coletadas 4624 reflexões, destas, 4284 eram independentes com $R_{int} = 0,0702$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos e sucessivos mapas de Fourier diferença permitiram a localização dos átomos não-H. Os grupos fenil foram tratados como grupos rígidos e todos os átomos foram refinados com fatores de temperatura anisotrópicos, excetuando-se os Hidrogênios. As posições dos átomos de Hidrogênio dos grupos fenil foram fixadas, estes átomos foram considerados como tendo um fator de temperatura isotrópico comum de 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão respectivamente ligados. A estrutura refinada possui um fator de discordância de $R = 0,0739$, para 406 parâmetros refinados. Todos os refinamentos foram feitos por mínimos quadrados usando-se o programa SHEL 93[41].

Dados cristalográficos e de refinamento estão dados na Tabela (2.26). As coordenadas atômicas e fatores de temperatura anisotrópico para todos os átomos, excetuando-se os H's, são dados na Tabela (2.27). Distâncias e ân-

gulos estão nas Tabelas (2.29) e (2.30), respectivamente. As coordenadas dos H's estão na Tabela (2.31). A ilustração da molécula foi feita utilizando-se o programa ORTEP32 *for Windows*[16] e os elipsóides de vibração representados com 50% de probabilidade.

O complexo é formado por um átomo de Rutênio coordenado a dois ligantes trifenilfosfina, a dois átomos de Cl e a dois grupos CO. Os átomos de Cl estão em posição *trans* com relação aos grupos CO. A Figura (2.14) ilustra a estrutura encontrada. O fato de ter-se dois cristais diferentes numa mesma amostra e acreditando tratar-se de dois isômeros entre si, devido às características físicas (cor) de cada um dos cristais, fomos levados a tentar encontrar as duas estruturas relativas a cada um dos cristais. Entretanto com apenas poucos ciclos de refinamento a estrutura descrita nesta seção já estava completamente resolvida e pode-se observar que se tratava do composto de partida cuja estrutura já fora anteriormente resolvida e publicada[43].

Identificação	$[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$
Fórmula	Ru As ₂ Cl ₂ O ₂ C ₃₈ H ₃₀
Peso molecular	840,43
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada (CuK _α)	1,54184 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensões da cela unitária	a = 10,520(2) Å
	b = 25,823(5) Å ;β = 100,740(1) °
	c = 12,780(2) Å
Volume	3411,0(1) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,637 g/cm ³
Coeficiente de absorção	7,576 mm ⁻¹
F(000)	1672
Dimensões do cristal	0,53 x 0,40 x 0,30 mm
θ _{Limite}	3,42 - 54,97°
h _{min} , h _{max} ; k _{min} , k _{max} ; l _{min} , l _{max}	0,11; 0,27; -13,13
No.Reflexões coletadas	4624
No.Reflexões independentes	4284 [R(int) = 0,0702]
Refinamento	mínimos quadrados (F ²)
Reflexões / parâmetros	4284 / 406
Goodness-of-fit sobre F ²	1,095
R índices Final [I>2σ(I)]	R = 0,0739, R _w = 0,2066
Índices R (todas as reflexões)	R = 0,0815, R _w = 0,2182
Fourier diferença final	2,611 e -2,505 e ⁻ .Å ⁻³

Tabela 2.26: Dados cristalográficos do complexo $[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$.

Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)	Átomo	x/a	y/b	z/c	U(eq)
Ru(1)	2575(1)	3895(1)	5990(1)	32(1)	C(133)	1262(1)	5321(5)	9445(9)	63(3)
As(1)	1918(1)	3987(1)	7746(1)	40(1)	C(134)	893(1)	5679(5)	8657(1)	70(4)
As(2)	3010(1)	3794(1)	4159(1)	39(1)	C(135)	860(1)	5549(5)	7636(9)	65(3)
Cl(1)	345(2)	4155(1)	5157(2)	29(1)	C(136)	1143(1)	5056(4)	7342(8)	52(3)
Cl(2)	2086(2)	2948(1)	6047(2)	31(1)	C(211)	3043(9)	4436(4)	3368(7)	39(2)
C(1)	3157(1)	4582(4)	6009(8)	46(2)	C(212)	2261(1)	4843(4)	3540(8)	51(3)
O(1)	3550(9)	4972(4)	6043(7)	81(3)	C(213)	2267(1)	5305(5)	2976(1)	71(4)
C(2)	4232(1)	3674(4)	6637(8)	47(3)	C(214)	3055(1)	5345(5)	2223(1)	69(4)
O(2)	5226(8)	3543(4)	7030(7)	71(2)	C(215)	3790(1)	4941(5)	2026(1)	66(3)
C(111)	392(9)	3614(4)	7971(7)	38(2)	C(216)	3805(1)	4486(5)	2608(9)	57(3)
C(112)	-436(1)	3385(4)	7133(8)	49(3)	C(221)	4724(1)	3532(4)	4141(8)	42(2)
C(113)	-1577(1)	3161(5)	7315(1)	57(3)	C(222)	5758(1)	3838(5)	4596(9)	53(3)
C(114)	-1885(1)	3158(4)	8286(9)	53(3)	C(223)	7015(1)	3677(6)	4558(1)	72(4)
C(115)	-1067(1)	3378(4)	9135(9)	55(3)	C(224)	7207(1)	3225(7)	4082(1)	96(5)
C(116)	69(1)	3609(4)	8968(8)	52(3)	C(225)	6158(1)	2919(6)	3601(2)	104(6)
C(121)	3252(9)	3767(4)	8900(8)	42(2)	C(226)	4955(1)	3072(5)	3683(1)	67(3)
C(122)	3364(1)	3267(5)	9198(1)	64(3)	C(231)	1885(9)	3365(4)	3123(7)	37(2)
C(123)	4408(1)	3092(6)	9957(1)	81(4)	C(232)	2151(1)	3308(4)	2133(8)	51(3)
C(124)	5337(1)	3432(7)	10394(1)	81(4)	C(233)	1378(1)	3002(5)	1385(9)	57(3)
C(125)	5263(1)	3938(7)	10105(1)	87(5)	C(234)	331(1)	2759(5)	1632(9)	57(3)
C(126)	4205(1)	4115(5)	9371(1)	67(3)	C(235)	29(1)	2822(5)	2619(9)	56(3)
C(131)	1549(9)	4680(4)	8148(8)	43(2)	C(236)	811(1)	3122(4)	3382(8)	51(3)
C(132)	1600(1)	4828(4)	9213(8)	54(3)					

Tabela 2.27: Coordenadas atômicas (x10⁴) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes (Å²x10⁻³) para o complexo [RuCl₂ (CO)₂ (AsPh₃)₂].

Átomo	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ru(1)	26(1)	37(1)	33(1)	0(1)	1(1)	0(1)
As(1)	36(1)	47(1)	35(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
As(2)	33(1)	44(1)	40(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
Cl(1)	19(1)	45(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
Cl(2)	32(1)	23(1)	36(1)	2(1)	3(1)	-4(1)
C(1)	54(6)	42(6)	43(6)	-1(5)	6(5)	5(5)
O(1)	86(7)	73(7)	80(6)	-11(5)	2(5)	-37(5)
C(2)	43(7)	39(6)	53(6)	1(5)	-2(5)	5(5)
O(2)	34(4)	83(6)	88(6)	11(5)	-8(4)	12(4)
C(111)	37(5)	37(5)	42(6)	-5(4)	6(4)	4(4)
C(112)	46(6)	61(7)	38(6)	5(5)	5(5)	-6(5)
C(113)	41(6)	59(7)	64(8)	2(6)	-5(5)	-9(5)
C(114)	40(6)	55(7)	65(7)	16(6)	16(5)	6(5)
C(115)	58(7)	63(7)	48(7)	-1(5)	24(6)	-9(6)
C(116)	49(7)	66(7)	40(6)	-9(5)	6(5)	-2(5)
C(121)	35(5)	56(6)	36(5)	4(5)	6(4)	3(5)
C(122)	61(7)	58(7)	67(8)	7(6)	-2(6)	4(6)
C(123)	67(9)	76(9)	91(1)	25(8)	-9(8)	16(8)
C(124)	54(8)	121(1)	60(8)	12(8)	-9(6)	15(9)
C(125)	44(8)	122(1)	82(1)	8(9)	-24(7)	-9(8)
C(126)	47(7)	74(8)	70(8)	19(7)	-14(6)	-14(6)
C(131)	35(5)	47(6)	46(6)	0(5)	8(4)	-1(5)
C(132)	66(7)	58(7)	35(6)	-6(5)	1(5)	0(6)

Tabela 2.28: Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$ (continua na próxima página).

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(133)	81(9)	67(8)	40(6)	-25(6)	8(6)	-3(7)
C(134)	87(9)	57(7)	58(8)	-24(6)	-8(7)	14(7)
C(135)	84(9)	51(7)	51(7)	-4(6)	-9(6)	22(6)
C(136)	59(7)	59(7)	32(5)	-6(5)	-6(5)	12(6)
C(211)	34(5)	43(6)	37(5)	1(4)	2(4)	-8(4)
C(212)	45(6)	53(7)	49(6)	6(5)	-2(5)	8(5)
C(213)	87(9)	46(7)	73(9)	17(6)	-2(7)	13(7)
C(214)	84(9)	58(8)	57(8)	20(6)	-5(7)	-8(7)
C(215)	70(8)	75(9)	53(7)	14(6)	11(6)	-23(7)
C(216)	52(7)	61(7)	59(7)	9(6)	14(6)	0(6)
C(221)	41(6)	44(6)	41(6)	4(5)	10(5)	0(5)
C(222)	33(6)	69(8)	57(7)	-5(5)	6(5)	-8(5)
C(223)	38(7)	89(1)	90(9)	-4(8)	11(6)	-4(7)
C(224)	52(8)	114(1)	123(1)	-13(1)	22(9)	35(9)
C(225)	63(1)	87(1)	153(2)	-46(1)	-7(9)	44(9)
C(226)	58(8)	47(7)	89(9)	-18(6)	-5(7)	-3(6)
C(231)	36(5)	36(5)	38(6)	4(4)	6(4)	5(4)
C(232)	51(6)	58(7)	42(6)	2(5)	7(5)	1(5)
C(233)	59(7)	71(8)	41(6)	-11(5)	11(5)	-8(6)
C(234)	60(7)	56(7)	48(7)	-1(5)	-4(5)	-13(6)
C(235)	48(6)	67(7)	52(7)	-16(6)	9(5)	-21(6)
C(236)	57(7)	58(7)	42(6)	-13(5)	19(5)	-16(6)

Tabela 2.28: (Continuação).

Átomos	Compr.Lig.(Å)	Átomos	Compr.Lig.(Å)
Ru(1)-C(2)	1.874(1)	C(125)-C(126)	1.39(2)
Ru(1)-C(1)	1.877(1)	C(131)-C(132)	1.41(1)
Ru(1)-As(1)	2.4793(1)	C(131)-C(136)	1.42(2)
Ru(1)-As(2)	2.4805(1)	C(132)-C(133)	1.37(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.482(2)	C(133)-C(134)	1.37(2)
Ru(1)-Cl(2)	2.502(2)	C(134)-C(135)	1.34(2)
As(1)-C(121)	1.922(1)	C(135)-C(136)	1.37(2)
As(1)-C(131)	1.922(1)	C(211)-C(216)	1.38(1)
As(1)-C(111)	1.939(1)	C(211)-C(212)	1.38(1)
As(2)-C(221)	1.931(1)	C(212)-C(213)	1.39(2)
As(2)-C(211)	1.946(9)	C(213)-C(214)	1.39(2)
As(2)-C(231)	1.948(1)	C(214)-C(215)	1.35(2)
C(1)-O(1)	1.084(1)	C(215)-C(216)	1.39(2)
C(2)-O(2)	1.125(1)	C(221)-C(226)	1.36(2)
C(111)-C(116)	1.380(1)	C(221)-C(222)	1.38(2)
C(111)-C(112)	1.380(1)	C(222)-C(223)	1.39(2)
C(112)-C(113)	1.39(2)	C(223)-C(224)	1.35(2)
C(113)-C(114)	1.34(2)	C(224)-C(225)	1.40(2)
C(114)-C(115)	1.38(2)	C(225)-C(226)	1.35(2)
C(115)-C(116)	1.39(2)	C(231)-C(232)	1.35(1)
C(121)-C(122)	1.34(2)	C(231)-C(236)	1.39(1)
C(121)-C(126)	1.40(2)	C(232)-C(233)	1.38(2)
C(122)-C(123)	1.40(2)	C(233)-C(234)	1.36(2)
C(123)-C(124)	1.36(2)	C(234)-C(235)	1.37(2)
C(124)-C(125)	1.36(2)	C(235)-C(236)	1.39(2)

Tabela 2.29: Comprimentos de ligação do complexo $[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$.

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
C(2)-Ru(1)-C(1)	90.5(4)	C(211)-As(2)-C(231)	101.5(4)
C(2)-Ru(1)-As(1)	91.3(3)	C(221)-As(2)-Ru(1)	112.7(3)
C(1)-Ru(1)-As(1)	92.5(3)	C(211)-As(2)-Ru(1)	115.2(3)
C(2)-Ru(1)-As(2)	93.7(3)	C(231)-As(2)-Ru(1)	120.4(3)
C(1)-Ru(1)-As(2)	89.7(3)	O(1)-C(1)-Ru(1)	176.6(1)
As(1)-Ru(1)-As(2)	174.54(4)	O(2)-C(2)-Ru(1)	179.6(8)
C(2)-Ru(1)-Cl(1)	177.7(3)	C(116)-C(111)-C(112)	118.9(9)
C(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.7(3)	C(116)-C(111)-As(1)	119.6(7)
As(1)-Ru(1)-Cl(1)	87.83(6)	C(112)-C(111)-As(1)	121.2(7)
As(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.09(6)	C(111)-C(112)-C(113)	119.2(1)
C(2)-Ru(1)-Cl(2)	82.4(3)	C(114)-C(113)-C(112)	121.5(1)
C(1)-Ru(1)-Cl(2)	172.9(3)	C(113)-C(114)-C(115)	120.2(1)
As(1)-Ru(1)-Cl(2)	88.50(6)	C(114)-C(115)-C(116)	119.2(1)
As(2)-Ru(1)-Cl(2)	89.99(6)	C(111)-C(116)-C(115)	120.9(1)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	95.39(7)	C(122)-C(121)-C(126)	118.5(1)
C(121)-As(1)-C(131)	103.0(4)	C(122)-C(121)-As(1)	120.9(9)
C(121)-As(1)-C(111)	104.2(4)	C(126)-C(121)-As(1)	120.2(8)
C(131)-As(1)-C(111)	102.1(4)	C(121)-C(122)-C(123)	121.6(1)
C(121)-As(1)-Ru(1)	112.3(3)	C(124)-C(123)-C(122)	119.2(1)
C(131)-As(1)-Ru(1)	115.8(3)	C(123)-C(124)-C(125)	120.8(1)
C(111)-As(1)-Ru(1)	117.7(3)	C(124)-C(125)-C(126)	119.9(1)
C(221)-As(2)-C(211)	100.7(4)	C(125)-C(126)-C(121)	119.9(1)
C(221)-As(2)-C(231)	104.0(4)	C(132)-C(131)-C(136)	117.9(1)

Tabela 2.30: Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$ (continua na próxima página).

Átomos	Ângulo (°)	Átomos	Ângulo (°)
C(132)-C(131)-As(1)	122.5(8)	C(226)-C(221)-As(2)	123.5(8)
C(136)-C(131)-As(1)	119.5(7)	C(222)-C(221)-As(2)	117.2(8)
C(133)-C(132)-C(131)	119.8(1)	C(221)-C(222)-C(223)	119.4(1)
C(134)-C(133)-C(132)	121.2(1)	C(224)-C(223)-C(222)	119.7(1)
C(135)-C(134)-C(133)	119.9(1)	C(223)-C(224)-C(225)	121.0(1)
C(134)-C(135)-C(136)	122.0(1)	C(226)-C(225)-C(224)	118.2(1)
C(135)-C(136)-C(131)	119.0(1)	C(225)-C(226)-C(221)	122.3(1)
C(216)-C(211)-C(212)	119.1(1)	C(232)-C(231)-C(236)	119.5(9)
C(216)-C(211)-As(2)	121.0(8)	C(232)-C(231)-As(2)	119.5(7)
C(212)-C(211)-As(2)	119.8(7)	C(236)-C(231)-As(2)	121.0(7)
C(211)-C(212)-C(213)	120.6(1)	C(231)-C(232)-C(233)	120.8(1)
C(214)-C(213)-C(212)	118.9(1)	C(234)-C(233)-C(232)	120.1(1)
C(215)-C(214)-C(213)	120.6(1)	C(233)-C(234)-C(235)	120.0(1)
C(214)-C(215)-C(216)	120.2(1)	C(234)-C(235)-C(236)	120.3(1)
C(211)-C(216)-C(215)	120.4(1)	C(231)-C(236)-C(235)	119.3(1)
C(226)-C(221)-C(222)	119.3(1)		

Tabela 2.30: (Continuação).

Átomo	x/a	y/b	z/c	Átomo	x/a	y/b	z/c
H(112)	-234	3381	6456	H(212)	1724	4809	4038
H(113)	-2138	3009	6750	H(213)	1750	5581	3102
H(114)	-2656	3006	8387	H(214)	3078	5653	1850
H(115)	-1272	3371	9812	H(215)	4288	4967	1498
H(116)	619	3764	9537	H(216)	4334	4213	2484
H(122)	2732	3033	8892	H(222)	5617	4149	4925
H(123)	4465	2745	10159	H(223)	7718	3881	4860
H(124)	6034	3318	10899	H(224)	8046	3115	4072
H(125)	5918	4166	10396	H(225)	6289	2618	3235
H(126)	4133	4465	9195	H(226)	4260	2857	3419
H(132)	1863	4591	9759	H(232)	2861	3477	1954
H(133)	1284	5415	10151	H(233)	1577	2963	710
H(134)	666	6012	8828	H(234)	-182	2550	1130
H(135)	638	5799	7111	H(235)	-703	2662	2780
H(136)	1071	4971	6627	H(236)	615	3159	4058

Tabela 2.31: Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[RuCl_2(CO)_2(AsPh_3)_2]$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado) .

Figura 2.14: Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$.

2.8 Estrutura Cristalina do

2.8.1 Descrição da Estrutura e Conclusões

Os cristais foram preparados por Márcio P.de Araújo do Departamento de Química da UFSCar. A amostra recebida continha dois tipos diferentes de cristais, alguns com uma coloração marrom escuro e outros com uma coloração alaranjada. Foi escolhido um cristal alaranjado com dimensões $0,50 \times 0,45 \times 0,38 \text{ mm}$ utilizando-se um microscópio convencional e um microscópio polarizador. O comprimento de onda utilizado foi a linha K_α do Cobre ($1,54184\text{\AA}$) monocromatizada por cristal de grafite. 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. Este complexo, $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)].\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (bromocloro(trifenilfosfina) rutênio(III)-tri(μ -bromo)carbonil *bis*(tri fenilarsina rutênio(II))), com massa molecular $M_r = 1542,86$ e densidade $1,836\text{gcm}^{-3}$, cristaliza-se no sistema monoclinico, o grupo espacial encontrado foi $P2_1/c$. Foram coletadas 6081 reflexões, destas 5738 eram independentes com $R_{int} = 0,0851$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos e sucessivos mapas de Fourier diferença permitiram a localização dos átomos não-H. Os grupos fenil foram tratados como grupos rígidos e todos os átomos foram refinados com fatores de temperatura anisotrópicos, excetuando-se os hidrogênios. As posições dos átomos de Hidrogênio dos grupos fenil foram fixadas e estes átomos foram considerados como tendo um fator de temperatura isotrópico comum de 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual estão respectivamente ligados. A estrutura refinada possui um fator de discordância de $R = 0,0955$, para 493 parâmetros refinados. Todos os refinamentos

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 132

foram feitos por mínimos quadrados usando-se o programa SHEL 93[41].

Dados cristalográficos e de refinamento estão dados na Tabela (2.32). As coordenadas atômicas e fatores de temperatura anisotrópicos para todos os átomos, excetuando-se os H's, são dados na Tabela (2.33). Distâncias e ângulos estão nas Tabelas (2.35) e (2.36). As coordenadas dos H's estão na Tabela (2.37). A ilustração da molécula foi feita utilizando-se o programa ORTEP32 *for Windows*[16] e os elipsóides de vibração representados com 50% de probabilidade.

O complexo é formado por dois átomos de Rutênio em ponte através de três ânions Brometo. Um átomo de Rutênio é também coordenado a um átomo um Bromo, a um Cloro e a um ligante trifenilfosfina. O outro átomo de Rutênio está ligado a duas trifenilarsinas e a uma molécula de monóxido de carbono. A Figura (2.15) ilustra a estrutura encontrada (os anéis fenil foram omitidos para melhor visualização). Uma molécula do solvente CH_2Cl_2 também foi cristalizada juntamente com o complexo e não está representada na figura. Esta estrutura é isomorfa à estrutura descrita na Seção (2.3) acima, e portanto, também isomorfa à estrutura determinada por Batista *et. al* [42]. Note-se que assim como na estrutura já publicada, uma molécula de diclorometano foi incorporada à rede cristalina. Como esperado, a distância entre os átomos de Rutênio e os brometos em ponte (valor médio 2,553Å) é significativamente maior que as correspondentes quando a ponte é de cloretos (valor médio 2,464Å).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 133

Identificação	$[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$
Fórmula	$Ru_2 Br_4 As_2 Cl_3 P O C_{56} H_{47}$
Peso molecular	1544,88
Temperatura	293(2) K
Radiação utilizada (CuK_{α})	1,54184 Å
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensões da cela unitária	$a = 14,766(2) \text{ Å}$
	$b = 18,519(2) \text{ Å} ; \beta = 100,085(1)^{\circ}$
	$c = 20,730(4) \text{ Å}$
Volume	$5581,2(1) \text{ Å}^3$
Z	4
Densidade (calculada)	$1,839 \text{ g/cm}^3$
Coeficiente de absorção	$10,947 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	3004
Dimensões do cristal	$0,50 \times 0,45 \times 0,38 \text{ mm}$
θ_{Limite}	$3,04 - 49,98^{\circ}$
$h_{min} , h_{max} ; k_{min} , k_{max} ; l_{min} , l_{max}$	$0,14; 0,18; -20,20$
No.Reflexões coletadas	6081
No.Reflexões independentes	5738 [R(int) = 0,0851]
Refinamento	mínimos quadrados (F^2)
Reflexões / parâmetros	5738 / 493
Goodness-of-fit sobre F^2	1,066
Índices R Final [$I > 2\sigma(I)$]	$R = 0,0955, R_w = 0,2634$
Índices R (todas as reflexões)	$R = 0,1364, R_w = 0,3044$
Fourier diferença final	$1,849 \text{ e } -2,122 \text{ e}^{-} . \text{Å}^{-3}$

Tabela 2.32: Dados cristalográficos do complexo $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$.

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 134

Átomo	x/a	y/b	z/c	Ueq	Átomo	x/a	y/b	z/c	Ueq
Ru(1)	1354(1)	1034(1)	2269(1)	39(1)	C(121)	-542(7)	2457(5)	2100(6)	48(6)
Ru(2)	3289(1)	516(1)	1750(1)	43(1)	C(122)	-327(8)	2910(7)	2640(5)	61(7)
Br(1)	1621(2)	652(2)	1131(2)	64(1)	C(123)	-1023(1)	3192(8)	2937(7)	81(9)
Br(2)	2430(2)	-42(2)	2589(2)	69(1)	C(124)	-1936(9)	3021(8)	2694(8)	102(1)
Br(3)	2911(3)	1647(2)	2330(2)	99(1)	C(125)	-2152(7)	2568(9)	2154(8)	99(1)
Br(4)	3781(2)	1270(2)	892(2)	93(1)	C(126)	-1455(7)	2286(7)	1858(7)	66(8)
As(1)	1322(2)	1337(2)	3394(2)	71(1)	C(131)	1087(6)	2833(5)	1464(4)	51(6)
As(2)	422(2)	2021(2)	1725(2)	56(1)	C(132)	1747(7)	2686(7)	1079(6)	46(6)
Cl(1)	3421(3)	-680(3)	1246(3)	47(2)	C(133)	2217(7)	3250(8)	841(6)	73(9)
P(3)	4791(3)	375(3)	2280(3)	36(1)	C(134)	2026(8)	3960(8)	988(7)	80(9)
O(1)	-221(1)	57(1)	2245(1)	67(5)	C(135)	1366(9)	4107(6)	1373(7)	89(1)
C(1)	348(2)	448(1)	2254(1)	49(6)	C(136)	896(7)	3543(5)	1610(5)	64(8)
Cl(2)	6556(2)	2365(1)	396(1)	260(1)	C(211)	238(8)	1122(9)	3731(7)	45(6)
Cl(3)	4740(2)	2324(2)	-302(1)	305(1)	C(212)	-615(1)	1234(9)	3338(6)	45(6)
C(2)	5610(5)	1810(4)	90(4)	240(3)	C(213)	-1415(8)	1154(1)	3598(8)	66(8)
C(111)	-285(9)	1747(9)	896(7)	44(6)	C(214)	-1362(1)	962(1)	4252(9)	82(1)
C(112)	-555(1)	1040(8)	739(8)	50(7)	C(215)	-510(1)	850(9)	4645(6)	59(7)
C(113)	-1052(1)	881(9)	122(9)	75(1)	C(216)	290(9)	930(9)	4385(7)	57(7)
C(114)	-1280(1)	1428(1)	-337(6)	83(1)	C(221)	1527(1)	2305(8)	3680(9)	66(8)
C(115)	-1010(3)	2134(1)	-179(8)	96(1)	C(222)	1166(2)	2561(1)	4212(9)	82(1)
C(116)	-512(2)	2294(7)	437(9)	66(8)	C(223)	1308(2)	3275(1)	4411(1)	107(1)

Tabela 2.33: Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$.

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 135

Átomo	x/a	y/b	z/c	Ueq	Átomo	x/a	y/b	z/c	Ueq
C(224)	1811(2)	3734(9)	4078(1)	150(2)	C(316)	5712(1)	953(8)	3475(9)	70(8)
C(225)	2173(2)	3478(1)	3546(1)	160(2)	C(321)	5025(1)	-468(8)	2772(8)	55(7)
C(226)	2031(2)	2764(1)	3347(1)	95(1)	C(322)	5671(1)	-970(1)	2645(9)	75(9)
C(231)	2211(1)	829(1)	3958(9)	77(1)	C(323)	5834(1)	-1589(1)	3026(1)	101(1)
C(232)	2068(1)	102(1)	4077(1)	83(1)	C(324)	5350(2)	-1707(9)	3535(1)	98(1)
C(233)	2740(2)	-292(1)	4479(1)	134(2)	C(325)	4704(2)	-1205(1)	3662(9)	86(1)
C(234)	3562(2)	39(2)	4761(1)	150(3)	C(326)	4542(1)	-586(1)	3281(9)	69(8)
C(235)	3705(1)	765(2)	4642(1)	128(2)	C(331)	5670(1)	331(1)	1729(1)	75(9)
C(236)	3029(2)	1160(1)	4240(1)	107(1)	C(332)	6540(1)	618(1)	1947(1)	132(2)
C(311)	5242(1)	1097(9)	2847(9)	61(8)	C(333)	7200(1)	600(1)	1545(2)	130(2)
C(312)	5223(1)	1795(1)	2599(8)	69(8)	C(334)	6991(2)	295(2)	924(2)	170(3)
C(313)	5673(1)	2349(8)	2979(1)	97(1)	C(335)	6121(2)	7(2)	706(1)	135(2)
C(314)	6142(1)	2205(1)	3607(1)	79(9)	C(336)	5461(1)	25(1)	1108(1)	98(1)
C(315)	6161(1)	1507(1)	3855(8)	105(1)					

Tabela 2.33:(Continuação).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 136

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ru(1)	27(1)	32(1)	59(1)	-3(1)	12(1)	-5(1)
Ru(2)	32(1)	39(1)	60(1)	-1(1)	14(1)	1(1)
Br(1)	51(2)	67(2)	74(2)	-8(2)	12(1)	3(1)
Br(2)	59(2)	55(2)	96(2)	6(2)	22(2)	3(1)
Br(3)	82(2)	92(3)	126(3)	1(2)	28(2)	-6(2)
Br(4)	77(2)	97(3)	108(3)	7(2)	29(2)	6(2)
As(1)	57(2)	73(2)	84(2)	0(2)	16(2)	-3(2)
As(2)	47(2)	49(2)	74(2)	1(2)	13(1)	-3(1)
Cl(1)	26(3)	51(3)	66(4)	-5(3)	14(3)	3(2)
P(3)	18(3)	35(3)	56(4)	3(3)	9(3)	3(2)
O(1)	39(1)	59(1)	106(2)	5(1)	21(1)	-17(1)
C(1)	25(1)	46(2)	78(2)	6(1)	15(1)	-20(1)
C(111)	15(1)	51(2)	66(2)	11(1)	8(1)	3(1)
C(112)	16(1)	80(2)	56(2)	7(1)	4(1)	-11(1)
C(113)	44(2)	100(2)	90(2)	-40(2)	30(2)	-51(2)
C(114)	62(2)	130(3)	53(2)	20(2)	9(2)	-10(2)
C(115)	70(2)	80(3)	140(4)	10(2)	30(2)	-15(2)
C(116)	42(2)	80(2)	64(2)	6(2)	-27(1)	8(1)
C(121)	62(2)	34(1)	49(2)	-4(1)	16(1)	1(1)
C(122)	57(2)	78(2)	51(2)	2(2)	15(1)	20(2)
C(123)	90(2)	62(2)	100(3)	6(2)	50(2)	8(2)
C(124)	130(3)	70(2)	120(3)	-10(2)	60(3)	50(2)

Tabela 2.34: Parâmetros de deslocamento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) para o complexo $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ (continua na próxima página).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 137

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(125)	70(2)	80(2)	160(4)	0(2)	50(2)	-2(2)
C(126)	53(2)	67(2)	80(2)	2(2)	14(2)	17(2)
C(131)	49(2)	59(2)	45(2)	3(1)	6(1)	-11(1)
C(132)	62(2)	47(2)	28(1)	6(1)	2(1)	6(1)
C(133)	54(2)	110(3)	58(2)	28(2)	18(1)	-14(2)
C(134)	100(2)	80(2)	60(2)	25(2)	20(2)	-20(2)
C(135)	120(3)	45(2)	100(3)	8(2)	0(2)	-39(2)
C(136)	66(2)	35(2)	90(2)	-23(1)	16(2)	-19(1)
C(211)	42(2)	39(1)	57(2)	-8(1)	15(1)	-3(1)
C(212)	54(2)	43(1)	45(1)	10(1)	28(1)	20(1)
C(213)	56(2)	80(2)	70(2)	3(2)	28(2)	-6(2)
C(214)	80(2)	60(2)	120(3)	5(2)	70(2)	-10(2)
C(215)	65(2)	49(2)	69(2)	4(1)	32(2)	-5(1)
C(216)	44(2)	62(2)	64(2)	8(1)	6(1)	17(1)
C(221)	38(1)	50(2)	100(2)	8(2)	-3(2)	-15(1)
C(222)	120(3)	80(2)	52(2)	-27(2)	45(2)	0(2)
C(223)	150(4)	70(2)	100(3)	-20(2)	40(3)	0(2)
C(224)	140(4)	130(4)	200(5)	-80(4)	70(4)	-60(3)
C(225)	190(4)	100(3)	220(5)	-90(3)	170(4)	-60(3)
C(226)	100(2)	80(2)	130(3)	-70(2)	90(2)	-40(2)
C(231)	47(2)	150(3)	31(2)	-14(2)	-8(1)	29(2)
C(232)	80(2)	110(3)	70(2)	50(2)	33(2)	50(2)
C(233)	130(3)	210(5)	90(3)	40(3)	80(3)	90(4)
C(234)	150(4)	270(7)	50(2)	60(3)	30(3)	170(5)
C(235)	80(3)	200(5)	100(3)	-20(3)	10(2)	50(3)

Tabela 2.34: (Continuação).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 138

Átomo	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(236)	80(3)	160(4)	80(2)	-20(2)	-10(2)	50(3)
C(311)	13(2)	100(2)	70(2)	-14(2)	8(1)	-10(1)
C(312)	58(2)	27(2)	120(3)	1(2)	9(2)	-3(1)
C(313)	50(2)	50(2)	190(4)	20(2)	20(2)	18(2)
C(314)	52(2)	90(3)	90(2)	-4(2)	-6(2)	-23(2)
C(315)	100(3)	70(2)	130(3)	0(2)	0(2)	-30(2)
C(316)	59(2)	70(2)	80(2)	-7(2)	-2(2)	3(2)
C(321)	35(1)	56(2)	68(2)	-15(1)	-8(1)	11(1)
C(322)	47(2)	80(2)	90(2)	-27(2)	-12(2)	17(2)
C(323)	90(3)	70(2)	130(3)	-30(2)	-20(2)	33(2)
C(324)	130(3)	70(2)	80(2)	-5(2)	-20(2)	30(2)
C(325)	80(2)	90(3)	80(2)	-10(2)	13(2)	-10(2)
C(326)	54(2)	57(2)	100(2)	27(2)	21(2)	25(1)
C(331)	55(2)	65(2)	110(3)	-1(2)	30(2)	17(2)
C(332)	50(2)	110(3)	250(5)	-100(3)	50(3)	-50(2)
C(333)	60(2)	80(3)	270(6)	-40(3)	90(3)	-12(2)
C(334)	190(6)	80(3)	300(8)	-10(4)	170(6)	20(3)
C(335)	100(3)	180(5)	130(3)	80(3)	60(3)	80(3)
C(336)	57(2)	130(3)	120(3)	-10(3)	50(2)	0(2)

Tabela 2.34: (Continuação).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 139

Átomo	Compr.Lig.(Å)
Ru(1)-C(1)	1.84(2)
Ru(1)-As(1)	2.407(4)
Ru(1)-As(2)	2.443(3)
Ru(1)-Br(3)	2.547(4)
Ru(1)-Br(1)	2.559(3)
Ru(1)-Br(2)	2.562(3)
Ru(2)-P(3)	2.312(5)
Ru(2)-Br(4)	2.470(4)
Ru(2)-Cl(1)	2.471(6)
Ru(2)-Br(3)	2.526(4)
Ru(2)-Br(2)	2.543(4)
Ru(2)-Br(1)	2.581(3)
As(1)-C(231)	1.85(2)
As(1)-C(221)	1.897(1)
As(1)-C(211)	1.898(1)
As(2)-C(111)	1.915(1)
As(2)-C(121)	1.916(1)
As(2)-C(131)	1.925(9)
P(3)-C(311)	1.83(2)
P(3)-C(321)	1.86(2)
P(3)-C(331)	1.88(2)
O(1)-C(1)	1.11(2)
Cl(2)-C(2)	1.75(7)
Cl(3)-C(2)	1.69(7)

Tabela 2.35: Comprimentos de ligação selecionados do complexo $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ (os grupos fenil foram refinados como grupos rígidos).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 140

Átomos	Ângulo(°)	Átomos	Ângulo(°)
C(1)-Ru(1)-As(1)	90.1(8)	P(3)-Ru(2)-Br(1)	178.4(2)
C(1)-Ru(1)-As(2)	92.6(8)	Br(4)-Ru(2)-Br(1)	87.85(1)
As(1)-Ru(1)-As(2)	99.67(1)	Cl(1)-Ru(2)-Br(1)	91.0(2)
C(1)-Ru(1)-Br(3)	170.1(8)	Br(3)-Ru(2)-Br(1)	83.38(1)
As(1)-Ru(1)-Br(3)	91.07(1)	Br(2)-Ru(2)-Br(1)	80.41(1)
As(2)-Ru(1)-Br(3)	96.88(1)	Ru(1)-Br(1)-Ru(2)	81.75(1)
C(1)-Ru(1)-Br(1)	94.4(8)	Ru(2)-Br(2)-Ru(1)	82.43(1)
As(1)-Ru(1)-Br(1)	171.90(1)	Ru(2)-Br(3)-Ru(1)	83.07(1)
As(2)-Ru(1)-Br(1)	86.92(1)	C(231)-As(1)-C(221)	103.1(1)
Br(3)-Ru(1)-Br(1)	83.41(1)	C(231)-As(1)-C(211)	102.2(8)
C(1)-Ru(1)-Br(2)	90.5(7)	C(221)-As(1)-C(211)	100.5(7)
As(1)-Ru(1)-Br(2)	92.72(1)	C(231)-As(1)-Ru(1)	111.1(6)
As(2)-Ru(1)-Br(2)	167.22(1)	C(221)-As(1)-Ru(1)	119.6(6)
Br(3)-Ru(1)-Br(2)	79.64(1)	C(211)-As(1)-Ru(1)	118.0(5)
Br(1)-Ru(1)-Br(2)	80.48(1)	C(111)-As(2)-C(121)	98.6(6)
P(3)-Ru(2)-Br(4)	91.5(2)	C(111)-As(2)-C(131)	100.3(6)
P(3)-Ru(2)-Cl(1)	87.7(2)	C(121)-As(2)-C(131)	103.7(4)
Br(4)-Ru(2)-Cl(1)	98.5(2)	C(111)-As(2)-Ru(1)	113.0(5)
P(3)-Ru(2)-Br(3)	98.1(2)	C(121)-As(2)-Ru(1)	121.8(3)
Br(4)-Ru(2)-Br(3)	89.51(1)	C(131)-As(2)-Ru(1)	116.2(3)
Cl(1)-Ru(2)-Br(3)	170.1(2)	C(311)-P(3)-C(321)	104.4(8)
P(3)-Ru(2)-Br(2)	100.4(2)	C(311)-P(3)-C(331)	102.1(9)
Br(4)-Ru(2)-Br(2)	165.28(1)	C(321)-P(3)-C(331)	102.5(9)
Cl(1)-Ru(2)-Br(2)	90.6(2)	C(311)-P(3)-Ru(2)	115.8(6)
Br(3)-Ru(2)-Br(2)	80.39(1)	C(321)-P(3)-Ru(2)	115.1(6)

Tabela 2.36: Ângulos interatômicos selecionados do complexo $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ (continua na próxima página).

2.8. Estrutura Cristalina do $[Ru_2ClBr_4(CO)(AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ 141

Átomos	Ângulo(°)
C(331)-P(3)-Ru(2)	115.1(7)
O(1)-C(1)-Ru(1)	175(2)
Cl(3)-C(2)-Cl(2)	110(5)
C(112)-C(111)-As(2)	123.3(1)
C(116)-C(111)-As(2)	116.7(1)
C(122)-C(121)-As(2)	120.0(4)
C(126)-C(121)-As(2)	119.9(4)
C(136)-C(131)-As(2)	123.1(3)
C(132)-C(131)-As(2)	116.9(3)
C(212)-C(211)-As(1)	119.2(9)
C(216)-C(211)-As(1)	120.4(9)
C(222)-C(221)-As(1)	120.5(1)
C(226)-C(221)-As(1)	119.5(1)
C(232)-C(231)-As(1)	119(2)
C(236)-C(231)-As(1)	121(2)
C(312)-C(311)-P(3)	117.5(1)
C(316)-C(311)-P(3)	121.9(1)
C(322)-C(321)-P(3)	121.5(1)
C(326)-C(321)-P(3)	118.5(1)
C(332)-C(331)-P(3)	118.9(1)
C(336)-C(331)-P(3)	121.1(1)

Tabela 2.36: (Continuação).

Átomo	x/a	y/b	z/c	Átomo	x/a	y/b	z/c
H(2A)	5785	1459	-205	H(132)	1874	2211	981
H(2B)	5409	1561	453	H(133)	2658	3151	584
H(112)	-403	674	1046	H(134)	2340	4337	829
H(113)	-1233	408	17	H(135)	1238	4582	1471
H(114)	-1613	1321	-749	H(136)	454	3642	1868
H(115)	-1162	2500	-486	H(212)	- 650	1363	2901
H(116)	-332	2766	543	H(213)	-1985	1229	3335
H(122)	284	3025	2802	H(214)	-1898	908	4426
H(123)	-879	3496	3297	H(215)	-475	721	5083
H(124)	-2402	3210	2893	H(216)	860	855	4648
H(125)	-2762	2453	1992	H(222)	829	2254	4435
H(126)	-1599	1982	1497	H(223)	1066	3446	4767

Tabela 2.37: Coordenadas dos átomos de Hidrogênio ($\times 10^4$) do complexo $[Ru_2ClBr_4(CO) (AsPh_3)_2(PPh_3)].CH_2Cl_2$ (o fator de temperatura isotrópico de cada H foi fixado em 1,2 vezes o fator de temperatura isotrópico do átomo ao qual está ligado).

Átomo	x/a	y/b	z/c	Átomo	x/a	y/b	z/c
H(224)	1906	4211	4211	H(316)	5725	486	3641
H(225)	2510	3785	3322	H(322)	5994	-891	2305
H(226)	2273	2593	2991	H(323)	6266	-1925	2941
H(232)	1521	-119	3888	H(324)	5459	-2122	3790
H(233)	2649	-778	4559	H(325)	4381	-1284	4003
H(234)	4014	-225	5030	H(326)	4109	-250	3366
H(235)	4252	987	4831	H(332)	6680	823	2362
H(236)	3125	1646	4161	H(333)	7781	793	1691
H(312)	4909	1892	2178	H(334)	7432	282	655
H(313)	5660	2817	2813	H(335)	5981	-197	291
H(314)	6443	2576	3862	H(336)	4880	-167	962
H(315)	6475	1411	4276				

Tabela 2.37: Continuação.

2.8. Estrutura Cristalina do $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)].\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 144

Figura 2.15: Estrutura cristalográfica encontrada para o complexo binuclear de rutênio $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)].\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (os grupos fenil e o solvente encontrado foram omitidos para melhor visualização).

2.8. Estrutura Cristalina do $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 145

Figura 2.16: Representação da estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ encontrada. A molécula de solvente não está representada.

Capítulo 3

Considerações Finais

Dentre as estruturas resolvidas, a estrutura do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ foi decisiva na interpretação dos resultados de EPR, pois claramente indicou a presença de uma ligação de hidrogênio entre uma molécula de água de um complexo com um cloreto de um complexo vizinho na rede cristalina. Esta ligação serve como caminho para o acoplamento entre as espécies paramagnéticas de Ru(III) dos dois complexos interligados.

A estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ mostrou-se similar ao complexo previamente determinado[42], com a interessante diferença da ausência de uma molécula de diclorometano solvatada na rede cristalina. Quanto à estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$, esta não correspondeu à estrutura esperada pela síntese, a qual previa a presença de apenas dois brometos em ponte e não três como foi encontrado. Isto talvez tenha ocorrido devido à sua cristalização ter acontecido juntamente com a cristalização do composto de partida.

A estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$ mostrou tratar-se do composto de partida usado para a síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{ClBr}_4(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_2(\text{PPh}_3)]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ e não uma outra forma cristalina do mesmo complexo como

se pensou. O complexo $[\text{FeC}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}]$ teve suas expectativas confirmadas com os grupos esperados sendo $\text{R}'=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{S}$ e $\text{R}''=\text{fenil}$. E quanto ao complexo $[\text{pyH}][\text{Ru Cl}_4 (\text{dmso}) (\text{py})].(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{1/2}$, este também teve suas expectativas estruturais correspondidas.

Assim, este trabalho contribuiu de forma positiva para as pesquisas do Prof.Dr.Alzir A.Batista e seu grupo de trabalho, na medida em que forneceu informações cristalográficas relevantes sobre os compostos por ele cedidos, indicando rotas para os procedimentos de síntese subsequentes.

O trabalho desenvolvido nesta dissertação certamente foi muito positivo na formação científica do candidato, uma vez que os conhecimentos adquiridos servirão como porta de entrada a futuros estudos na área de cristalografia de macromoléculas, classe de problemas que será abordada no doutoramento.

Bibliografia

- [1] Lima-de-Faria, J. (Editor), (1990), Historical Atlas of Crystallography:
Published for The International Union of Crystallography, by Klummer
Academic Publishers.
- [2] Friedrich, W., Knipping, P. & von Laue, M.T., (1912) - *Interferenz-
Erscheinungen bei Röntgenstrahlen, Sitzungsberichte der Mathematisch-
Physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wis-
sensschaften zu Munchen*, 303.
- [3] Barlow, W., (1883). *Nature*, **29**, 186.
- [4] Karle, J. & Hauptman, H., (1950). *Acta Cryst.*, **3**, 165.
- [5] Sayre, D., (1952). *Acta Cryst.*, **5**, 60.
- [6] Zachariasen, W.H., (1952). *Acta Cryst.*, **5**, 68.
- [7] Zachariasen, W.H., (1965). *Acta Cryst.*, **4**, 703.
- [8] Cochran, W., (1952). *Acta Cryst.*, **5**, 65.
- [9] Woolfson, M.M., (1954). *Acta Cryst.*, **7**, 61.
- [10] Hughes, E.W., (1949). *Acta Cryst.*, **2**, 37.

- [11] Thomson, J.J., (1906), *Conduction of Electricity Through Gases*, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, England.
- [12] Jensen, L.H., Stout, G.H., (1989), *X-Ray Structure Determination, a Practical Guide*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York.
- [13] Trueblood, K.N., Glusker, J.P., (1985), *Crystal Structure Analysis, a Primer*, 2nd Ed., Oxford University Press, New York.
- [14] Giacovazzo, C. (Editor): (1992), *Fundamentals of Crystallography - IUCr Texts on Crystallography*, Oxford Science Publications, New York.
- [15] *International Tables for X-Ray Crystallography*. (1962), Vol. I, III. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- [16] ORTEP32 for Windows - <http://www.ornl.gov/ortep/ortep.html>
- [17] Patterson, A.L., (1934). *Phys.Rev.*, **46**, 372.
- [18] Harker, D., (1936). *J.Chem.Phys.*, **4**, 381.
- [19] Sim, G.A., (1961), *Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis*, Pergamon Press, Oxford.
- [20] Bellandi Fo, J., (1985), *Funções Especiais*, Ed. Pappirus.
- [21] Arfken, G., (1971), *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York.
- [22] Woolfson, M.M., (1961), *Direct Methods in Crystallography*, Clarendon Press, Oxford.
- [23] Harker, D. & Kasper, J.S., (1948). *Acta Cryst.*, **1**, 70.
- [24] Karle, J. & Hauptman, H., (1950). *Acta Cryst.*, **3**, 181.

- [25] Hauptmann, H. & Karle, J., (1953), The Solution of the Phase Problem: I. The Centrosymmetric Crystal, Am. Crystallogr. Assoc. Monograph. No. 3. Polycrystal Book Service, New York.
- [26] Hauptmann, H. & Karle, J., (1956). *Acta Cryst.*, **9**, 45.
- [27] Giacovazzo, C., (1980), Direct Methods in Crystallography, Academic Press, London.
- [28] Lipton, H. & Cochran, W., (1968), The Determination of Crystal Structures, G. Bells & Sons, London.
- [29] Cochran, W. & Woolfson, M.M., (1955). *Acta Cryst.*, **8**, 1.
- [30] Cochran, W. (1955). *Acta Cryst.*, **8**, 473.
- [31] Karle, J. e Hauptman, H., (1956). *Acta Cryst.*, **9**, 635.
- [32] Karle, J. & Karle, I.L., (1966). *Acta Cryst.*, **21**, 849.
- [33] Cascarano, G., *et al*, (1987). *Acta Cryst.*, **A43**, 22.
- [34] Woolfson, M.M., (1987). *Acta Cryst.*, **A43**, 593.
- [35] Roof, R.B., (1969), A Theoretical Extension of the Reduced Cell Concept in Crystalligraphy. Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, Energy Commission, USA.
- [36] CAD-4 Operation Manual. Enraf-Nonius, (1977), Delft-Holland.
- [37] Kerr, K.A. & Asmore, J.P., (1987). *Acta Cryst.*, **A30**, 176.
- [38] Buerger, M.J., (1960), Crystal Structure Analysis, John Wiley & Sons, New York.

- [39] Walker, N., Stuart,D., (1983). *Acta Cryst.*, **A39**, 158.
- [40] Sheldrick, G.M.(1986). Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridge, England.
- [41] Sheldrick, G.M.(1993). SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany.
- [42] Batista A.A. *et al*, (1993). *J.Coord.Chem.*, **30**, 345.
- [43] Batista A.A. *et al*, (1994). *Polyhedron*, Vol.13, 4, 689.

Apêndice A

Seções de Harker

O grupo espacial $P2_1$, por exemplo, tem posições equivalentes em

$$x, y, z \quad (A.1)$$

$$\bar{x}, y + \frac{1}{2}, \bar{z} \quad (A.2)$$

e terá vetores entre átomos equivalentes na seção de Harker com coordenadas $(2x, \frac{1}{2}, 2z)$. De fato,

$$\begin{aligned} u &= x - \bar{x} = 2x \\ v &= y - (y + \frac{1}{2}) = -\frac{1}{2} = \frac{1}{2} \\ w &= z - \bar{z} = 2z \end{aligned} \quad (A.3)$$

No caso do grupo espacial $P\bar{1}$, as posições equivalentes são

$$\begin{aligned} x, y, z \\ \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \end{aligned} \quad (A.4)$$

o que nos leva às coordenadas na seção de Harker $(2x, 2y, 2z)$. Neste caso em particular, pode-se obter as coordenadas do átomo na cela unitária apenas dividindo-as por dois.

Apêndice B

Desigualdades de Harker e Kasper

Para os propósitos dos Métodos Diretos o fator de estrutura não é o melhor a ser usado. É melhor considerar-se os fatores de estrutura como que provenientes de átomos pontuais (considerando a densidade eletrônica uma função δ) sem movimento térmico. Existem dois fatores de estrutura que se pode usar:

- o fator de estrutura unitário $U(\vec{H})$

deve satisfazer as relações

$$\langle |U(\vec{H})|^2 \rangle = \sum_j^N n_j^2 \quad (\text{B.1})$$

e

$$0 \leq |U(\vec{H})| \leq 1 \quad (\text{B.2})$$

onde $n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j}$ e f_j é o fator de espalhamento do j-ésimo átomo e $\vec{H} = (h, k, l)$.

• o fator de estrutura normalizado $E(\vec{H})$

que deve satisfazer

$$\langle | E(\vec{H}) |^2 \rangle = 1 \quad (\text{B.3})$$

e para átomos iguais

$$E^2(\vec{H}) = \frac{U^2(\vec{H})}{\langle | U(\vec{H}) |^2 \rangle} \quad (\text{B.4})$$

$$E(\vec{H}) = \sqrt{N} \quad U(\vec{H}) \quad (\text{B.5})$$

Harker & Kasper usaram principalmente[34] a desigualdade de Cauchy

$$\left| \sum_{j=1}^N \right|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (\text{B.6})$$

que na sua forma integral[38] fica sendo a conhecida desigualdade de Schwartz

$$\left| \int f g d\sigma \right|^2 \leq \left(\int |f|^2 d\sigma \right) \left(\int |g|^2 d\sigma \right) \quad (\text{B.7})$$

$U(\vec{H})$ na sua forma integral é

$$U(\vec{H}) = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] dx dy dz \quad (\text{B.8})$$

, aplicando ao grupo espacial $P\bar{1}$ onde existe um centro de inversão e tomando um deles como origem

$$\rho(x, y, z) = \rho(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$$

(B.8) fica só com sua parte real e identificando

$$f = \left[\frac{V}{Z} \rho(x, y, z) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$g = \left[\frac{V}{Z} \rho(x, y, z) \right]^{\frac{1}{2}} \cos 2\pi (hx + ky + lz)$$

$$d\sigma = dxdydz$$

podemos voltar à desigualdade de Schwartz e calcular

$$\begin{aligned} |U(\vec{H})|^2 &\leq \left[\frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) dxdydz \right] \\ &\times \left[\frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \cos^2 2\pi (hx + ky + lz) dxdydz \right] \quad (\text{B.9}) \end{aligned}$$

e obter

$$|U(\vec{H})|^2 \leq \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} U(2\vec{H}) \right] \quad (\text{B.10})$$

mostrando que, conhecido o valor de $U(\vec{H})$ pode-se determinar o sinal de $U(2\vec{H})$ ($U(2\vec{H}) = U_{2h2k2l}$).

Para um cristal que possua um eixo de ordem dois paralelo à c

$$\rho(x, y, z) = \rho(\bar{x}, \bar{y}, z) \quad (\text{B.11})$$

, tomando um dos eixos paralelos à c como origem

$$U(\vec{H}) = \frac{V}{Z} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \exp[2\pi i(lz)] \cos 2\pi(hx + ky) dxdydz \quad (\text{B.12})$$

identificando

$$\begin{aligned} f &= \left[\frac{V}{Z} \rho(x, y, z) \right]^{\frac{1}{2}} \\ g &= \left[\frac{V}{Z} \rho(x, y, z) \right]^{\frac{1}{2}} \exp[2\pi i(lz)] \cos 2\pi(hx + ky) \\ d\sigma &= dxdydz \end{aligned}$$

e substituindo na desigualdade de Schwartz e calculando

$$|U(\vec{H})|^2 \leq \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2} U_{2h2k0} \right] \quad (\text{B.13})$$

Pode-se proceder da mesma forma para outros elementos de simetria e para relações entre as intensidades, do tipo $[U(\vec{H}) \pm U(\vec{H}')]]$ por exemplo.

Entretanto, estas relações são desigualdades e para determinados valores das intensidades $U(\vec{H})$ e determinadas operações de simetria elas deixam de ser válidas ou confiáveis. Por exemplo, se na Equação (B.10) $|U(\vec{H})|^2$ for menor que $\frac{1}{2}$, 0,40 digamos, o sinal de $U(2\vec{H})$ pode ser qualquer e assim nada pode-se afirmar sobre o sinal de $U(\vec{H})$. Consequentemente as desigualdades de Harker & Kasper são de uso limitado.