BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
t. 19.622

NÃO CIRCULA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Estudos Cristaloquímicos Por Difração De Raio - X

Antonio Carlos Trindade

*Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Julio Zukerman-Schpector

São Paulo

2000

*FAPESP

DEDALUS - Acervo - CQ

30100003889

BIBLIOTECA

19.622

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Trindade, Antonio Carlos
T833e Estudos cristaloquímicos por difração de raio-X / Antonio Carlos Trindade. -- São Paulo, 2000.
99p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Zukerman-Schpector, Julio

1. Raio X: Difração: Cristalografia 2. Cristalografia I. T. II. Zukerman-Schpector, Julio, orientador.

548.83 CDD

"Estudos Cristaloquímicos por Difração de Raio-X".

ANTONIO CARLOS TRINDADE

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS - ÁREA: FÍSICO-QUÍMICA

Aprovada por:

Prof. Dr. JULIO ZUKERMAN SCHPECTOR
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. REGINA HELENA PORTO FRANCISCO
IQSC - USP

Prof. Dr. PEDRO OLIVER DUNSTÁN LOZANO
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
12 DE DEZEMBRO DE 2000.

A Deus que nos concede a cada dia

Uma página de vida nova

No livro do tempo.

Aquilo que colocamos nela

Corre por nossa conta.

(Emmanuel)

A minha esposa,

Omara

Obrigado por todo seu apoio, paciência,

Incentivo e carinho nos momentos difíceis,

Por estar sempre ao meu lado,

Com seu ombro amigo,

Quando tudo parecia estar acabado.

Saiba que voce é, e sempre será parte da minha vida.

Ao Professor Júlio Zukerman-Schpector

Pela confiança depositada e apoio sempre constante,

Pelo exemplo de profissionalismo,

Dedicação e paciência,

Pela amizade e exemplo de vida.

Ao Professor Geraldo Vicentini,

O meu muito obrigado

Pelo interesse dispensado

Em todos estes anos e pelo incentivo

Nos momentos difíceis.

Aos meus pais,

Iolanda e Benedito,

Pela confiança e pelo apoio,

Pela educação segura e carinhosa,

Por me guiarem na vida

Com exemplos de humildade,

Paciência e dedicação,

E amor ao próximo.

Aos meus irmãos,

José Luiz, Cristina e Kelly,

Pela confiança e apoio

Sempre constantes e

Aos meus sobrinhos,

Rodrigo e Giovanna,

Pelos momentos de alegria.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Ao Professor Pedro O. Dunstán por ter cedido as amostras, fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos amigos do laboratório, Carlinhos, Cida, Cristina, D. Fátima, Hubert, Kiyoe, Marcelo, Pedro, Pérpetua e Teresa pelos momentos de alegria e companheirismo vividos.

Ao Instituto de Química por me conceder a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos colegas Carlos Vital, Elias e Marcos pela amizade.

À Creusa pela oportunidade de início nesta jornada.

À Cibele e todo pessoal da secretaria de pós-graduação pelo apoio sempre constante e pela amizade.

Ao Professor Paulo Celso Isolani pela atenção dispensada desde o início.

À Professora Lea Barbieri Zinner pelo apoio e pela amizade.

Ao Professor Fernando Rei Ornellas pela oportunidade concedida.

A tantas pessoas que se fizeram presentes no decorrer deste trabalho. Seria impossível citar todas, de qualquer forma muito obrigado.

Resumo

O estudo termoquímico de adutos de quelatos de acetilacetonatos com bases heterocíclicas, realizado pelo Prof. Dr. P. O. Dunstan do IQ da Unicamp, mostrou as seguinte ordem de basicidade: morfolina > piperidina> γ-picolina > piridina> quinolina> β-picolina> 4-cianopiridina> 3-cianopiridina.

No caso da 3-cianopiridina e da 4-cianopiridina a ordem esperada era a inversa da obtida, entretanto no caso da piridina, quinolina, morfolina e γ-picolina a ordem obtida foi a esperada

A inversão no caso da 3 e 4-cianopiridina foi atribuída a existência de ligações de hidrogênio, que não deveriam estar presentes nas outras estruturas. Para comprovar isto foi tentada a cristalização de todos os compostos, mas somente foram obtidos cristais adequados de seis compostos e sua estrutura tridimensional determinada por difração de raios-X.

Em todas as estruturas foi encontrado que o átomo de níquel está situado num centro de simetria, exceto no caso da γ-picolina no qual está numa posição de simetria m2m. O Ni(II) se encontra em todas as estruturas octaedricamente ligado a dois ânions acetilacetonato (AcAc) equatoriais e a dois ligantes em uma configuração *trans*. As distâncias $Ni\text{-}O_{AcAc}$ mostram que o poliedro de coordenação apresenta diferentes graus da chamada distorção tetragonal.

Os estudos cristalográficos mostram a existência de ligações de hidrogênio em todos os compostos. Os tipos de ligações de hidrogênio encontradas são do tipo C-H...N, C-H...O e C-H...π. Mais ainda, no caso da 3 e 4-cianopiridina elas apresentam um conjunto de ligações de hidrogênio muito similares.

Abstract

The thermochemical studies of adducts of Ni(II) acetylacetonate chelate with heterocyclic bases, accomplished by Prof. Dr. P. O. Dunstan of IQ-UNICAMP, showed the following basicity order: morpholine> piperidine> γ-picoline> pyridine> quinoline> β-picoline> 4-cyanopyridine> 3-cyanopyridine.

In the case of 3-cianopyridine and 4-cianopyridine the expected order was the inverse of the one obtained, and in the case of the pyridine, quinoline, morpholine and γ-picoline the order was the expected one.

The inversion in the case of 3 and 4-cyanopyridine was postulated to be due to the existence of hydrogen bonds, that should not be present in the other structures. To check this hypothesis it was tried the recrystalization of all the compounds, but only suitable crystals of six of them, namely 3 and 4-cyanopyridine, pyridine, quinoline, morpholine and γ-picoline, were obtained and their three-dimensional structure determined by X-ray diffraction.

In the structures the nickel atom is sited on a center of symmetry, except in the case of the γ-picoline in which it is in a position of symmetry m2m. In all the structures the Ni(II) is octahedrically bonded to two equatorial acetylacetonate (AcAc) groups and two ligands that are in a *trans* configuration. The Ni-O_{AcAc} distances show that the coordination polyhedra present different degrees of the so called tetragonal distortion.

The cristallographics studies show the existence of hydrogen bonds in all the compounds. The types of hydrogen bonds found are: C-H...N, C-H...O and C-H...π. Moreover, in the case of 3 and 4-cyanopyridine these compounds present a similar pattern of hydrogen bonds.

Sumário

Introdução 01

Capítulo 1

Introdução Teórica 04

1.1 - Método para a obtenção dos dados cristalográficos 04

1.1.1 - Arranjo experimental 04

1.1.2 - Obtenção da cela unitária 05

1.1.3 - Varredura 07

1.2 - Tratamento dos Dados Cristalográficos 09

1.2.1 - A Lei de Bragg 09

1.2.2 - O Fator de estrutura 10

1.2.3 - Redução dos dados 13

1.2.3.1 - Introdução 13

1.2.3.2 - O fator de Lorentz 15

1.2.3.3 - O fator de polarização 16

1.2.3.4 - O fator de transmissão 17

1.3 - Resolução de Estruturas 19

1.3.1 - O problema da fase 19

1.3.2 - A função de Patterson 20

1.3.3 - Síntese de Fourier-Diferença 24

Capítulo 2

Estrutura Cristalina e Molecular dos adutos de acetilacetonato de Ni(II) quelatados com bases heterocíclicas **26**

2.1 - O problema 27

2.2 - Parte experimental 28

2.2.1 - Obtenção dos monocristais 28

2.2.2 - Coleta e redução dos dados experimentais 28

2.2.3 - Cálculo do modelo final 29

Capítulo 3

$Ni(AcAc)_2.2(piridina)$ **30**

3.1 –Cálculo do modelo final 32

3.2 - Resultados cristalográficos 34

3.3 - Análise dos resultados 37

Capítulo 4

$Ni(AcAc)_2.2(quinolina)$ **39**

4.1 - Cálculo do modelo final 41

4.2 - Resultados cristalográficos 43

4.3 - Análise dos resultados 47

Capítulo 5

$Ni(AcAc)_2.2$(3-cianopiridina) **50**

5.1 - Cálculo do modelo final 51

5.2 - Resultados cristalográficos 53

5.3 - Análise dos resultados 57

Capítulo 6

$Ni(AcAc)_2.2$(4-cianopiridina) **59**

6.1 - Cálculo do modelo final 60

6.2 - Resultados cristalográficos 62

6.3 - Análise dos resultados 66

Capítulo 7

$Ni(AcAc)_2.2$(morfolina) **68**

7.1 - Cálculo do modelo final 69

7.2 - Resultados cristalográficos 71

7.3 - Análise dos resultados 74

Capítulo 8

$Ni(AcAc)_2.2(\gamma$-picolina) **76**

8.1 - Cálculo do modelo final 79

8.2 - Resultados cristalográficos 81

8.3 - Análise dos resultados 84

Conclusões **87**

Referências Bibliográficas **89**

Apêndice 1 ..... **92**

Apêndice 2 ..... **95**

Apêndice 3 ..... **99**

Introdução

A cristalografia por difração de raios-X tem-se estabelecido como o método mais importante para os estudos, entre outros, de sistemas a nível molecular.

Desde o advento da computação na década de 50 e dos equipamentos de detecção controlados por computador, o desenvolvimento desta ciência tem ocorrido em progressão geométrica. Em conseqüência, a estrutura teórica, o números de métodos e os novos instrumentos para as mais diversas aplicações práticas, tem sido incrementados a níveis tais, que nos permitem colocar a cristalografia no mesmo plano que outras ciências especializadas, como por exemplo, a Teoria do Estado Sólido.

A cristalografia por difração de raios-X é uma ciência eminentemente interdisciplinar, cujo desenvolvimento tem possibilitado o avanço de várias outras áreas científicas. A determinação de estruturas tridimensionais de substâncias, sejam elas naturais ou sintéticas, tem sido fundamental, por exemplo, para o estudo e compreensão das relações entre propriedades físicas, químicas e terapêuticas e a estrutura a nível atômico; para a elucidação de mecanismos de reação nas pesquisas de rotas sintéticas, onde o conhecimento da estereoquímica dos compostos obtidos em cada etapa é imprescindível para planejar e estruturar os passos seguintes.

A análise estrutural por difração de raios-X tem trazido para vários campos do conhecimento humano, subsídios cuja importância não pode ser ignorada. Tão logo foram descobertos os raios-X, foram desvendados vários segredos envolvendo a natureza íntima da matéria. Informações imprescindíveis em muitos trabalhos de vanguarda talvez hoje não existissem sem os esforços contínuos dos cristalógrafos de raios-X.

Algumas áreas em que a cristalografia de raios-X é utilizada: a) em geologia, na análise de minerais; b) tecnologia de fibras; c) metalurgia; d) farmacologia molecular, onde o sítio ativo em medicamentos exercem um papel fundamental na ação terapêutica; e) química de coordenação, onde as técnicas

usuais de espectroscopia, muitas vezes, apresentam fenômenos que só são explicados satisfatoriamente após o conhecimento da estrutura cristalina.

A cristalografia de raios-X determina a estrutura e traz uma grande e profunda contribuição para a compreensão destas estruturas desde que é o método que permite, em condições favoráveis, revelar a posição dos átomos numa estrutura cristalina.

As primeiras estruturas cristalinas estudadas por difração de raios-X datam dos primeiros anos do século XX. Eram estruturas simples, contendo apenas dois tipos de átomos, mas tiveram uma importância fundamental para o desenvolvimento, por exemplo, da física do estado sólido. Nos últimos 30 anos a cristalografia por difração de raios-X se desenvolveu espetacularmente com o advento de rápidos computadores de grande capacidade de memória e equipamentos de medida mais sofisticados e acurados (difratômetros de quatro círculos e detetores de área) que tornaram possíveis as determinações de estruturas cristalinas tridimensionais de moléculas cada vez mais complexas até chegar as proteínas.

O presente trabalho teve por finalidade o aprendizado da cristalografia por difração de raios-X por monocristais, seguida da análise e interpretação dos dados obtidos. Isto foi cumprido através do estudo de problemas concretos, a saber:

a) Cristalização, determinação e refinamento das estruturas cristalinas e moleculares dos adutos de acetilacetonato de níquel (II) com bases heterocíclicas, como por exemplo: piridina, quinolina, morfolina, 3- e 4-cianopiridina e γ-picolina;
b) Interpretação dos resultados obtidos. De um modo geral esta etapa implicou no estudo detalhado da geometria molecular, ou seja, foi realizado um estudo do poliedro de coordenação ao redor do níquel, bem como da estrutura dos ligantes e suas interações intra e intermoleculares.

A escolha destes compostos foi arbitrária, pois correspondem a problemas circunstancialmente presentes na época. Entretanto, fazem parte de um amplo estudo sobre complexos de metais de transição com bases heterocíclicas que foi desenvolvido pelo Prof. Dr. Pedro O. Dunstan do Instituto de Química da UNICAMP. Vale ressaltar que os problemas e suas particularidades se constituíram em uma boa amostragem de problemas cristalográficos, os quais serão tratados posteriormente. O capítulo a seguir será dedicado a uma rápida e compacta visão dos fundamentos da cristalografia.

Introdução Teórica

1.1 - MÉTODO PARA A OBTENÇÃO DOS DADOS CRISTALOGRÁFICOS

1.1.1 Arranjo Experimental

Foi utilizado o difratômetro CAD-4 Mach3 da Enraf-Nonius, instalado no Instituto de Química da USP- São Paulo.

Este difratômetro consiste de um goniômetro com três graus de liberdade (goniômetro Kappa) , mais um quarto grau de liberdade para a posição do detetor. Na figura 1.1 pode-se ver o esquema do goniômetro Kappa.

A cabeça goniométrica e portanto o cristal está montado no eixo ϕ que está apoiado no bloco kappa (κ). Este bloco pode girar ao redor do eixo kappa, que é suportado pelo bloco ω, o qual por sua vez pode girar ao redor do eixo ω, suportado pela base do difratômetro.

O ângulo α entre os eixos κ e ω é nominalmente -50, o mesmo vale para o ângulo entre κ e ϕ.

O plano através do centro do difratômetro e perpendicular a ω é o chamado "plano horizontal", e é sobre este plano que as intensidades e posição dos raios difratados são medidos. O feixe incidente acha-se também sobre o plano horizontal, apontando para o centro do goniômetro.

O eixo X está na direção da fonte dos raios-X, o eixo Z é tomado na direção do eixo ω e o eixo Y completa um sistema ortogonal direito (fig. 1.1). O detetor está associado a um eixo 2θ independente, coincidente com o eixo ω.

As posições zero dos ângulos ϕ, κ ω e 2θ são definidas da seguinte maneira: o zero de ϕ é arbitrariamente definido como o ponto de rotação de ϕ em que a trava da cabeça goniométrica é paralela ao eixo +Y, quando κ e ω são simultaneamente zero. A posição $\omega = 0$ é obtida quando o eixo está no plano XY entre +X e +Z.

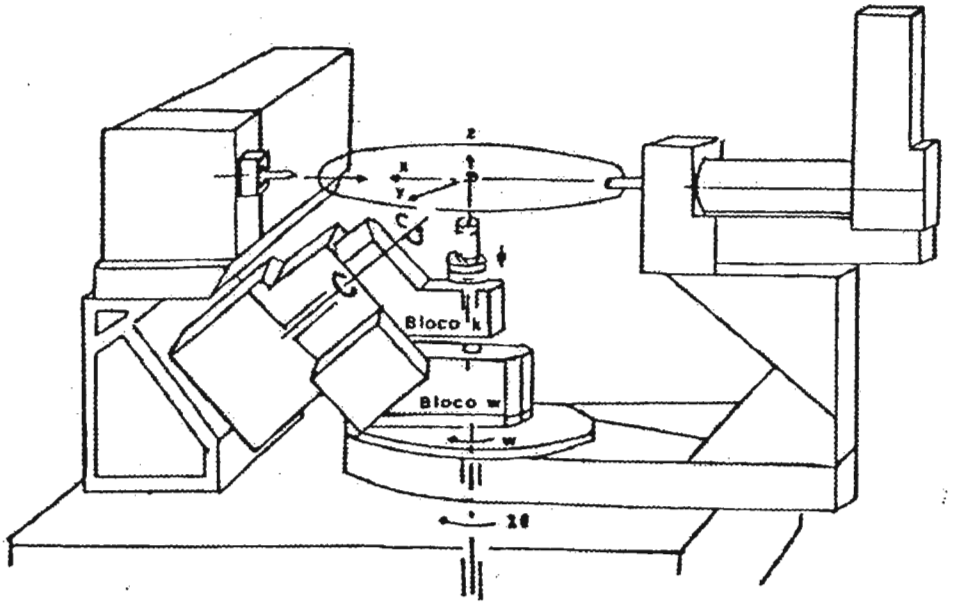


Figura 1.1 – Esquema do difratômetro CAD 4

O ângulo κ, para qual os eixos ω e ϕ coincidem é definido como $\kappa = 0$. Finalmente $2\theta = 0$ é definido como a rotação teta na qual o detetor coincide com a direção -X.

1.1.2 - Obtenção da Cela Unitária

Uma vez que o cristal se acha geometricamente centrado na interseção dos eixos do goniômetro, o primeiro passo é encontrar a orientação absoluta do sistema cristalino com respeito ao sistema XYZ fixo a cabeça goniométrica. Para isto é necessário que o difratômetro tenha centrado e armazenado as posições angulares de um certo número de reflexões, até 25. Baseado nestas é que se

compõe um conjunto de vetores **(V)**, em coordenadas XYZ, no qual estão incluídos os vetores espalhamento **(S_i)** calculados para cada uma da reflexões, mais os vetores soma e diferença **($S_{i\pm j}$)** de todas as combinações possíveis entre os **S_i** tomados dois a dois.

Do conjunto de vetores **V** selecionam-se 3 deles de acordo com o seguinte critério:

S_1 : menor vetor do conjunto **V**

S_2 : segundo menor vetor do conjunto e ainda é o mais perpendicular a **S_1**

S_3 : terceiro menor vetor e que é o mais perpendicular possível ao plano formado por **S_1** e **S_2** .

Estes três vetores compõem as colunas da matriz de orientação primária S(3,3). O volume v_1 encerrado pelos vetores deve ser comparado com o volume v_2 do paralelepípedo retangular definido por: $|\mathbf{S_1}|$, $|\mathbf{S_2}|$, $|\mathbf{S_3}|$.

Se os requisitos são satisfeitos, calcula-se os índices preliminares para as reflexões, usando a seguinte equação:

$$S(3,3)\begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} h \\ k \\ l \end{vmatrix}$$

Os índices assim calculados são geralmente fracionários mas por meio de sucessivos refinamentos, das posições angulares das reflexões achadas, vai-se calculando novos vetores base até se obter uma cela unitária tentativa.

A análise do tensor métrico associado permite obter a transformação para qualquer outra cela unitária e, em particular, para a que apresenta a simetria

máxima do sistema (Roof, 1969). Isto deve ser cuidadosamente analisado, pois a cela unitária tentativa calculada tende a ser a cela reduzida (Int. Tables, Vol. I).

Todas as etapas são efetuadas com a ajuda de um conjunto de programas que permitem uma ampla e rápida interação do operador com o sistema (CAD-4, 1990).

1.1.3 - Varredura

A forma como as intensidades dos feixes difratados é medida chama-se de varredura. Existem diferentes possibilidades de varredura com o difratômetro e cada uma delas varre volumes diferentes do espaço recíproco.

Entre as mais utilizadas acha-se a varredura ω na qual o cristal gira e o detetor permanece estacionário, e a θ-2θ na qual o movimento do detetor está acoplado (2:1) ao do cristal.

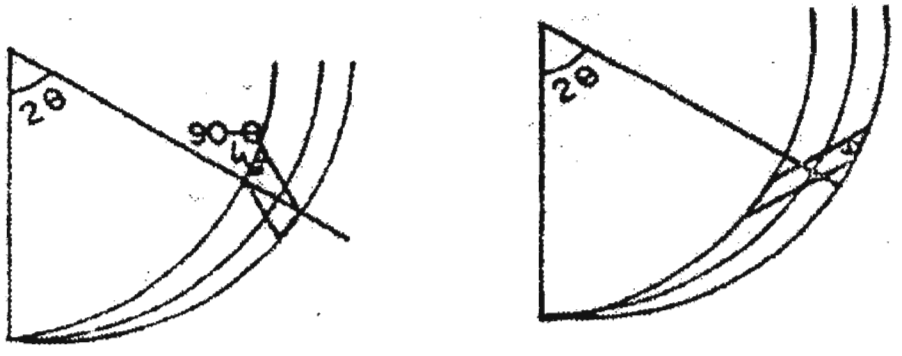


Fig. 1.2 - Volumes do espaço recíproco varridos por: a) varredura ω, b) θ-2θ.

Na fig. 1.2 apresentam-se os diagramas correspondentes aos volumes varridos em cada caso. A importância do conhecimento do volume varrido reside em que uma das correções necessárias para se obter fatores de estrutura muito exatos, a partir das intensidades, é a devida ao espalhamento térmico difuso. As fórmulas de correção e as aproximações utilizadas dependem destes volumes (Cooper & Rause, 1968).

Tendo em vista que foi utilizada o tipo θ-2θ dá-se a seguir um detalhe deste tipo de varredura.

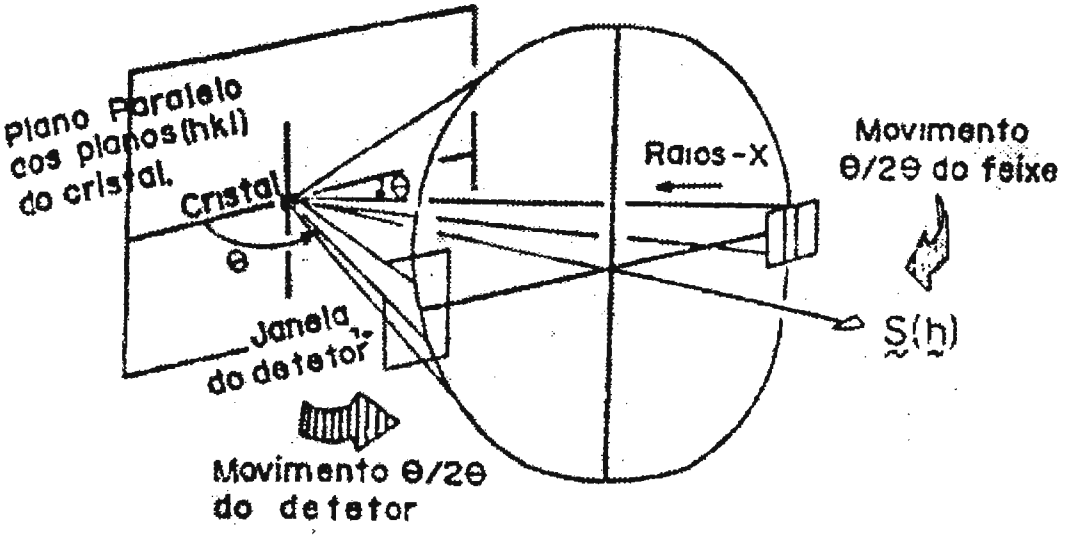


Figura 1.3 – Esquema de varredura θ-2θ (Zukerman-Schpector, 1982).

Seja um cristal irradiado por um feixe de raios-X monocromático e de comprimento de onda λ. Na fig. 1.3 vê-se um cone de semi-abertura (90-θ)° tal que o eixo do cone coincide com o vetor de espalhamento S. Se o ângulo θ satisfaz a equação de Bragg (equação 1.1) então o raio-X será difratado.

Relativo ao cristal a operação de varredura θ-2θ é um movimento simétrico do detetor e do feixe (na direção das flechas largas da fig. 1.3).

1.2 - Tratamento dos Dados Cristalográficos

1.2.1 - A Lei de Bragg

A relação formulada por W.L. Bragg e conhecida como a lei de Bragg é a seguinte:

$$n\lambda = 2d\,(hkl)\,\mathrm{sen}\theta \qquad (1.1)$$

que nos dá a condição para que possa ocorrer difração, onde:
d é a distância entre os planos
λ é o comprimento de onda dos raios-X
n é um número inteiro, chamado de ordem de reflexão
h, k, l são os índices de Miller da família de planos

Esta relação foi formulada por Bragg (Ladd & Palmer, 1994) considerando a difração como sendo a conseqüência de reflexões de feixes de raios-X por planos de átomos pertencentes à mesma família, ou seja paralelos e equivalentes entre si. Os raios-X penetram no cristal e um grande número de planos refletirão o feixe incidente, e as ondas interferirão construtivamente quando a equação 1.1 for satisfeita. Esta equação é satisfeita quando o feixe incidente e os planos estiverem a um determinado ângulo θ, que é o chamado ângulo de Bragg.

A lei de Bragg pode ser simplificada, sabendo-se que a família de planos de índices h'= nh, k'= nk, l'=nl possuem distância interplanar de d(h'k'l') = d(hkl)/n. Então a equação (1.1) será:

$$2d(h'k'l') \text{ sen } \theta = \lambda \qquad (1.2)$$

onde

$$2d(h'k'l') = \frac{d(hkl)}{n} \qquad (1.3)$$

Os raios espalhados por todos os átomos em todos os planos de uma mesma família estão em fase quando a diferença de percursos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ da radiação monocromática incidente (interferência construtiva), formando um feixe difratado numa determinada direção.

Em outras direções do espaço, os feixes espalhados estão fora de fase e anulam-se total ou parcialmente, uns aos outros (interferência destrutiva).

Como senθ não pode exceder a unidade, nós podemos escrever:

$$\frac{n\lambda}{2d} = \text{sen}\theta < 1 \qquad (1.4)$$

Portanto, $n\lambda$ deve ser menor do que 2d. O menor valor de n é 1, já que n = 0 corresponde ao feixe difratado na mesma direção do feixe incidente, que não pode ser observado.

1.2.2 - O Fator de Estrutura

O fator de estrutura (Ladd & Palmer, 1994) é a resultante do espalhamento dos raios-X por todos os átomos da cela unitária. É obtido pela adição de todas as ondas espalhadas pelos átomos individuais.

Esta adição das ondas espalhadas pelos átomos é observada quando a lei de Bragg é satisfeita, ocorrendo assim o fenômeno da difração, representada pela equação 1.5 para todos os átomos da cela unitária.

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \qquad (1.5)$$

onde:

f_j = fator de espalhamento do j-ésimo átomo

x_j, y_j, z_j = vetor posição do j-ésimo átomo

N = número de átomos na cela

h k l = índices de Miller associados aos planos

Como a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado da sua amplitude, então:

$$\mathbf{I_{hkl}} \propto |\mathbf{F_{hkl}}|^2 \qquad (1.6)$$

A amplitude de cada onda resultante é dada pelo valor apropriado de f para o espalhamento do átomo considerado e o valor de (senθ)/λ envolvido na reflexão. A fase de cada onda é dada pela equação:

$$\phi = 2\pi\,(\mathbf{hx} + \mathbf{ky} + \mathbf{lz}) \qquad (1.7)$$

em termos de reflexão hkl considerada e das coordenadas xyz do átomo.

A quantidade f, o fator de espalhamento atômico é usado para descrever a "eficiência" do espalhamento de um dado átomo em uma dada direção. A grandeza f é dada em função de (senθ)/λ, sendo que quanto maior o valor de (senθ)/λ menor será o valor de f (figura 1.4), sendo que na direção do feixe incidente f = z.

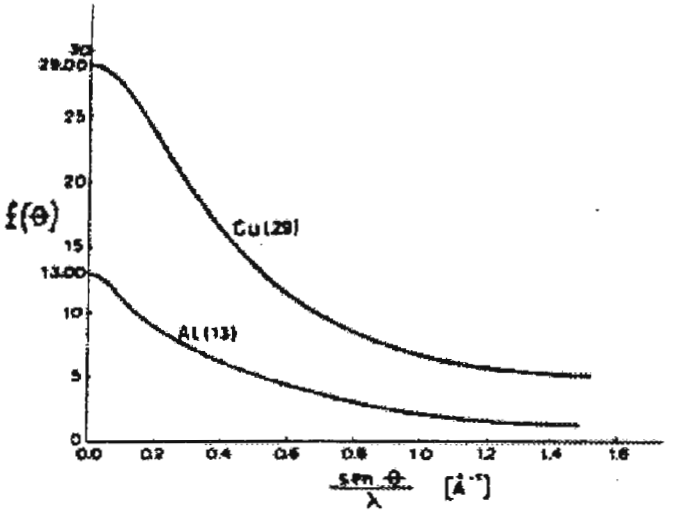


Figura 1.4 - Fator de espalhamento atômico

F é um número complexo, e é expresso em módulo e fase:

$$F(hkl) = |F(hkl)|e^{i\phi(hkl)} \qquad (1.8)$$

onde ϕ (hkl) = $2\pi i$ (hx + ky + lz) é o ângulo da fase.

A intensidade do feixe difratado por todos os átomos da cela unitária em uma direção predita pela lei de Bragg é simplesmente proporcional a $|F|^2$, o quadrado da amplitude do feixe resultante, e $|F|^2$ é obtido multiplicando a expressão dada para F na equação (1.8) pelo complexo conjugado. As equações

(1.5) e (1.6) são, portanto, relações muito importantes em cristalografia de raios X, pois, permite o cálculo das intensidades dos feixes difratados a partir do conhecimento das posições atômicas.

1.2.3 - *Redução dos Dados*

1.2.3.1 - Introdução

Baseados na teoria cinemática da difração dos raios-X pode-se demonstrar a seguinte relação (Giacovazzo et al., 1992):

$$I \alpha \, |F(h)|^2 \qquad (1.9)$$

onde I representa a intensidade da onda, mas não é a intensidade medida.

A relação entre a intensidade observada (integrada) I_0 e I é a seguinte:

$$I = I_0 / Lp \qquad (1.10)$$

sendo Lp o fator de "Lorentz-polarização".

As intensidades das reflexões, as quais foram medidas por difratometria, são afetadas por uma série de fatores que dependem do arranjo experimental, da polarização do raios-X incidente, etc. O propósito da redução dos dados é obter-se os módulos dos fatores de estrutura a partir das intensidades observadas corrigidas pelos diversos fatores que a afetam.

Vejamos primeiro como é calculado I_0.

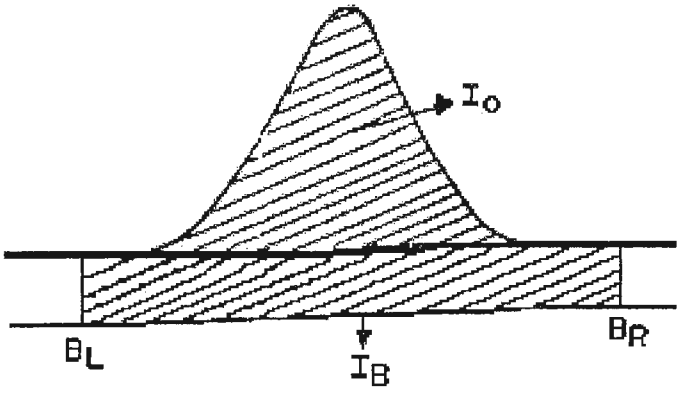


Fig. 1.5 - Perfil do "spot" da reflexão.

Sejam $\Delta\phi$: largura da reflexão

ω: velocidade angular do cristal

$t_0 = \Delta\phi/\omega$: tempo requerido para a observação

I_{BL} , I_{BR} : a intensidade da radiação de fundo à esquerda e à direita e que será medida nos pontos marcados B_L e B_R (fig. 1.5).

t_B : tempo requerido para medir a radiação de fundo

então a intensidade integrada será :

$$\mathbf{I_0 = I_t - I_B} \qquad \mathbf{(1.11)}$$

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

onde I_B vem dado por :

$$I_B = t_0 / 2t_B (I_{BL} + I_{BR}) \quad (1.12)$$

Note-se que se supõe uma variação linear da radiação de fundo.

Ver-se-á agora os fatores que afetam as medidas das intensidades.

1.2.3.2- O Fator de Lorentz

Corrige o erro introduzido pelo fato dos pontos da rede recíproca (prr) terem um certo tamanho finito e a esfera de reflexão ter uma certa largura. Em outras palavras, leva em conta o fato dos pontos da rede recíproca (prr) atravessarem com velocidades diferentes a esfera de Ewald (Giacovazzo et al., 1992). Se o ponto está em posição de difração por um período mais longo, a intensidade da reflexão correspondente será proporcionalmente maior. Este fator de correção não seria importante se o método utilizado para medir as intensidades garantisse que cada prr estivesse em posição de reflexão durante o mesmo tempo. Mas este não é o caso e dependendo do equipamento utilizado para medir as intensidades dos feixes e da posição do prr, os tempos utilizados pelos diferentes prr's serão diferentes.

$$L = 1/(\text{sen } 2\theta) \quad (1.13)$$

Esta é a expressão do fator de Lorentz utilizada no caso de um difratômetro, mas ela dependerá do método utilizado na coleta dos dados (uma tabela de expressões pode ser achada em Buerger, 1967).

1.2.3.2- Fator de Polarização

A correção por polarização é devida à natureza do feixe de raios-X. Na maioria dos arranjos experimentais utilizados em difração de raios-X os feixes são não - polarizados. Entretanto no caso do difratômetro CAD-4 a radiação incidente é parcialmente polarizada pois é utilizado um cristal de grafite para monocromatizar o feixe incidente e o grau de polarização dependerá da qualidade deste cristal, assim o fator de polarização **p** é, para este equipamento

$$p = [(PERF)\frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} + (1 - PERF)\frac{\cos 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos 2\theta_m}] \quad (1.14)$$

Onde θ é o ângulo de Bragg para uma dada reflexão e θ_m é o ângulo de Bragg do cristal monocromador para a radiação utilizada e PERF é um fator que leva em consideração a perfeição do cristal monocromador e que para o equipamento utilizado é de 0.5 (CAD4 - 1994).

Finalmente, as correções para os fatores de Lorentz e polarização são feitas simultaneamente usando uma combinação das equações (1.13) e (1.14):

$$Lp = \frac{1}{sen2\theta}[(PERF)\frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} + (1 - PERF)\frac{\cos 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos 2\theta_m}] \quad (1.15)$$

1.2.3.4 - O Fator de Transmissão

A passagem de raios-X através da matéria é acompanhada por uma progressiva diminuição da sua intensidade. Numa dada substância e para um dado comprimento de onda da radiação, a absorção aumenta exponencialmente com a espessura de material atravessado, sendo possível definir um coeficiente de absorção linear (μ);

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \qquad (1.16)$$

onde: I_0 e I são as intensidades dos feixes de raios-X incidente e transmitido;
t é a espessura de substância atravessada.

Para caminhos diferentes percorridos para um determinado feixe, ocorrem absorções diferentes. Desta forma utilizou-se um método empírico de correção por absorção conhecido como "ψ-scan" (North, Mathews & Phillips, 1968).

Este método é utilizado para corrigir intensidades medidas com o difratômetro e assume-se que o cristal é totalmente banhado pelo feixe de raios X, daí o cuidado que deve ser tomado com o tamanho do cristal escolhido para a realização do experimento, já que a seção eficaz no caso do difratômetro utilizado é de 0,30mm . Na figura 1.6, por exemplo, nós temos o ponto P em posição de difração, que é o ponto num plano equatorial na esfera de Ewald. Se o cristal for rotacionado em torno do vetor **r***, o ponto P permanecerá em posição de difração e as variações nas intensidades observadas devem ser atribuídas aos efeitos de absorção. Esta rotação é chamada de azimutal ou varredura-ψ (ψ - scan). Na prática, são medidas as intensidades de um conjunto de nove reflexões rodando-

se o ângulo ψ 360°, fazendo-se medidas de 10 em 10°. O fator de correção é escolhido e o valor médio dos fatores de correção é aplicado ao conjunto todo calculado de modo que as intensidades medidas, para uma mesma reflexão, sejam as mais semelhantes (o ideal seria que fossem todas iguais). Este procedimento é repetido para todas as reflexões.

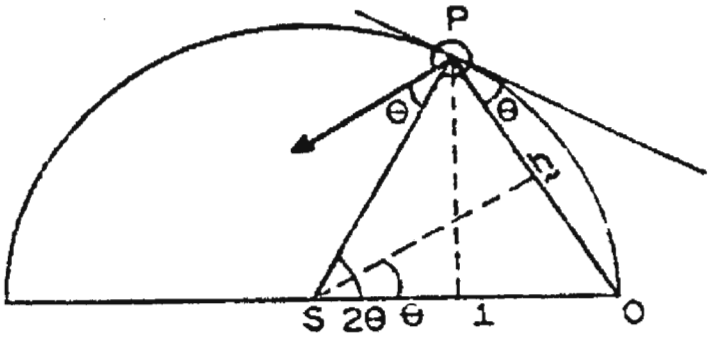


Fig. 1.6 - Projeção da esfera de Ewald

1.3 - Resolução de Estruturas

1.3.1 - O Problema da Fase

O objetivo final na determinação de estruturas é obter a distribuição da densidade eletrônica na cela unitária, ou seja as posições atômicas, partindo das intensidades medidas.

O que significa resolver a seguinte equação:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)\, e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \qquad (1.17)$$

sendo que os máximos desta função corresponderão às posições atômicas.

Através do procedimento experimental utilizado, é possível medirmos as intensidades dos feixes difratados, que como já vimos (equação 1.9) são proporcionais ao quadrado dos fatores de estrutura. Como os fatores de estrutura são grandezas complexas ao fazer o produto deles com o complexo conjugado toda a informação contida na parte imaginária é perdida. Precisamente, é a fase do fator de estrutura que é perdida, de modo que será necessário algum método que permita recobrar as fases, e desse modo resolver a equação 1.17, ou seja, encontrar a estrutura que deu origem ao conjunto de feixes difratados, em posição e intensidade.

No nosso caso particular as moléculas estudadas possuem um átomo de níquel (Z=28) e átomos de carbono (Z=6), nitrogênio (Z=7), oxigênio (Z=8) e hidrogênio (Z=1), pelo que utilizamos o Método de Patterson para resolvê-las.

1.3.2- A Função de Patterson

A função de Patterson surgiu em 1934 (Giacovazzo et al., 1992) e foi uma importante contribuição à cristalografia por difração de raios X, pois ajudou a contornar o problema da fase, sendo durante anos o único método disponível. Atualmente é utilizado na resolução de estruturas que possuem um ou alguns poucos átomos pesados num conjunto de átomos leves. Entende-se por átomo pesado o de um elemento que possui muitos mais elétrons que os demais que formam a molécula.

Com a função de Patterson pode-se encontrar, na cela unitária, os átomos pesados sem que se tenha um conhecimento inicial das fases. Após a determinação da posição dos átomos pesados é possível determinar a posição dos outros átomos da estrutura utilizando a função de Fourier - diferença.

Se duas séries de Fourier, cada uma representando a densidade eletrônica do cristal, são multiplicadas, aparecerão termos do tipo $F_{hkl}F_{\overline{hkl}}$. Este é o produto de complexos conjugados igual a $|F(hkl)|^2$ que é a intensidade. Sobre esta base Patterson conseguiu demonstrar que fazendo-se uma síntese de Fourier, usando como coeficientes os $|F(hkl)|^2$, esta síntese teria um certo significado, em termos da densidade eletrônica. Se comparadas as seguintes duas sínteses de Fourier:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V}\sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}\, e^{i2\pi(hx + ky + lz)} \qquad (1.17)$$

$$A_{uvw} = \frac{1}{V^2}\sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2\, e^{i2\pi(hu + kv + lw)} \qquad (1.18)$$

então a equação (1.17) possui picos nas posições atômicas, entretanto a equação (1.18) possui picos nos extremos dos vetores entre as posições atômicas dadas

pela equação (1.17). De forma equivalente pode - se dizer que as coordenadas do r-ésimo pico na equação (1.18) estão relacionadas com as coordenadas dos i-ésimo e j-ésimo picos da equação (1.17) pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} u_r &= x_j - x_i \\ v_r &= y_j - y_i \qquad (1.19) \\ w_r &= z_j - z_i \end{aligned}$$

De modo que para cada par de picos em (1.17) haverá um pico específico em (1.18). A síntese da equação (1.18) é conhecida como *Síntese de Patterson ou Função de Patterson.*

É evidente que o número de picos na função de Patterson será mais elevado que o do mapa da densidade eletrônica. Se na cela unitária temos N átomos, na função de Patterson teremos N^2 picos correspondentes aos vetores interatômicos, com N picos na origem e os restantes, N(N - 1), distribuídos na cela.

Também os picos no mapa de Patterson são duas vezes mais altos que os picos do mapa de densidade eletrônica. E ainda, por causa da grande densidade de picos no mapa de Patterson pode ocorrer superposição deles.

Para contornar parte destes problemas emprega-se um procedimento de estreitamento dos picos, para o qual são utilizados os fatores de estrutura normalizados, que corresponderiam a uma estrutura de átomos pontuais e sem decréscimo do fator de espalhamento atômico com aumento de sen θ/λ.

Matematicamente, o fator de estrutura é dado por:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \qquad (1.20)$$

O fator de estrutura para uma cela unitária de átomos iguais pode ser reescrito como:

$$F(hkl) = f \sum_{j=1}^{N} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} \qquad (1.21)$$

$$F(hkl) = fE \qquad (1.22)$$

onde E é a soma dos termos exponenciais. Para átomos reais que possuem movimento térmico, temos:

$$f = f_o e^{-B(sen^2\theta)/\lambda^2} \qquad (1.23)$$

e considerando-se os átomos pontuais:

$$f = Z \qquad (1.24)$$

Temos então:

$$\frac{F_{pontual}}{F_{real}} = \frac{ZE}{Ef_o e^{-B(sen^2\theta)/\lambda^2}} \qquad (1.25)$$

e

$$F_{pontual} = \frac{Z}{f_o e^{-B(sen^2\theta)/\lambda^2}} F_{real} \qquad (1.26)$$

Infelizmente a maioria dos cristais contém mais do que um tipo de átomo e assim o problema de estreitamento dos picos não é tão simples, não sendo possível obter exatamente a função de estreitamento, mas usa - se um valor médio de Z/f. Uma aproximação freqüêntemente utilizada é:

$$F_{pontual} = \frac{\sum_i^N Z_i}{e^{-B(sen^2\theta)/\lambda^2} \sum_i^N f_{o_i}} F_{real} \qquad (1.27)$$

e esta equação servirá para a maioria dos propósitos (Giacovazzo et al., 1992).

O pico na origem pode ser desconsiderado já que é formado pela soma de todos os vetores interatômicos de módulo zero.

Pode-se, agora, fazer algumas considerações sobre a intensidade dos demais picos de Patterson. O pico maior corresponderá ao vetor entre os átomos mais pesados equivalentes por simetria, vindo após, picos intermediários, entre o átomo pesado e outros átomos da molécula e ainda picos menores correspondentes aos vetores entre os átomos mais leves, de acordo com a seguinte relação:

Átomo pesado-átomo pesado	pico intenso
Átomo pesado-átomo leve	pico intermediário
Átomo leve-átomo leve	pico fraco

Desta forma, pode-se, através do mapa de Patterson, determinar a posição do átomo pesado, em função da altura do pico.

Sendo a função de Patterson centrossimétrica e como todos vetores são transladados para uma origem comum, assim ao invés de 230 grupos espaciais, teremos somente 24, compatíveis com a função de Patterson.

Das linhas e seções de Harker pode-se determinar a posição do átomo pesado. Elas são vetores, com um ou dois componentes constantes, entre átomos equivalentes relacionados por elementos de simetria, exceto o centro de inversão. A linha de Harker tem duas coordenadas constantes, aparecendo da combinação de duas posições relacionadas por simetria especular. A seção de Harker tem uma coordenada constante, e advém da combinação de duas posições relacionadas por um eixo de rotação.

1.3.3 - Síntese de Fourier- Diferença

Havendo obtido as coordenadas do átomo pesado, neste caso particular o átomo de níquel, como descrito na seção anterior, procedemos a localização dos demais átomos da estrutura. Para isso, utilizamos cálculos sucessivos de Fourier - diferença, onde se utilizam como coeficientes da soma de Fourier, a diferença entre os módulos dos fatores de estrutura observados e os calculados com as fases obtidas do modelo primário, e refinamento, dos parâmetros posicionais e térmicos, com matriz completa:

$$\Delta\rho = \frac{1}{V}\sum_{h} (k\,|F_o| - |F_c|)\, e^{i\alpha}\, e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

onde:

$\Delta\rho = \rho_o - \rho_c$ (ρ_o = densidade eletrônica observada; ρ_c = densidade eletrônica calculada)

$|F_o|$ e $|F_c|$ são os módulos dos fatores de estrutura observados e calculados respectivamente.

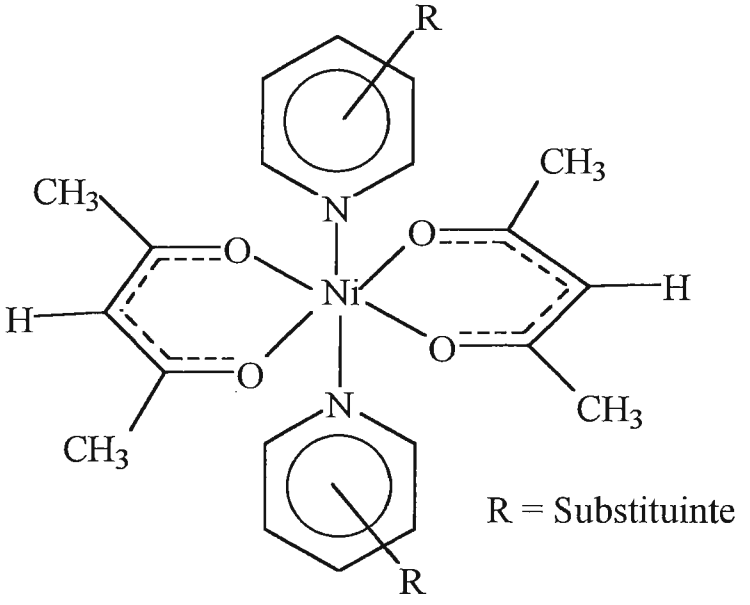
α são as fases calculadas

k é o fator de escala

Obtem - se assim, mapas de densidade eletrônica que nos permitem determinar as discrepâncias entre o modelo que foi utilizado para calcular os fatores de estrutura e a estrutura real. Estas "discrepâncias" correspondem aos átomos que não foram incluídos no modelo. No caso em estudo, o primeiro modelo foi formado exclusivamente pelo átomo de níquel, e em sucessivos procedimentos de refinamento e mapas de Fourier - diferença conseguiu - se localizar todos os átomos, não - H, da estrutura. Os átomos de H foram incluídos nas posições determinadas pela geometria do átomo ao qual estavam ligados e refinados ligados a eles.

2 - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DOS ADUTOS DE ACETILACETONATO DE NI(II) COORDENADOS A BASES HETEROCÍCLICAS

Os compostos de fórmula geral $Ni(AcAc)_2.2L$, onde AcAc é o acetilacetonato, L diferentes ligantes, foram sintetizados pelo Prof. Dr. Pedro O. Dunstan, do Instituto de Química - UNICAMP. No nosso estudo os adutos estudados foram aqueles com piridina, quinolina, 3- e 4-cianopiridina, morfolina e γ-picolina.



2.1 - O problema

O Prof. Dunstan fez um estudo das entalpias de dissolução ($\bar{D}$) dos complexos de acetilacetonato de níquel com diferentes ligantes (Dunstan, 1998) e baseado nos valores de $\bar{D}$ para os adutos da mesma estequiometria obteve a seguinte seqüência de basicidade:

Morfolina > 4-cianopiridina > quinolina > 3-cianopiridina > γ-picolina >piperidina > β-picolina > piridina

No caso da 3- e 4-cianopiridina a ordem esperada era a inversa da obtida experimentalmente, ou seja 3-ciano > 4-ciano. Dunstan (1998) postula que esta inversão nos valores das basicidades poderiam ser devido a contribuições de ligação de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do grupo ciano e átomos de carbono dos grupos acetilacetonato.

Para poder explicar este fenômeno decidiu-se realizar o estudo cristalográfico por difração de raios X destes complexos, o que permitiria elucidar, sem ambigüidades esta questão.

Mais ainda no caso da quinolina e da piridina o fato de apresentarem valores de basicidade na relação esperada pressupunha-se a inexistência de fortes interações intra ou intermoleculares, e isto também motivou o seu estudo cristalográfico.

2.2 - *Parte experimental*

2.2.1 - Obtenção dos monocristais:

Os monocristais foram obtidos a partir de uma quantidade arbitrária de cada composto adicionado em um tubo de ensaio e, em seguida, adicionou-se etanol em quantidade suficiente para que os mesmos se solubilizassem. Em alguns casos houve necessidade de leve aquecimento em banho-maria. Os tubos de ensaio foram vedados e foram feitos pequenos furos para que assim ocorresse a evaporação lenta do solvente.

2.2.2 - Coleta e redução dos dados experimentais

Esta etapa do trabalho experimental é igual para todas as estruturas descritas nesta dissertação de modo que somente será detalhada nesta seção. As particularidades de cada caso estão nas tabelas correspondentes.

Utilizando 25 reflexões obteve-se o sistema cristalino, as dimensões da cela unitária e a matriz de orientação necessária para a coleta das intensidades dos feixes espalhados. As intensidades dos feixes difratados foram medidas usando-se a técnica de varredura θ-2θ, com radiação Kα do Molibdênio (λ = 0.71073 Å) monocromatizada por cristal de grafite. As intensidades de três reflexões, medidas a cada 30 minutos, permaneceram praticamente constantes ao longo das medidas.

Os módulos dos fatores de estrutura foram obtidos a partir das intensidades observadas corrigidas pelos fatores de Lorentz, polarização e absorção, utilizando o método "ψ-scan" para esta última. Estes cálculos foram feitos utilizando o conjunto de programas MolEN (Fair, 1990).

Todas as estruturas foram refinadas por mínimos quadrados com matriz completa utilizando F^2.

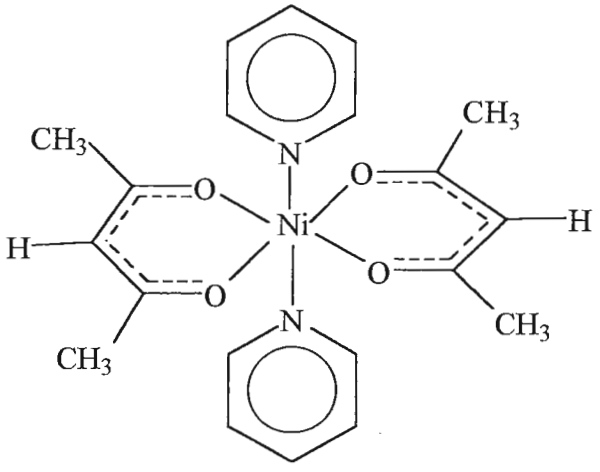
Os cálculos dos mapas de Patterson para a resolução das estruturas foram gerados utilizando SHELXS86 (Sheldrick, 1990). O refinamento foi feito utilizando SHELXL97 (Sheldrick, 1997) e os desenhos das moléculas e empacotamentos foram feitos com o programa ZORTEP (Zsolnai, 1995). O cálculo de interações, geometria e preparação do material foi feito utilizando PARST95 (Nardelli. 1995).

2.2.3.- Cálculo do modelo final

Havendo obtido as coordenadas do átomo de níquel, como descrito na seção 1.3.2, procedemos a localização dos demais átomos da estrutura. Para isso utilizamos cálculos sucessivos de Fourier-diferença, onde são utilizados como coeficientes da soma de Fourier, a diferença entre os módulos dos fatores de estrutura observados e os calculados com as fases obtidas do modelo sucessivamente refinado.

Obtivemos assim, mapas de densidade eletrônica que nos permitiram ver as discrepâncias entre o modelo que foi utilizado para calcular os fatores de estrutura e a estrutura real. Estas "discrepâncias" correspondem aos átomos que não foram incluídos no modelo. No nosso caso, o primeiro modelo foi formado exclusivamente pelo átomo de níquel, e em sucessivos procedimentos de refinamento e mapas de Fourier-diferença conseguimos localizar todos os átomos, não-H, da estrutura. Os átomos de H foram incluídos nas posições determinadas pela geometria do átomo ao qual estavam ligados e refinados ligados a eles e com um fator de temperatura isotrópico igual a 1,2 vezes (1,5 vezes para H-metílicos) o valor do fator de deslocamento atômico equivalente do átomo ao qual estão ligados.

3 - Ni(AcAc)$_2$.2(piridina)



$Ni(C_5H_7O_2)_2\ 2.(C_5H_5N)$

Pelos dados iniciais da cela unitária verificou – se que o cristal pertence ao sistema cristalino monoclínico.

Todas as reflexões com intensidade maior que duas vezes o correspondente desvio padrão $I > 2\sigma(I)$ foram consideradas observadas. No conjunto destas reflexões foi observado o seguinte:

Para reflexões h0l: Observada se h + l = 2n
Para reflexões 0kl: Não há restrições
Para reflexões hk0: Não há restrições
Para reflexões 0k0: Observada se k = 2n

Com base nestes dados determinou-se que o grupo espacial é o $P2_1/n$.

Mapa de Patterson

	u	v	w	
1	0.0000	0.0000	0.0000	999
2	0.5000	0.5000	0.5000	281
3	0.4124	0.5000	0.6395	144
4	0.0893	0.0000	0.8574	143
5	0.2492	0.0000	0.7341	94
6	0.3084	0.3796	0.4470	88
7	0.0623	0.0000	0.0756	87
8	0.1900	0.1241	0.0469	86
9	0.2890	0.5000	0.6670	86
10	0.5000	0.2155	0.5000	78

Neste mapa o que chama a atenção é o fato de o primeiro pico intenso (exceto a origem) se encontrar numa posição especial, isto significa que os átomos de níquel devem estar também numa posição especial do grupo espacial $P2_1/n$. Mais ainda, se a nossa suposição é correta existirão 2 moléculas do complexo na cela unitária e não quatro como exigiria este grupo se o complexo estivesse numa posição geral.

Para provar a nossa teoria, e antes de prosseguir o trabalho decidimos calcular a densidade com duas e com quatro moléculas. Os resultados obtidos foram: para 4 moléculas 2,6 g cm^{-3} e para duas 1,3 g cm^{-3}. De modo que, comparando com dados da literatura, de compostos similares (alguns compostos foram pesquisados no banco de dados do Cambridge Crystallographic Data Centre), concluímos que existem duas moléculas na cela unitária e isso implica necessariamente que o átomo de níquel se encontra sobre um centro de simetria.

Tabela 1 - Vetores de Patterson obtidos entre as posições equivalentes do grupo $P2_1/n$, para acetilacetonato de níquel (II)

Posições equivalentes do grupo $P2_1/n$	Vetor de Patterson	Diferença
x, y, z		
-x, -y, -z	u v w	2x 2y 2z
1/2 + x , 1/2-y, 1/2+z	1/2 v 1/2	-1/2 ; 2y - 1/2 ; -1/2
- ½-x, - 1/2 + y, - 1/2-z	u 1/2 w	1/2 + 2x; 1/2 ; 1/2 + 2z

3.1 – *Cálculo do modelo final*

Tabela 2 - Dados Cristalográficos e de refinamento	
Fórmula empírica	$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_5H_5N)$
Peso Molecular	415,12
Temperatura	293K
λ (Mok_α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico

Grupo espacial	$P2_1/n$
a	8,3211(6)Å
b	9,6483(6)Å
c	13,1643(6)Å
β	97,156(5)°
Volume	1048,66(11)$Å^3$
Z	2
Densidade calculada	1,315 $g.cm^{-3}$
Coeficiente de absorção (μ)	0,951 mm^{-1}
F(000)	436
Tamanho do cristal	0,40 x 0,40 x 0,40 mm
Freqüência de medida das reflexões padrão	30 min.
$\theta_{máx.}$	25,5°
Reflexões coletadas	2082
Reflexões independentes	1943
Reflexões observadas	1517
R(int.)	0,0273
Método de refinamento	Refinamento por mínimos quadrados com matriz completa de F^2
Dados/ parâmetros	1943/126
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	0,0298
Índice R (Todos os dados)	0,0444
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0457*P + 0.2890*P]$ onde $P = (F^2_0 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{máx.}$	0,000
Máx. e mín. da densidade eletrônica no mapa final de Fourier - diferença	0,155 e -0,218 e $Å^{-3}$

3.2 - *Resultados Cristalográficos*

Tabela 3 - Coordenadas atômicas (x 10^4) e fator de deslocamento atômico isotrópico equivalente ($Å^2$ x 10^3)

	x	y	z	U(eq)
Ni	0	0	0	44(1)
O(1)	-1935(3)	-1179(2)	-516(2)	54(1)
O(2)	-798(3)	267(2)	1379(2)	55(1)
N	1267(3)	-1796(3)	559(2)	50(1)
C(1)	-4458(5)	-2283(4)	-564(3)	72(1)
C(2)	-3091(4)	-1434(3)	-18(2)	49(1)
C(3)	-3211(5)	-1005(4)	978(3)	64(1)
C(4)	-2109(4)	-204(3)	1608(3)	53(1)
C(5)	-2491(6)	140(5)	2669(3)	87(1)
C(6)	1193(4)	-2985(4)	42(3)	59(1)
C(7)	1945(5)	-4182(4)	401(3)	71(1)
C(8)	2829(6)	-4162(5)	1349(3)	78(1)
C(9)	2942(5)	-2961(5)	1895(3)	81(1)
C(10)	2154(5)	-1800(4)	1477(3)	67(1)

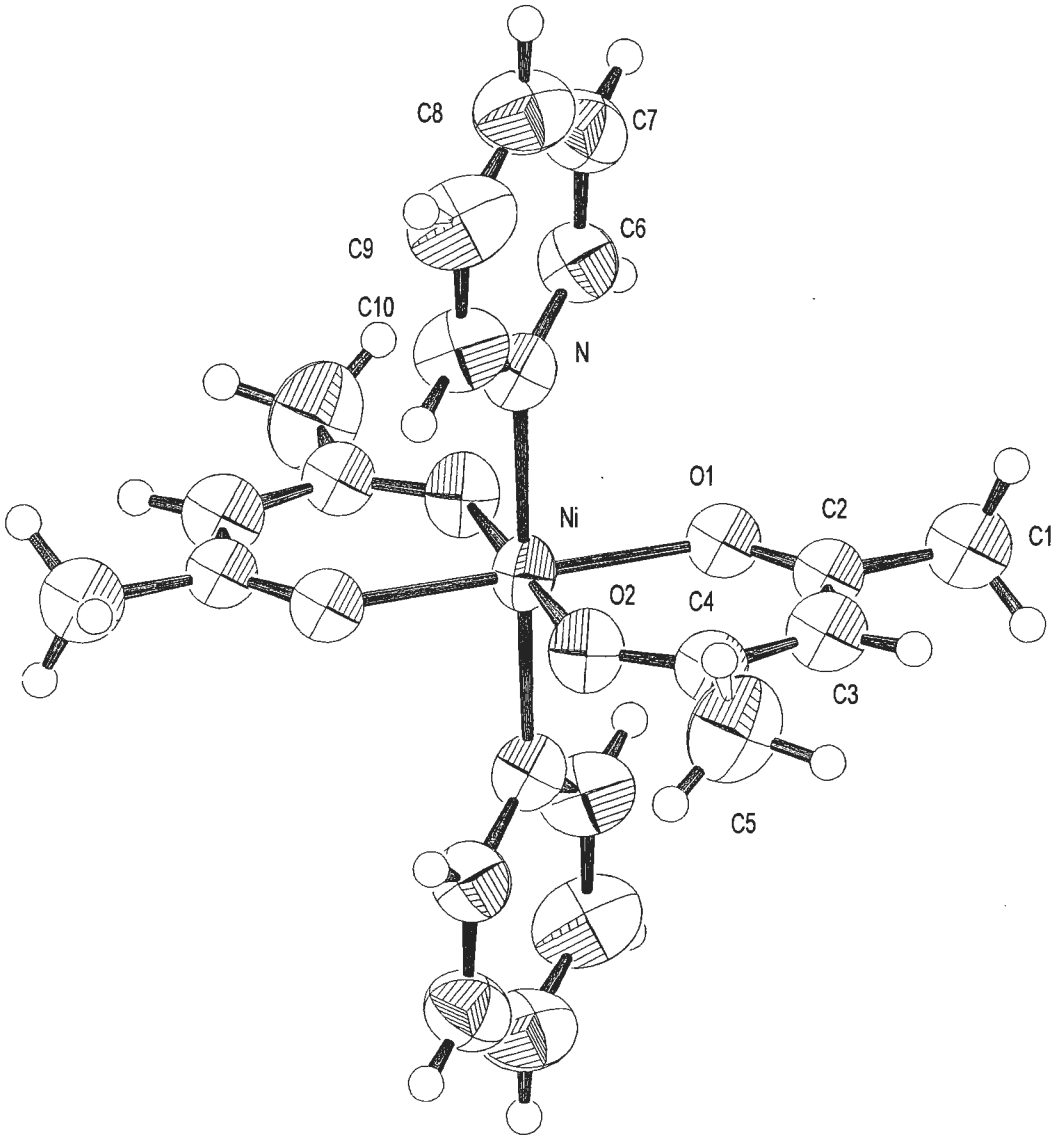
Tabela 4 - Coordenadas calculadas dos átomos de Hidrogênio (x 10^4)

	x	y	z
H(1A)	-4395	-3214	-303
H(1B)	-4372	-2296	-1284
H(1C)	-5475	-1880	-451
H(3)	-4132	-1287	1255
H(5A)	-2230	1093	2820
H(5B)	-1864	-444	3159
H(5C)	-3623	-11	2704
H(6)	593	-3004	-603

H(7)	1858	-4987	10
H(8)	3346	-4960	1618
H(9)	3542	-2924	2539
H(10)	2244	-980	1852

Tabela 5 - Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação

Ni-O(1)	2.019(2)
Ni-O(2)	2.025(2)
Ni-N	2.113(3)
O(1)-C(2)	1.254(4)
O(2)-C(4)	1.253(4)
N-C(6)	1.331(4)
N-C(10)	1.336(4)
C(1)-C(2)	1.510(5)
C(2)-C(3)	1.390(5)
C(3)-C(4)	1.391(5)
C(4)-C(5)	1.508(5)
C(6)-C(7)	1.369(5)
C(7)-C(8)	1.368(5)
C(8)-C(9)	1.360(6)
C(9)-C(10)	1.378(6)
O(1)-Ni-O(2)	92.10(9)
O(1)-Ni-N	89.86(10)
O(2)-Ni-N	90.14(10)
C(2)-O(1)-Ni	124.4(2)
C(4)-O(2)-Ni	124.2(2)
C(6)-N-C(10)	116.5(3)
C(6)-N-Ni	122.7(2)
C(10)-N-Ni	120.8(3)
O(1)-C(2)-C(3)	125.8(3)
O(1)-C(2)-C(1)	116.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	127.4(4)
O(2)-C(4)-C(3)	125.9(3)
O(2)-C(4)-C(5)	115.7(3)
C(3)-C(4)-C(5)	118.3(4)
N-C(6)-C(7)	124.1(3)
C(8)-C(7)-C(6)	118.3(4)
C(9)-C(8)-C(7)	119.2(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.0(4)
N-C(10)-C(9)	123.0(4)



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_5H_5N)$

Figura 3.1 - Estrutura molecular do acetilacetonato de níquel (II) com piridina, $Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_5H_5N)$, mostrando os elipsóides de 50% de probabilidade. Os átomos não identificados correspondem àqueles gerados por simetria.

3.3 - Análise dos resultados

O átomo de níquel está situado no centro de simetria e está octaedricamente ligado a dois ânions acetilacetonato (AcAc) e a dois grupos piridínicos que estão axialmente coordenados em uma configuração *trans*.

O ânion acetilacetonato (AcAc) é plano, dentro do erro experimental, sendo o desvio quadrático médio para os sete átomos de 0,007 Å. O átomo de níquel não está no mesmo plano do acetilacetonato, mas a 0,0571 Å dele.

As distâncias e os ângulos são : $Ni\text{-}O_{AcAc}$ = 2,0206(15), 2,0268(15) e Ni-N = 2,1166(19) Å; O-Ni-O = 92,05(7) e O-Ni-N = 89,75(7) e 89,85°(7) respectivamente, resultando na chamada distorção tetragonal, sendo que esta distorção é menor na piridina do que quando comparado com a quinolina.

Foi determinada a existência de uma interação de ligação de hidrogênio intermolecular bifurcada entre os átomos de oxigênio do ânion AcAc e os átomos de carbono do grupo fenílico: $H9\cdots O1^{i}$ = 2,7742 Å; $H9\cdots O2^{ii}$ = 2,8212 Å; C9-H9....$O1^{i}$ = 135,4° e C9-H9...$O2^{ii}$ = 133,2° respectivamente (i = -0.5 + x; 1.5 - y; -0.5 + z; ii = 0.5 - x;0.5 + y; 0.5 - z).

Segundo as idéias de Ciunik e colaboradores (1998), as interações C-H···π devem ser caracterizadas por três parâmetros : a distância H···Cg (Cg é o centroide do anel aromático), o ângulo C-H···Cg e o ângulo entre o vetor H···Cg e o plano do anel aromático.

Foi determinada a existência da ligação de hidrogênio C-H···π entre o átomo de carbono do acetilacetonato e o anel piridínico: $H1C\cdots\pi^{i}$ = 3,11 Å; C1-$H1C\cdots\pi^{i}$ = 128° e $H1C\text{-}\pi\cdots C^{i}(Ph)$ = 89,9° (x - 1; y; z).

Este estudo já havia sido realizado por R. C. Elder (1968), sendo assim, nosso trabalho vem complementar o estudo com informações referente a ligações de hidrogênio que não haviam sido estudadas anteriormente.

BIBLIOTECA

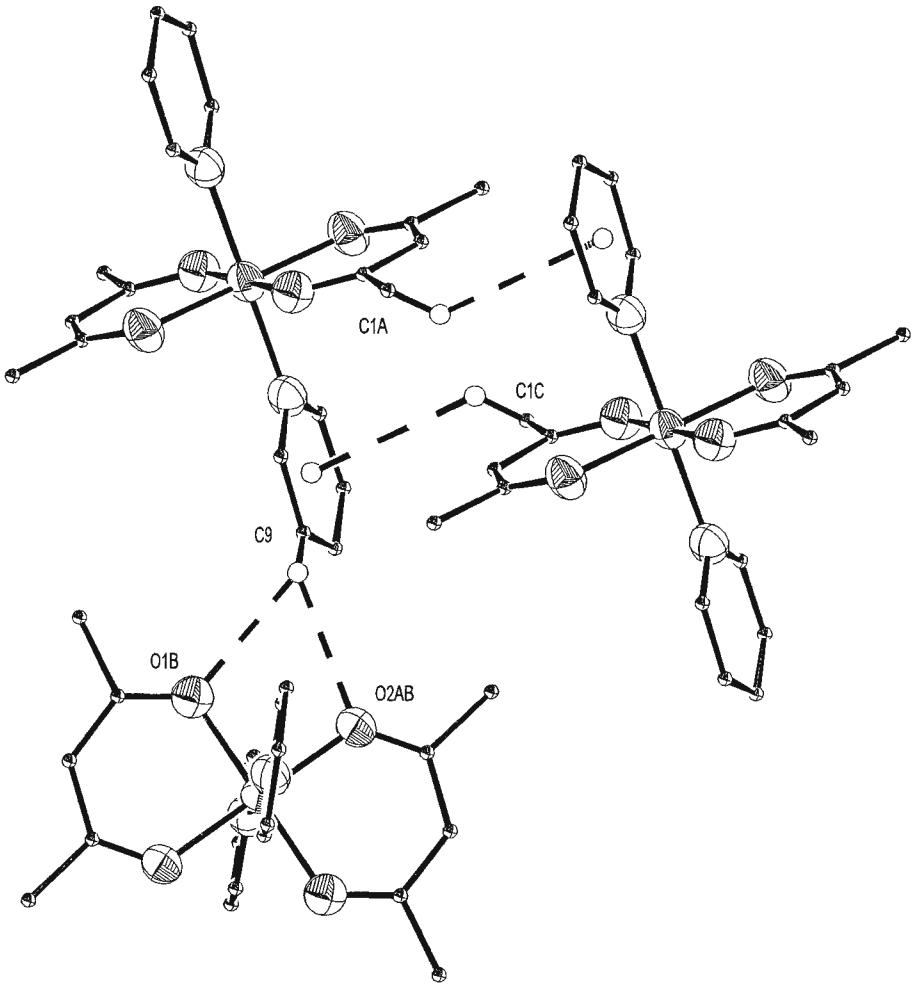
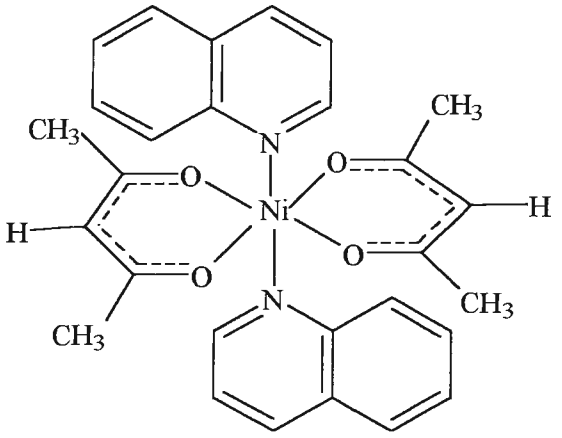


Figura 3.2 - Interações intermoleculares de $Ni(AcAc)_2\,2(C_5H_5N)$

4 - Ni(AcAc)$_2$ .2(quinolina)

Pelos dados iniciais da cela unitária verificou – se que o cristal pertence ao sistema cristalino triclínico.



$Ni(C_5H_7O_2)_2\ 2.(C_9H_7N)$

Na tabela a seguir são apresentadas as posições equivalentes para o grupo espacial $P\bar{1}$ e os vetores de Patterson.

Tabela 6 - Vetores de Patterson obtidos entre as posições equivalentes do grupo $P\bar{1}$

Posições equivalentes do grupo P-1	Vetor de Patterson	Diferença
(1) x, y, z		
(2) -x, -y, -z	u v w	2x 2y 2z

Neste composto pelo fato do grupo espacial ser triclínico, só existem duas soluções ou o Ni está em posição geral ou em posição especial e isso significa Z = 2 ou Z = 1 respectivamente, e que como no caso anterior pode ser resolvido estudando a densidade do composto. Com 2 moléculas independentes na cela unitária a densidade calculada seria de quase 2,8 $g.cm^{-3}$ e com uma seria a metade, ou seja aproximadamente 1,4 $g.cm^{-3}$. Esta última densidade é a que mais se assemelha as encontradas em outras estruturas já resolvidas, e também com a do composto anterior. Mais uma vez acreditamos que o complexo esteja numa posição especial e isso implica necessariamente que o átomo de níquel se encontre sobre um centro de simetria.

4.1 - Cálculo do modelo final

Um resumo dos dados cristalográficos, da coleta de dados e do refinamento da estrutura é fornecido na tabela 7 .

Tabela 7 - Dados Cristalográficos e de refinamento	
Fórmula empírica	$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_9H_7N)$
Peso Molecular	515,24
Temperatura	293K
λ (Mok_α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a	7,9202(6) Å
b	8,0496(6) Å
c	10,2459(6) Å
α	97,146(5)°
β	106,677(6)°
γ	94,686(6)°
Volume	616,13(7) $Å^3$
Z	1
Densidade calculada	1,389 $g.cm^{-3}$
Coeficiente de absorção (μ)	0,824 mm^{-1}
F(000)	270
Tamanho do cristal	0,45 x 0,40 x 0,40 mm
$\theta_{máx.}$	25,5°
Freqüências de medidas das reflexões padrão	30 min.

Decaimento	0,9%
Reflexões coletadas	2437
Reflexões independentes	2296
Reflexões observadas	2152
R(int.)	0,0101
Método de refinamento	Refinamento por mínimos quadrados com matriz completa de F^2
Dados/parâmetros	2296/162
Índice R final [I > 2σ (I)]	0,0291
Índice R (Todos os dados)	0,0326
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0{,}0616*P + 0{,}2769*P]$ onde $P = (F^2_0 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{máx.}$	0,000
Máx. e mín. da densidade eletrônica no mapa final de Fourier - diferença	0,260 e -0,408 e $Å^{-3}$

4.2 - Resultados Cristalográficos

Tabela 8 - Coordenadas atômicas ($x10^4$) e fator de deslocamento atômico isotrópico equivalente ($Å^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Ni	0	0	0	32(1)
O(1)	2049(2)	1535(2)	1366(1)	39(1)
O(2)	-1568(2)	1873(2)	-94(1)	37(1)
N	1068(2)	774(2)	-1627(2)	37(1)
C(6)	2811(2)	817(2)	-1318(2)	43(1)
C(7)	3817(2)	1398(3)	-2133(2)	49(1)
C(8)	2971(3)	1980(3)	-3299(2)	52(1)
C(9)	1109(3)	1950(2)	-3696(2)	42(1)
C(10)	136(3)	2508(3)	-4918(2)	54(1)
C(11)	-1658(3)	2410(3)	-5278(2)	57(1)
C(12)	-2571(3)	1751(3)	-4428(2)	48(1)
C(13)	-1686(2)	1223(2)	-3231(2)	40(1)
C(14)	186(2)	1314(2)	-2831(2)	35(1)
C(2)	1947(2)	2975(2)	1952(2)	36(1)
C(1)	3640(3)	3845(3)	3011(2)	55(1)
C(3)	443(3)	3818(2)	1716(2)	44(1)
C(4)	-1196(2)	3237(2)	727(2)	35(1)
C(5)	-2668(3)	4340(3)	615(2)	55(1)

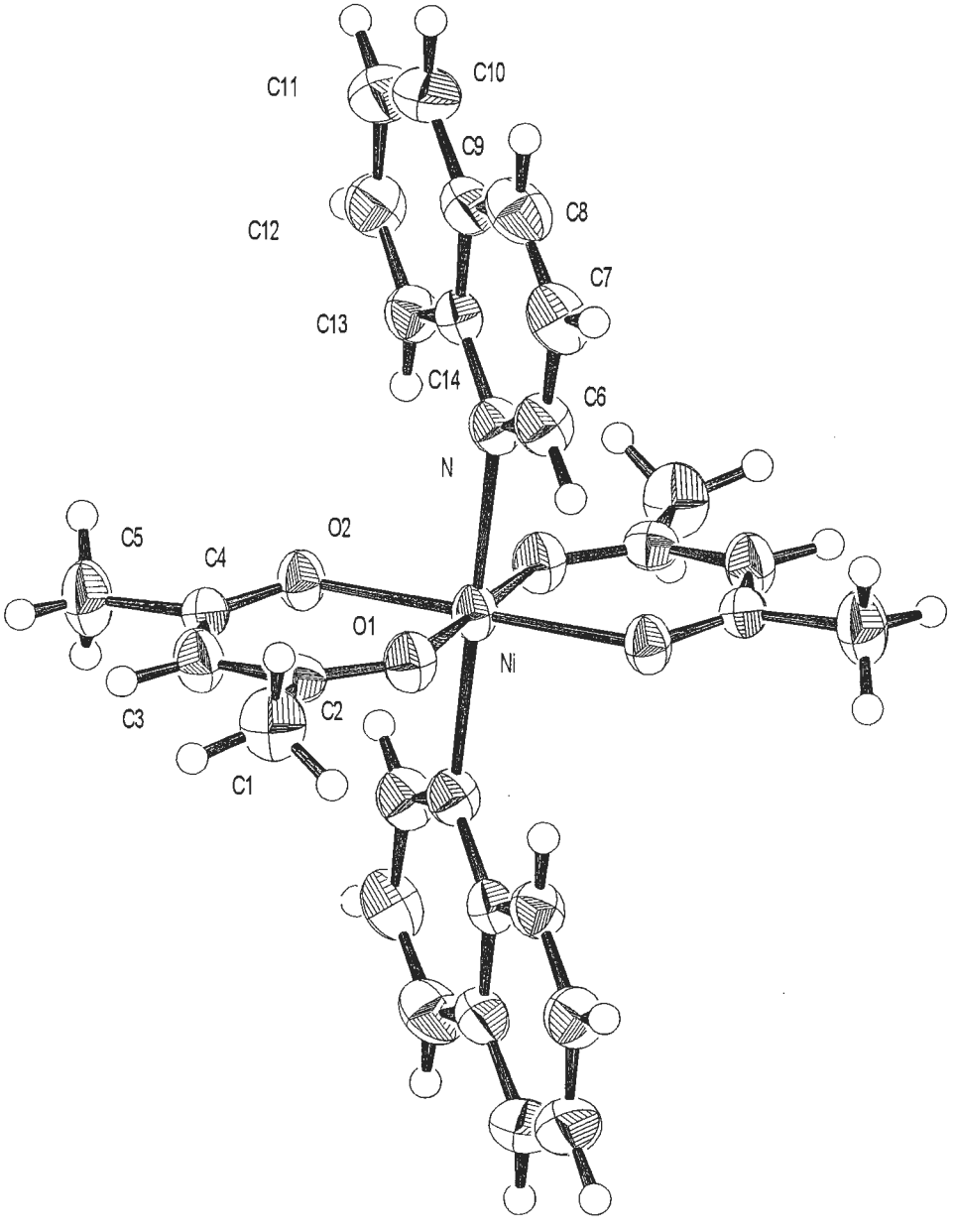
Tabela 9 - Coordenadas calculadas dos átomos de Hidrogênio (x 10^4)

	x	y	z
H(6)	3409	439	-510
H(7)	5040	1384	-1875
H(8)	3618	2399	-3840
H(10)	736	2947	-5481
H(11)	-2283	2778	-6083
H(12)	-3804	1673	-4687
H(13)	-2314	802	-2678
H(1A)	4208	3042	3553
H(1B)	3363	4735	3602
H(1C)	4423	4310	2551
H(3)	537	4854	2263
H(5A)	-3147	4504	-326
H(5B)	-2205	5413	1186
H(5C)	-3589	3805	915

Tabela 10 - Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação

Ni-O(1)	2.0143(12)
Ni-O(2)	2.0240(11)
Ni-N	2.2053(14)
O(1)-C(2)	1.258(2)
O(2)-C(4)	1.256(2)
N-C(6)	1.321(2)
N-C(14)	1.375(2)
C(6)-C(7)	1.403(3)
C(7)-C(8)	1.351(3)
C(8)-C(9)	1.410(3)
C(9)-C(14)	1.416(2)
C(9)-C(10)	1.417(3)
C(10)-C(11)	1.354(3)
C(11)-C(12)	1.406(3)

C(12)-C(13)	1.364(3)
C(13)-C(14)	1.413(2)
C(2)-C(3)	1.394(3)
C(2)-C(1)	1.513(2)
C(3)-C(4)	1.399(3)
C(4)-C(5)	1.510(2)
O(1)-Ni-O(2)	90.94(5)
O(1)-Ni-N	87.09(5)
O(2)-Ni-N	93.11(5)
C(2)-O(1)-Ni	125.03(11)
C(4)-O(2)-Ni	124.73(11)
C(6)-N-C(14)	117.76(15)
C(6)-N-Ni	113.39(12)
C(14)-N-Ni	128.67(11)
N-C(6)-C(7)	124.18(18)
C(8)-C(7)-C(6)	118.63(17)
C(7)-C(8)-C(9)	120.02(18)
C(8)-C(9)-C(14)	117.89(18)
C(8)-C(9)-C(10)	122.97(18)
C(14)-C(9)-C(10)	119.13(17)
C(11)-C(10)-C(9)	120.88(19)
C(10)-C(11)-C(12)	119.75(19)
C(13)-C(12)-C(11)	121.36(18)
C(12)-C(13)-C(14)	119.98(17)
N-C(14)-C(13)	119.66(15)
N-C(14)-C(9)	121.47(15)
C(13)-C(14)-C(9)	118.87(16)
O(1)-C(2)-C(3)	126.35(16)
O(1)-C(2)-C(1)	115.43(16)
C(3)-C(2)-C(1)	118.22(17)
C(2)-C(3)-C(4)	125.58(17)
O(2)-C(4)-C(3)	126.04(16)
O(2)-C(4)-C(5)	116.07(16)
C(3)-C(4)-C(5)	117.88(16)



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_9H_7N)$

Fig. 4.1 - Estrutura molecular do acetilacetonato de níquel (II) com quinolina, $Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_9H_7N)$, mostrando os elipsóides de 50% de probabilidade. Os átomos não identificados correspondem aqueles gerados por simetria.

4.3 - Análise do resultado

Neste composto o Ni (II) está situado no centro de simetria e está ligado octaedricamente a dois grupos acetilacetonato (AcAc) e a dois ligantes quinolina que estão axialmente coordenados em uma configuração *trans*.

O ânion AcAc é planar, com um desvio quadrático médio para os sete átomos de 0,027Å, sendo que o átomo de níquel está a 0,211 Å do plano. As distâncias e ângulos Ni-O_{AcAc} = 2,0142(12) e 2,0243(11) Å, Ni-N = 2,2053(14); O-Ni-O = 90,93°(5), O-Ni-N = 87,09°(5) e 93,11° (5) respectivamente.

Foram encontradas duas ligações de hidrogênio intramoleculares, a primeira mostrada na figura 4.2(a): H6...O2A^{i}= 2,5163 Å, C6-H6...O2A^{i} = 112,69° (i= 1 + x; y; z).

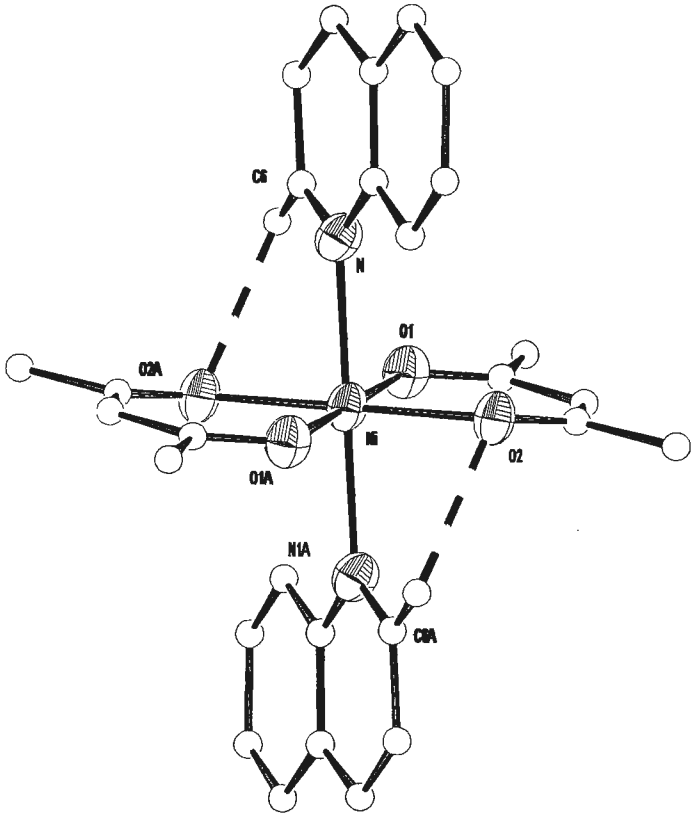


Figura 4.2 (a) - Interações Intramoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(C_9H_7N)$

A segunda ligação intramolecular bifurcada, mostrada na figura 4.2(b): H13...O1A^{ii}= 2,4337 Å, C13-H13...O1A^{ii} = 133,93°; H13...O2^{ii}= 2,5598 Å, C13-H13...O2^{ii} = 123° (ii = x; -y; -z).

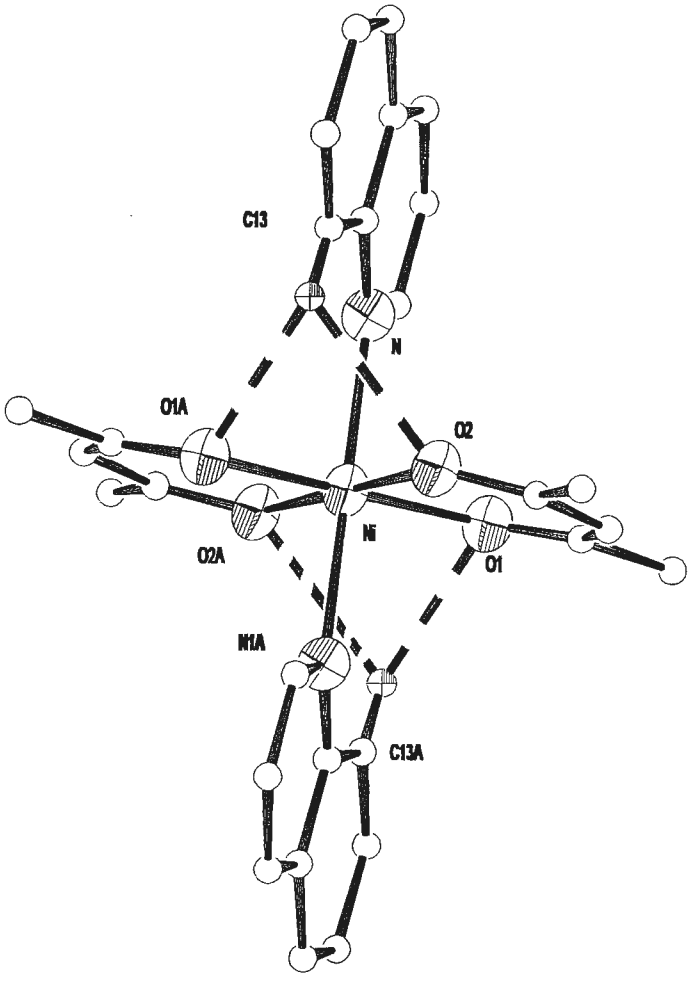


Figura 4.2 (b) - Interações Intramoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(C_9H_7N)$

Como visto na discussão da molécula anterior as interações intermoleculares do tipo C-H···π são caracterizadas por uma distância e dois ângulos: H5B... π^i = 2,72 Å, C5-H5B... π^i = 162° e H5-π...C5(Ph) = 90°; H3... π^i = 2,99 Å, C3-H3... π^i = 178° e H3-π...C3(Ph) = 89,8° (i = -x; 1 - y; -z).

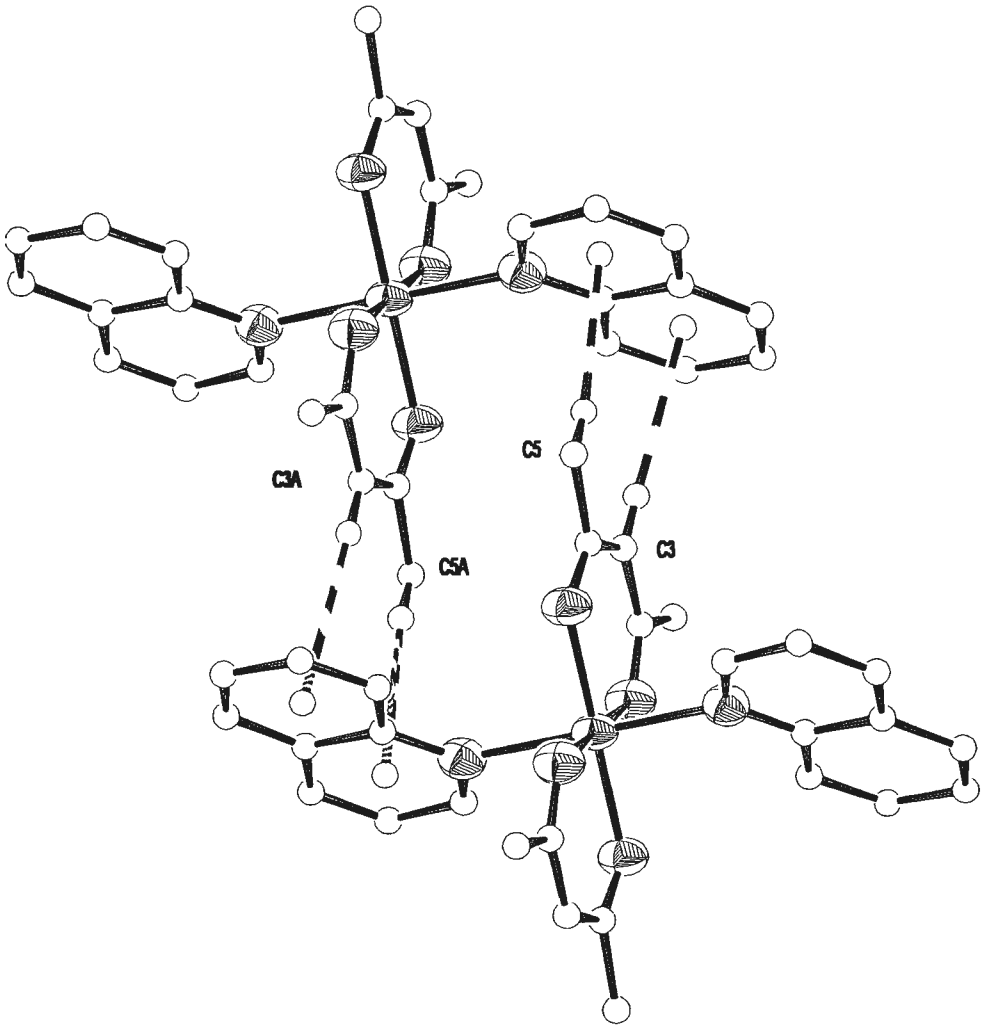
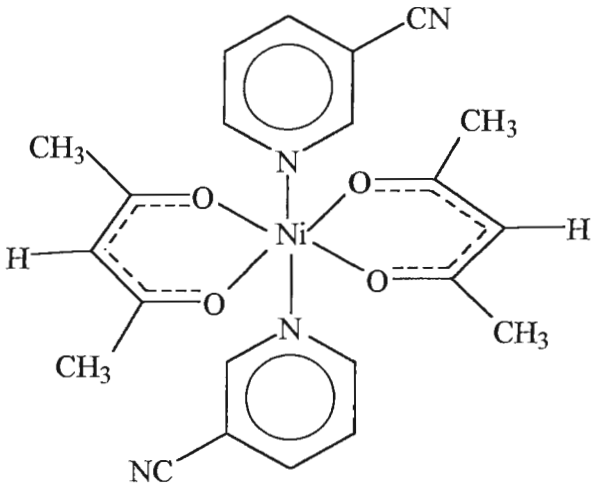


Figura 4.3 - Interações Intermoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(C_9H_7N)$

5. - *Ni(AcAc)$_2$.2(3-cianopiridina)*

Pelos dados iniciais da cela unitária verificou – se que o cristal pertence ao sistema cristalino monoclínico.



$Ni(C_5H_7O_2)_2\ 2.(C_5H_4N_2)$

Todas as reflexões com intensidade maior que duas vezes o correspondente desvio padrão $I > 2\sigma(I)$ foram consideradas observadas. Pode ser observado o seguinte:

Para reflexões h0l: Observada se h = 2n
Para reflexões 0kl: Observada se k = 2n
Para reflexões hk0: Não há restrições
Para reflexões h00: Observada se h = 2n
Para reflexões 0k0: Observada se k = 2n
Para reflexões 00l: Não há restrições
Com base nestes dados determinou-se que o grupo espacial é o $P2_1/a$

Neste composto os átomos de níquel também devem estar em uma posição especial no grupo espacial $P2_1/a$. Sendo assim poderíamos supor a existência de 2 moléculas na cela unitária e não 4 moléculas, como exigiria este grupo se o complexo estivesse numa posição geral.

Para podermos solucionar este problema e provar nossa teoria decidimos calcular a densidade com duas e com quatro moléculas. Em seguida comparando com os dados obtidos nas outras estruturas já resolvidas, concluímos que existem duas moléculas na cela unitária e, portanto, o átomo de níquel se encontra sobre um centro de simetria.

5.1 - Cálculo do modelo final

As considerações gerais foram descritas na seção 2.2.2. Um resumo dos dados cristalográficos, da coleta de dados e do refinamento da estrutura é fornecido na tabela 11.

Tabela 11 - Dados Cristalográficos e de refinamento

Fórmula empírica	$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(3\text{-}C_6H_4N_2)$
Peso Molecular	465,15
Temperatura	293K
λ (Mok_α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$
a	7,8295(6) Å
b	19,3334(18) Å
c	8,1244(10) Å
β	116,019°(8)

Volume	1105,16(19) $Å^3$
Z	2
Densidade calculada	1,398 $g.cm^{-3}$
Coeficiente de absorção (μ)	0,913 mm^{-1}
F(000)	484
Tamanho do cristal	0,20 x 0,18 x 0,05 mm
$\theta_{máx.}$	27,5°
Freqüência de medidas das reflexões padrões	30 min.
Decaimento	0,8%
Reflexões coletadas	2737
Reflexões independentes	2529
Reflexões observadas	1131
Rint.	0,0717
Método de refinamento	Refinamento por mínimos quadrados com matriz completa de F^2
Dados/parâmetros	2529/114
Índice R final [I > 2σ (I)]	0,0537
Índice R (Todos os dados)	0,2089
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0616*P + 0,2769*P]$ onde $P = (F^2_0 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{máx.}$	0,000
Máx. e mín. da densidade eletrônica no mapa final de Fourier - diferença	0,460 e -0,531 e $Å^{-3}$

5.2 - Resultados Cristalográficos

Tabela 12 - Coordenadas atômicas ($x10^4$) e fator de deslocamento atômico isotrópico equivalente ($Å^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Ni	0	0	0	44(1)
N(1)	-985(5)	1020(2)	-1(5)	47(1)
N(2)	-1458(7)	2434(3)	4587(6)	92(2)
O(1)	-2482(4)	-264(1)	-2095(4)	50(1)
O(2)	-927(4)	-283(1)	1855(4)	52(1)
C(1)	-5397(6)	-838(2)	-3697(6)	66(1)
C(2)	-3760(6)	-614(2)	-1922(6)	47(1)
C(3)	-3763(6)	-802(2)	-282(6)	55(1)
C(4)	-2421(6)	-628(2)	1489(6)	49(1)
C(5)	-2708(7)	-872(3)	3098(7)	77(2)
C(6)	-911(6)	1300(2)	1529(6)	49(1)
C(7)	-1534(6)	1961(2)	1586(6)	48(1)
C(8)	-2271(7)	2355(2)	7(7)	65(1)
C(9)	-2333(7)	2073(3)	-1550(7)	68(1)
C(10)	-1697(6)	1410(2)	-1508(6)	57(1)
C(11)	-1472(7)	2229(2)	3268(8)	63(1)

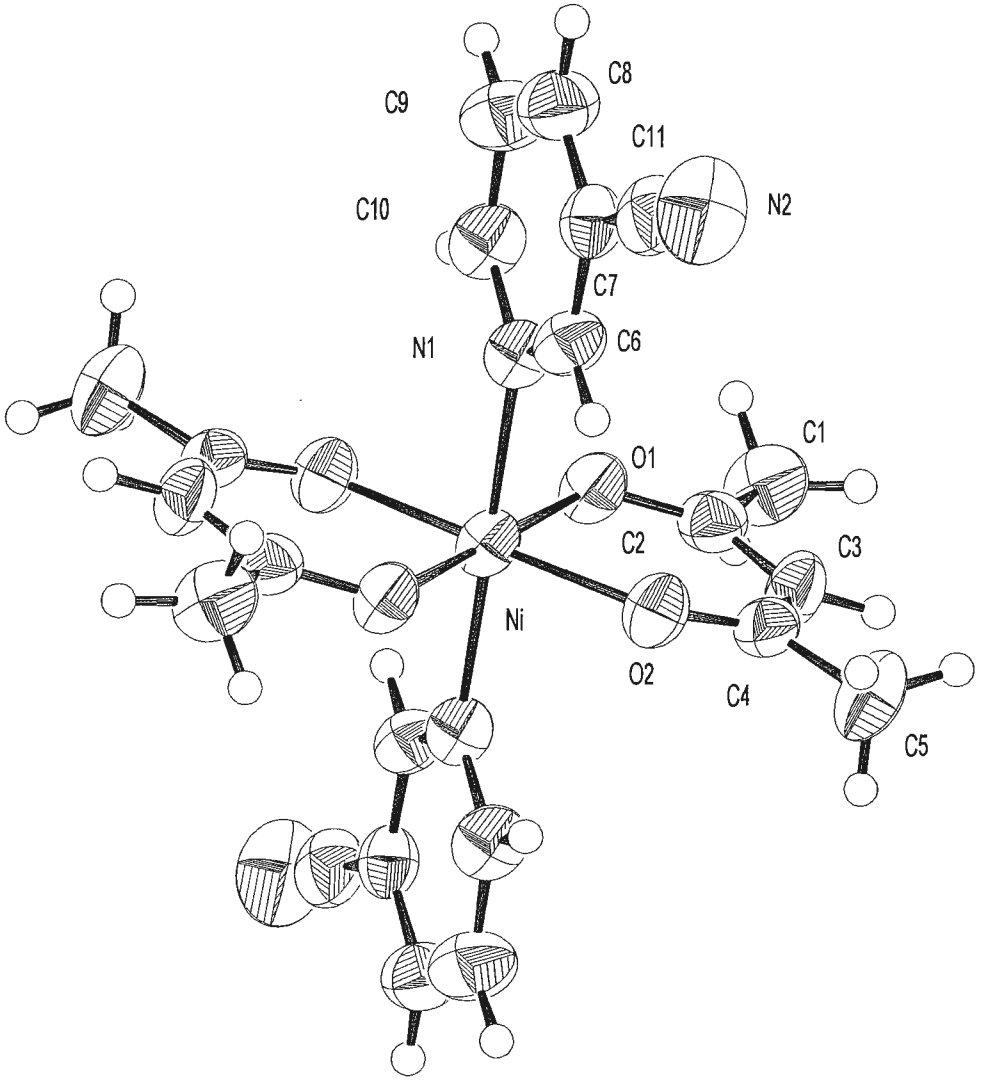
Tabela 13 - Coordenadas calculadas dos átomos de Hidrogênio (x 10^4)

	x	y	z
H(1A)	-5037	-1242	-4157
H(1B)	-5712	-472	-4580
H(1C)	-6480	-943	-3482
H(3)	-4773	-1076	-364
H(5A)	-2232	-530	4051
H(5B)	-2037	-1299	3543
H(5C)	-4039	-943	2732
H(6)	-420	1038	2598
H(8)	-2713	2801	10
H(9)	-2802	2328	-2631
H(10)	-1765	1222	-2588

Tabela 14 - Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação

Ni-O(1)	2.008(3)
Ni-O(2)	2.015(3)
Ni-N(1)	2.116(3)
N(1)-C(6)	1.334(5)
N(1)-C(10)	1.334(5)
N(2)-C(11)	1.139(6)
O(1)-C(2)	1.266(4)
O(2)-C(4)	1.263(4)
C(1)-C(2)	1.513(5)
C(2)-C(3)	1.382(6)
C(3)-C(4)	1.400(6)
C(4)-C(5)	1.497(6)
C(6)-C(7)	1.376(6)
C(7)-C(8)	1.382(6)
C(7)-C(11)	1.442(6)
C(8)-C(9)	1.358(6)
C(9)-C(10)	1.371(6)
O(1)-Ni-O(2)	91.89(11)
O(1)-Ni-N(1)	91.13(11)
O(2)-Ni-N(1)	90.12(12)

C(6)-N(1)-C(10)	117.1(4)
C(6)-N(1)-Ni	120.7(3)
C(10)-N(1)-Ni	122.2(3)
C(2)-O(1)-Ni	124.1(3)
C(4)-O(2)-Ni	124.5(3)
O(1)-C(2)-C(3)	125.7(4)
O(1)-C(2)-C(1)	115.3(4)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)	127.5(4)
O(2)-C(4)-C(3)	124.7(4)
O(2)-C(4)-C(5)	116.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	119.3(4)
N(1)-C(6)-C(7)	122.5(4)
C(6)-C(7)-C(8)	119.4(4)
C(6)-C(7)-C(11)	120.0(4)
C(8)-C(7)-C(11)	120.6(4)
C(9)-C(8)-C(7)	118.3(4)
C(8)-C(9)-C(10)	119.2(5)
N(1)-C(10)-C(9)	123.6(4)
N(2)-C(11)-C(7)	178.6(6)



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(3\text{-}C_6H_4N_2)$

Fig.5.1 - Estrutura molecular do acetilacetonato de níquel (II) com 3-cianopiridina, $Ni(C_5H_7O_2)_2.2(3\text{-}C_6H_4N_2)$, mostrando os elipsóides de 50% de probabilidade. Os átomos não identificados correspondem àqueles gerados por simetria.

5.3 - Análise dos Resultados

Nesta estrutura o átomo de níquel também está situado no centro de simetria e está coordenado a dois ânions acetilacetonato (AcAc) e a dois ligantes 3-cianopiridina que estão axialmente coordenados na configuração *trans*.

Neste composto o ânion de AcAc é plano, com um desvio quadrático médio para os sete átomos de 0,012 Å. O átomo de níquel não está no mesmo plano do acetilacetonato, mas a 0,247 Å dele.

As distâncias e ângulos Ni-O_{AcAc} são de 2,0080(2) e 2,0146(2) Å e Ni-N = 2,1164(3) Å, O-Ni-O = 91,89º(11)e O-Ni-N = 91,13º (11) e 90,12º(12) respectivamente, resultando na chamada distorção tetragonal, sendo que estas distorções são muito menores no aduto de $Ni(C_5H_7O_2)_2$ .2(3-$C_6H_4N_2$) do que no $Ni(C_5H_7O_2)_2$ .2(4-$C_6H_4N_2$).

As interações intermoleculares encontradas para os átomos de nitrogênio do grupo ciano e átomos de carbono do ânion AcAc são: N2...H1A^{i} = 2,90, N2...C1^{i} = 3,832(6) Å, N2...H1A - C1^{i} = 164º (i = 1.5 - x, -0.5 + y, 1 - z). Além disso, há outra interação com o átomo de H do grupo fenila: N2...H9^{iii} = 2,79, N2...C9^{iii} = 3,503(6) Å, N2...C9^{iii} - H9^{iii} = 134º (iii = 0.5 + x, 0.5 - y, -1 + z).

As interações da tipo C-H···N podem ser consideradas ligações de hidrogênio, uma vez que o átomo de nitrogênio possui uma carga negativa considerável. Alguns trabalhos apresentam a ligação C-H···N entre 2,52 e 2,72 Å e os ângulos vão desde 124,6º até 157,3º. (Cotton, F. A., 1997)

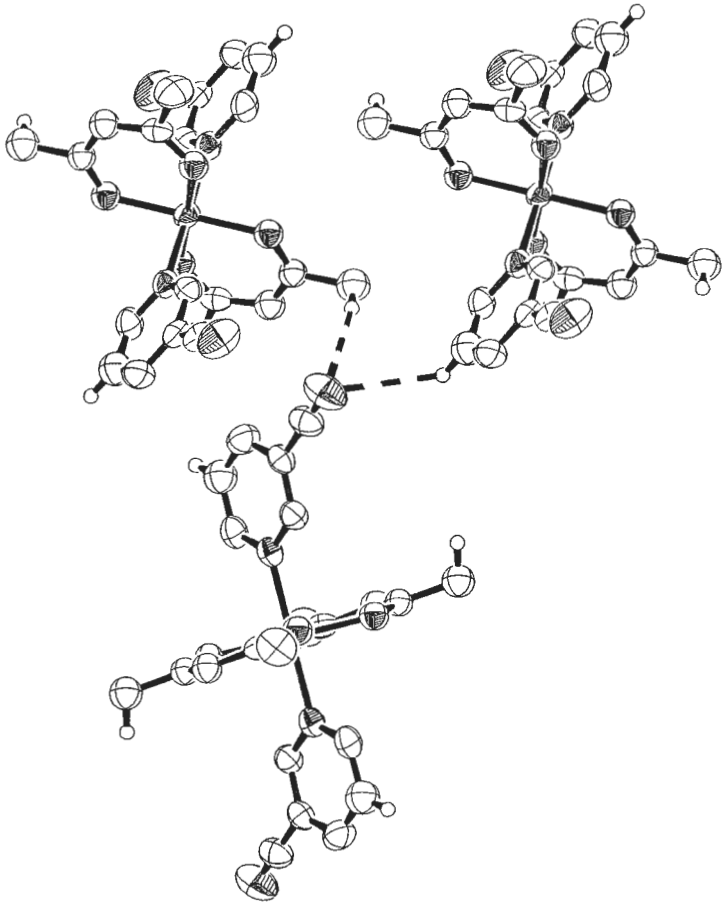
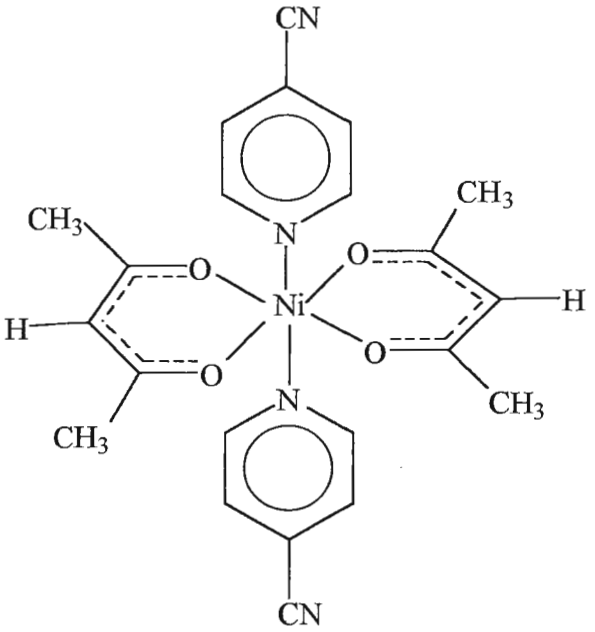


Figura 5.2 - Interações intermoleculares no $Ni(AcAc)_2.2(3\text{-}C_6H_4N_2)$

6 - *Ni(AcAc)$_2$ .2(4-cianopiridina)*

Pelos dados iniciais da cela unitária verificou – se que o cristal pertence ao sistema cristalino triclínico.



$Ni(C_5H_7O_2)_2\ 2.(C_5H_4N_2)$

Todas as reflexões com intensidade maior que duas vezes o correspondente desvio padrão $I > 2\sigma(I)$ foram consideradas observadas.

Neste composto o grupo espacial é o $P\bar{1}$, sendo assim, só existem duas soluções, e que como no caso anterior pode ser resolvido estudando a densidade do composto. Com 2 moléculas independentes na cela unitária a densidade calculada seria de quase 2,8 g cm^{-3} e com uma seria a metade, ou seja aproximadamente 1,4 g cm^{-3}.

Novamente, esta última densidade é a que mais se assemelha as encontradas nos compostos anteriores. Mais uma vez esta suposição faz com que o complexo deva estar numa posição especial e isso implica necessariamente que o átomo de níquel se encontra sobre um centro de simetria, ou seja, na origem da cela.

6.1 - Cálculo do modelo final

As considerações gerais foram descritas na seção 2.2.2. Um resumo dos dados cristalográficos, da coleta de dados e do refinamento da estrutura são fornecidos na tabela 15.

Tabela 15 - Dados Cristalográficos e de refinamento	
Fórmula empírica	$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(4\text{-}C_6H_4N_2)$
Peso Molecular	465,14
Temperatura	293K
λ (Mok_α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
a	6,2795(6) Å
b	9,9120(10) Å
c	10,3920(10) Å
α	64,96°(1)
β	86,441°(8)
γ	73,333°(9)
Volume	560,10(9) $Å^3$
Z	1

Densidade calculada	1,379 $g.cm^{-3}$
Coeficiente de absorção (μ)	0,901 mm^{-1}
F(000)	242
Tamanho do cristal	0,20 x 0,30 x 0,10 mm
$\theta_{máx.}$	25,5°
Freqüência de medida das reflexões padrão	60 min.
Decaimento	1,1 %
Reflexões coletadas	2180
Reflexões independentes	2059
Reflexões observadas	1605
R(int.)	0,0216
Método de refinamento	Refinamento por mínimos quadrados com matriz completa de F^2
Dados/parâmetros	2059/144
Índice R final [I > 2σ (I)]	0,0346
Índice R (Todos os dados)	0,0753
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0616*P + 0,2769*P]$ onde $P = (F^2_0 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{máx.}$	0,000
Máx. e mín. da densidade eletrônica no mapa final de Fourier - diferença	0,273 e -0,249 e $Å^{-3}$

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

6.2 - Resultados Cristalográficos

Tabela 16 - Coordenadas atômicas ($x10^4$) e fator de deslocamento atômico isotrópico equivalente ($Å^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Ni	0	0	0	37(1)
N(1)	2670(4)	-1908(3)	1457(2)	41(1)
C(10)	4437(5)	-1656(4)	1851(3)	47(1)
C(8)	6156(5)	-4325(4)	3224(3)	47(1)
C(9)	6196(5)	-2820(4)	2738(3)	49(1)
C(6)	2639(5)	-3380(4)	1964(4)	56(1)
C(11)	8035(6)	-5585(4)	4094(4)	60(1)
N(2)	9545(6)	-6553(4)	4735(4)	93(1)
C(7)	4325(6)	-4613(4)	2839(4)	62(1)
O(2)	1398(3)	1564(2)	62(2)	43(1)
O(1)	-1765(3)	59(2)	1683(2)	46(1)
C(2)	-1547(5)	750(4)	2419(3)	46(1)
C(1)	-2868(6)	466(4)	3725(4)	66(1)
C(3)	-161(5)	1718(4)	2129(4)	55(1)
C(4)	1151(5)	2085(3)	1001(3)	42(1)
C(5)	2505(6)	3191(4)	816(4)	62(1)

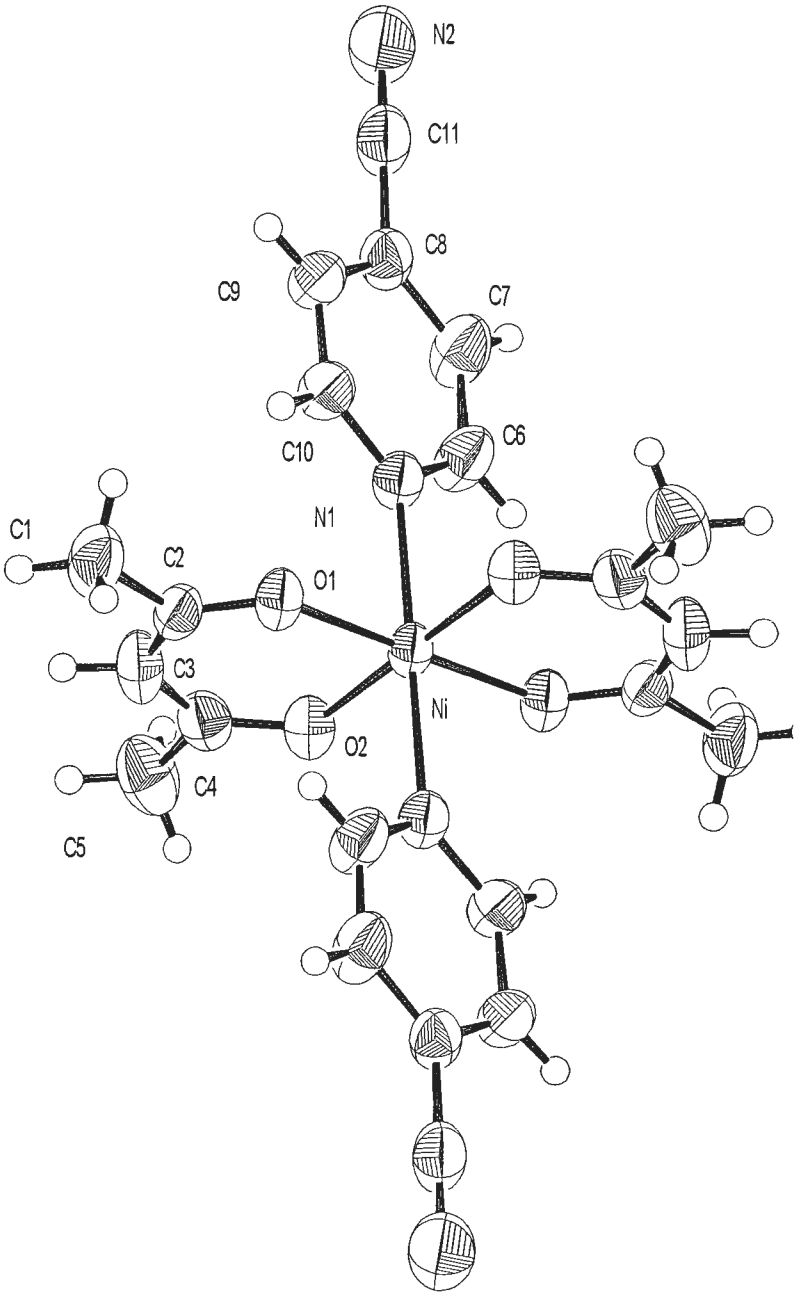
Tabela 17 - Coordenadas calculadas dos átomos de Hidrogênio (x 10^4)

	x	y	z
H(10)	4489	-635	1509
H(9)	7387	-2586	3000
H(6)	1408	-3582	1713
H(7)	4237	-5625	3166
H(1A)	-4383	598	3474
H(1B)	-2830	1193	4101
H(1C)	-2229	-575	4432
H(3)	-130	2151	2763
H(5A)	4058	2675	832
H(5B)	2266	3512	1578
H(5C)	2049	4086	-77

Tabela 18 - Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação

Ni-O(2)	2.0128(19)
Ni-O(1)	2.025(2)
Ni-N(1)	2.180(2)
N(1)-C(10)	1.328(3)
N(1)-C(6)	1.330(4)
C(10)-C(9)	1.377(4)
C(8)-C(9)	1.364(4)
C(8)-C(7)	1.381(4)
C(8)-C(11)	1.449(4)
C(6)-C(7)	1.370(4)
C(11)-N(2)	1.131(4)
O(2)-C(4)	1.266(3)
O(1)-C(2)	1.258(3)
C(2)-C(3)	1.404(4)
C(2)-C(1)	1.510(4)
C(3)-C(4)	1.370(4)
C(4)-C(5)	1.516(4)

O(2)-Ni-O(1)	90.10(8)
O(2)-Ni-N(1)	90.81(8)
O(1)-Ni-N(1)	89.68(8)
C(10)-N(1)-C(6)	116.8(3)
C(10)-N(1)-Ni	121.3(2)
C(6)-N(1)-Ni	121.9(2)
N(1)-C(10)-C(9)	123.8(3)
C(9)-C(8)-C(7)	118.6(3)
C(9)-C(8)-C(11	120.1(3)
C(7)-C(8)-C(11)	121.2(3)
C(8)-C(9)-C(10)	118.6(3)
N(1)-C(6)-C(7)	123.5(3)
N(2)-C(11)-C(8)	177.7(4)
C(8)-C(7)-C(6)	118.7(3)
C(4)-O(2)-Ni	125.94(19)
C(2)-O(1)-Ni	126.1(2)
O(1)-C(2)-C(3)	125.1(3)
O(1)-C(2)-C(1)	116.0(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.9(3)
C(4)-C(3)-C(2)	126.2(3)
O(2)-C(4)-C(3)	126.1(3)
O(2)-C(4)-C(5)	114.3(3)
C(3)-C(4)-C(5)	119.6(3)



$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(4\text{-}C_6H_4N_2)$

Fig.6.1 - Estrutura molecular do acetilacetonato de níquel (II) com 4-cianopiridina, $Ni(C_5H_7O_2)_2.2(4\text{-}C_6H_4N_2)$, mostrando os elipsóides de 50% de probabilidade. Os átomos não identificados correspondem àqueles gerados por simetria.

6.3 - *Análise dos Resultados*

Neste composto o ânion AcAc é plano, com um desvio quadrático médio para os sete átomos de 0,016 Å. O átomo de níquel não está no mesmo plano do acetilacetonato, mas a 0,139 Å dele. O átomo de Ni (II) está situado no centro de simetria e está octaedricamente ligado a dois ânions acetilacetonato (AcAc) e a dois ligantes 4-cianopiridina que estão axialmente coordenados na configuração *trans*.

As distâncias e ângulos Ni-O_{AcAc} são de 2,0128(19) e 2,0246(20) Å, Ni-N = 2,1801(22) Å, O-Ni-O = 90,10°(8), O-Ni-N = 90,81°(8) e 89,68°(8) resultando na chamada distorção tetragonal, sendo que estas distorções são muito menores no aduto de $Ni(C_5H_7O_2)_2$ .2(3-$C_6H_4N_2$) do que no $Ni(C_5H_7O_2)_2$ .2(4-$C_6H_4N_2$).

As interações intermoleculares encontradas para os átomos de N do grupo ciano e átomos de C do ânion AcAc são: N2...H5A^{ii} = 2,65, N2...C5^{ii} = 3,533(4) Å, N2...H5B^{ii} - C5^{ii} = 153° (ii = 3 - x, -1 - y, 3 - z). Além disso, há outra interação com o átomo de H do grupo fenil: N2...H9^{iii} = 2,79, N2...C9^{iii} = 3,503(6) Å, N2...C9^{iii} - H9^{iii} = 134° (iii = 0.5 + x, 0.5 - y, -1 + z). Neste caso a distância N...H é maior do que a soma dos raios de Van der Waals do H e N (2,74 Å) (Pauling, 1960)

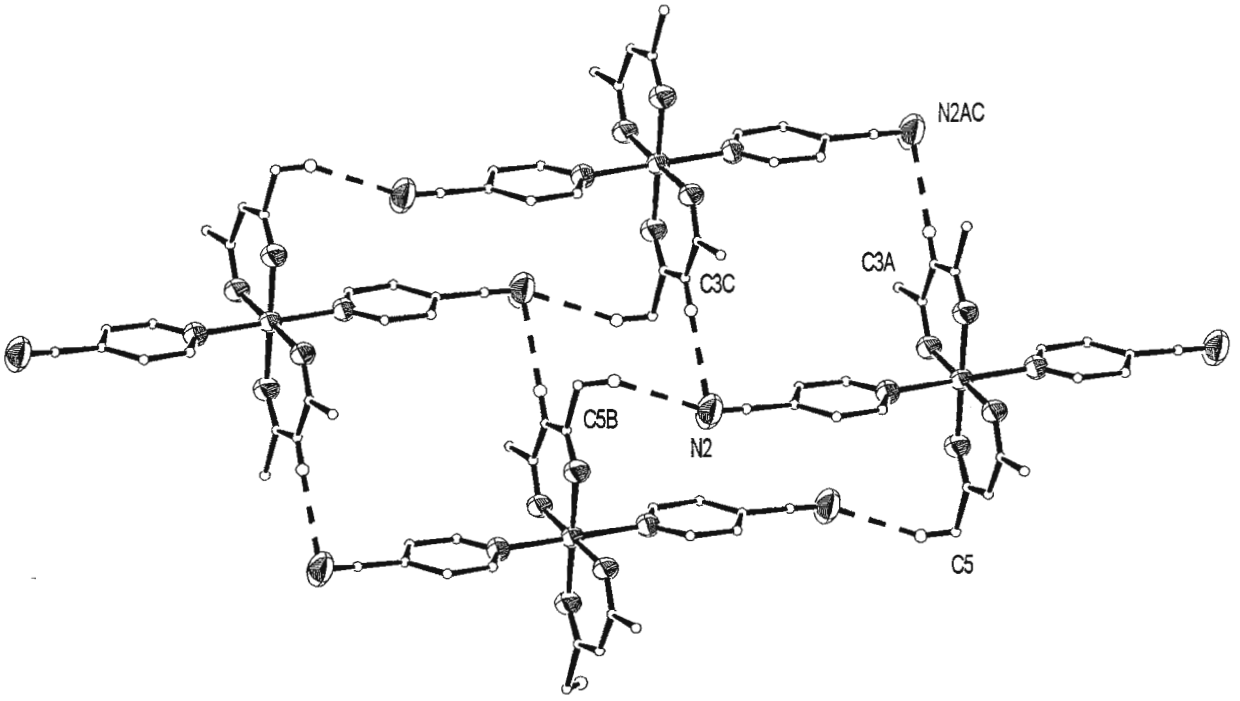
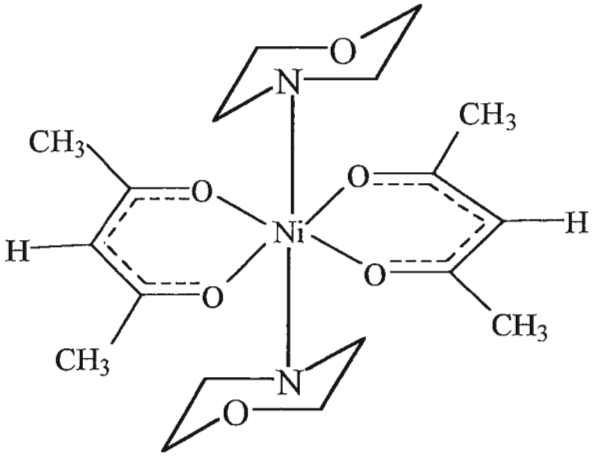


Figura 6.2 - Interações Intermoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(4\text{-}C_6H_4N_2)$

7 - *Ni(AcAc)$_2$ .2(morfolina)*

Pelos dados iniciais da cela unitária verificou – se que o cristal pertence ao sistema cristalino monoclínico.



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_4H_6NO)$

Todas as reflexões com intensidade maior que duas vezes o correspondente desvio padrão $I > 2\sigma (I)$ foram consideradas observadas. Pode ser observado o seguinte:

Para reflexões h0l: Observada se l = 2n
Para reflexões 0kl: Não há restrições
Para reflexões hk0: Não há restrições
Para reflexões h00: Não há restrições
Para reflexões 0k0: Observada se k = 2n
Para reflexões 00l: Observada se l = 2n
Com base nestes dados determinou-se que o grupo espacial é o $P2_1/c$.

Neste composto os átomos de níquel também devem estar em uma posição especial no grupo espacial $P2_1/c$. Sendo assim poderíamos supor a existência de 2 moléculas na cela unitária e não 4 moléculas, como exigiria este grupo se o complexo estivesse numa posição geral.

7.1 - Cálculo do modelo final

As considerações gerais foram descritas na seção 2.2.2. Um resumo dos dados cristalográficos, da coleta de dados e do refinamento da estrutura é fornecido na tabela 19.

Tabela 19 - Dados Cristalográficos e de refinamento	
Fórmula empírica	$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_4H_8NO)$
Peso Molecular	421,08
Temperatura	293K
λ (Mok_α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a	6,6027(5) Å
b	15,6371(15) Å
c	10,0467(8) Å
β	92,854(8)°
Volume	1036,01(15) $Å^3$
Z	2
Densidade calculada	1,350 $g.cm^{-3}$
Coeficiente de absorção (μ)	0,970 mm^{-1}

F(000)	440
Tamanho do cristal	0,20 x 0,20x 0,15
$\theta_{máx.}$	25,5°
Freqüência de medida das reflexões padrão	30 min.
Decaimento	0,9 %
Reflexões coletadas	2028
Reflexões independentes	1917
Reflexões observadas	1368
R(int.)	0,0213
Método de refinamento	Refinamento por mínimos quadrados com matriz completa de F^2
Dados/parâmetros	1917/126
Índice R final [I > 2σ (I)]	0,0487
Índice R (Todos os dados)	0,0849
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0616*P + 0,2769*P]$ onde $P = (F^2_0 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{máx.}$	0,000
Máx. e mín. da densidade eletrônica no mapa final de Fourier - diferença	0,662 e -0,472 eÅ^{-3}

7.2 - Resultados Cristalográficos

Tabela 20 - Coordenadas atômicas ($x10^4$) e fator de deslocamento atômico isotrópico equivalente ($Å^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Ni	0	0	0	27(1)
O(1)	-1522(4)	1091(2)	427(3)	38(1)
O(2)	1880(4)	678(2)	-1137(3)	35(1)
O(3)	4051(5)	958(2)	4015(3)	47(1)
N	1977(5)	121(2)	1761(3)	33(1)
C(1)	-2270(9)	2550(3)	646(6)	64(2)
C(2)	-1031(7)	1835(3)	98(4)	40(1)
C(3)	558(8)	2047(3)	-709(5)	50(1)
C(4)	1879(7)	1476(3)	-1284(4)	39(1)
C(5)	3501(9)	1834(4)	-2143(6)	69(2)
C(6)	935(7)	421(4)	2948(4)	51(1)
C(7)	2311(8)	438(4)	4181(4)	55(1)
C(8)	5138(7)	661(4)	2921(5)	55(1)
C(9)	3853(6)	653(4)	1632(4)	47(1)

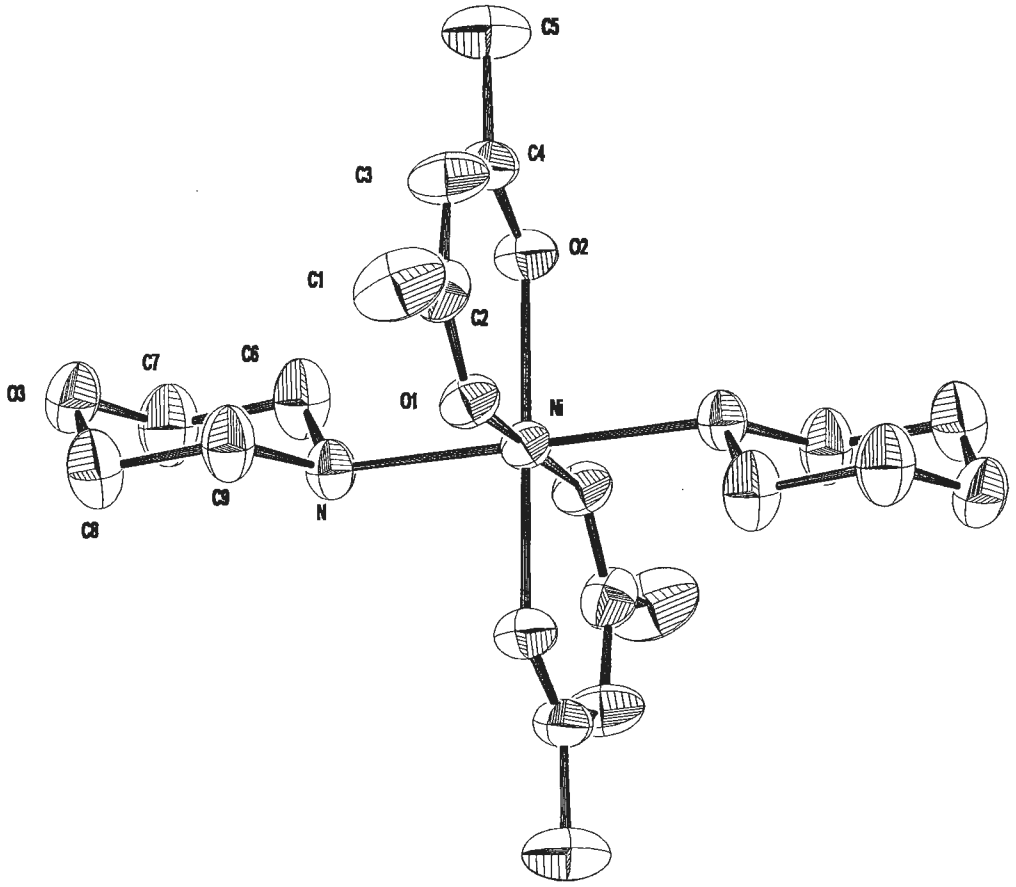
Tabela 21 - Coordenadas calculadas dos átomos de Hidrogênio ($x\ 10^4$)

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	-3695	2406	547	94
H(5B)	-2037	3067	162	94
H(5C)	-1904	2632	1570	94
H(3)	759	2625	-880	61
H(1A)	4792	1614	-1845	101
H(1B)	3495	2444	-2093	101
H(1C)	3201	1659	-3054	101
H(6A)	-184	40	3093	59
H(6B)	406	986	2775	59
H(7A)	1570	665	4914	63
H(7B)	2743	-136	4411	63
H(8A)	5643	90	3115	64

H(8B)	6291	1033	2814	64
H(9A)	3455	1226	1402	55
H(9B)	4624	414	938	55

Tabela 22 - Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação

Ni-O(2)	2.027(3)
Ni-O(1)	2.037(3)
Ni-N	2.154(3)
O(1)-C(2)	1.256(5)
O(2)-C(4)	1.257(5)
O(3)-C(8)	1.421(6)
O(3)-C(7)	1.424(6)
N-C(6)	1.483(5)
N-C(9)	1.503(5)
C(1)-C(2)	1.506(6)
C(2)-C(3)	1.397(7)
C(3)-C(4)	1.393(6)
C(4)-C(5)	1.516(6)
C(6)-C(7)	1.500(6)
C(8)-C(9)	1.512(6)
O(2)-Ni-O(1)	90.15(11)
O(2)-Ni-N	93.09(12)
O(1)-Ni-N	92.23(13)
C(2)-O(1)-Ni	125.7(3)
C(4)-O(2)-Ni	126.1(3)
C(8)-O(3)-C(7)	110.2(4)
C(6)-N-C(9)	108.1(3)
C(6)-N-Ni	113.7(3)
C(9)-N-Ni	116.5(3)
O(1)-C(2)-C(3)	125.6(4)
O(1)-C(2)-C(1)	116.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(4)
C(4)-C(3)-C(2)	126.4(4)
O(2)-C(4)-C(3)	125.7(4)
O(2)-C(4)-C(5)	115.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.3(4)
N-C(6)-C(7)	112.6(4)
O(3)-C(7)-C(6)	111.8(4)
O(3)-C(8)-C(9)	112.5(4)
N-C(9)-C(8)	111.1(4)



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_4H_8NO)$

Fig.7.1 - Estrutura molecular do acetilacetonato de níquel (II) com morfolina, $Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_4H_8NO)$, mostrando os elipsóides de 50% de probabilidade. Os átomos não identificados correspondem àqueles gerados por simetria.

7.3 - Análise dos resultados

Nesta estrutura o átomo de níquel está situado no centro de simetria e está octaedricamente ligado a dois grupos acetilacetonato equatoriais e a dois ligantes morfolina na posição axial coordenados em uma configuração *trans*.

Neste composto o ânion acetilacetonato é plano, com desvio quadrático médio para os sete átomos de 0,0154 Å. O átomo de níquel não está no mesmo plano do acetilacetonato, mas a 0,1155 Å dele.

As distâncias e ângulos Ni-O_{AcAc} = 2,0275(7) e 2,0370(8) Å, Ni-N = 2,1536(4) Å ; O-Ni-O = 90,15(11)°, O-Ni-N = 92,23(13)°(5) e 93,09(12)° respectivamente, resultando na chamada distorção tetragonal.

Yamada e colaboradores determinaram distâncias e ângulos de ligação semelhantes para o átomo de Ni(II) e oxigênio do acetilacetonato e para o átomo de nitrogênio de outros ligantes.

Foi determinada a existência de uma interação de ligação de hidrogênio intramolecular entre os átomos de oxigênio do ânion acetilacetonato e o átomo de carbono da morfolina: H6A···O1A = 2,4829 Å e C6-H6A···O1A = 118°.

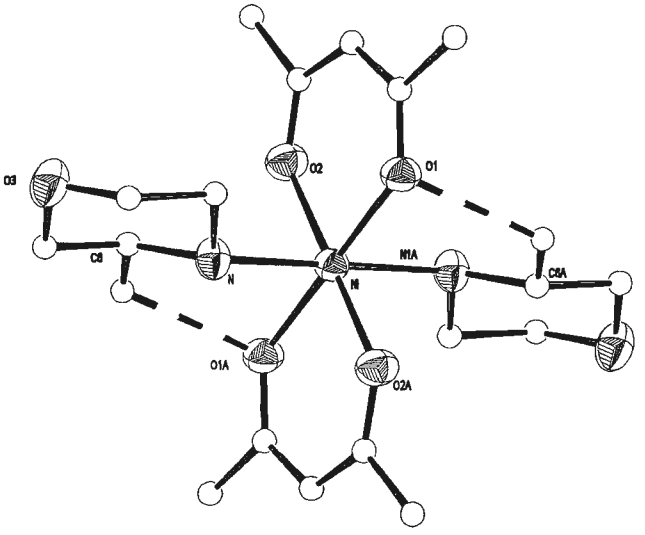


Figura 7.2(a) - Interações Intramoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(C_4H_8NO)$

Há também duas interações de ligação de hidrogênio intermoleculares entre o átomo de carbono do acetilacetonato e o átomo de oxigênio da morfolina: C8-$O2^{i}$ = 3,4910(5), H8B···$O2^{i}$ = 2,86 Å e C8-$H8B^{i}$···O2 = 123º; C1-$O3^{ii}$ = 3,6683(5), H1···$O3B^{ii}$ = 2,76 Å e C1-H1B···$O3^{ii}$ = 158º (i = 1 + x; y; z; ii = x; 0,5 - y; -0,5 + z).

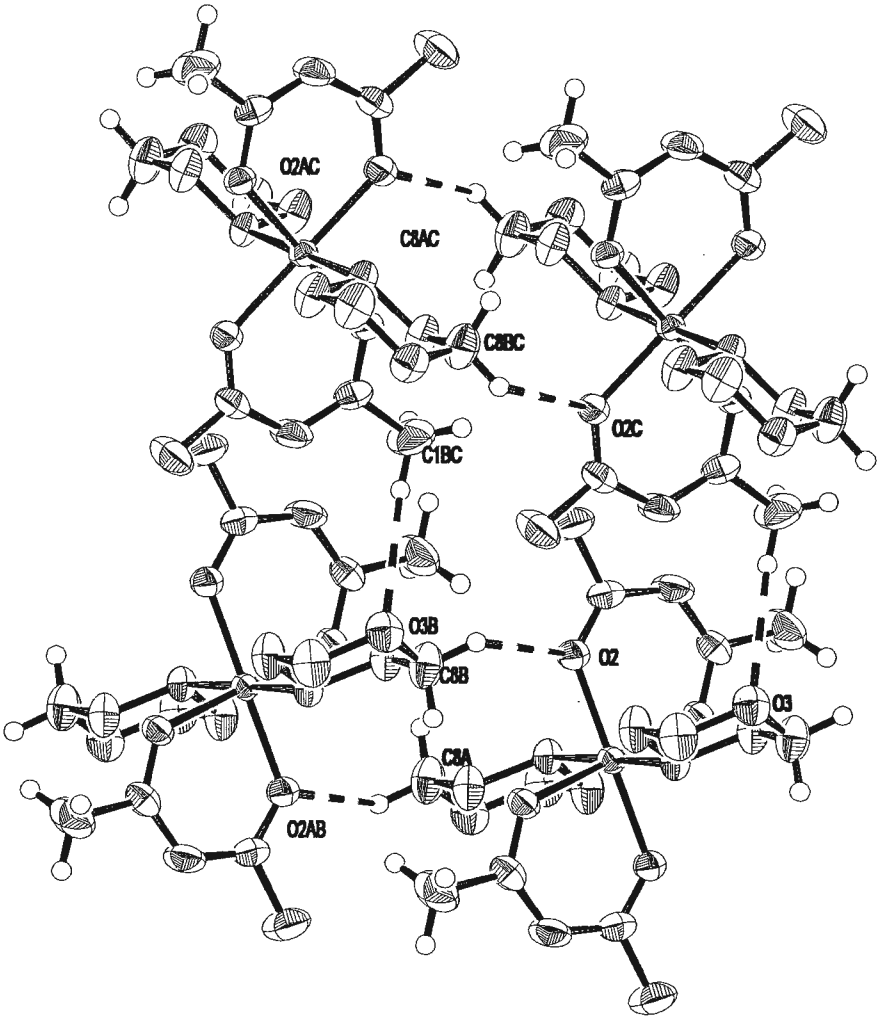
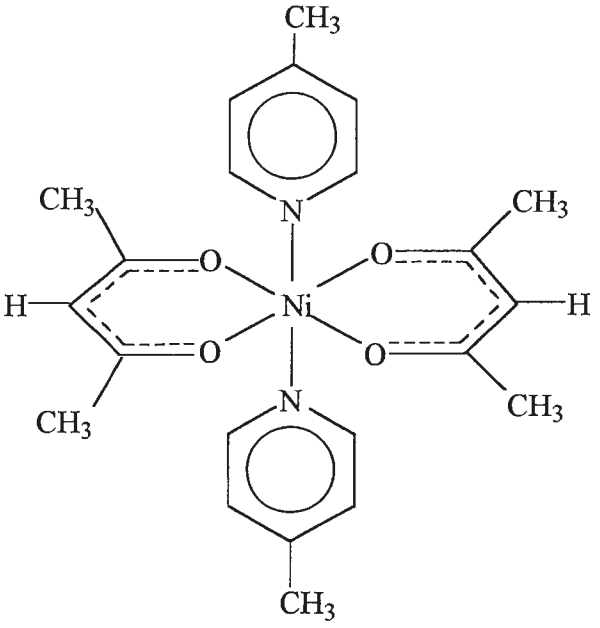


Figura 7.2(b) - Interações Intermoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(C_4H_8NO)$

8 - *Ni(AcAc)$_2$ .2(γ-picolina)*

Pelos dados iniciais da cela unitária verificou – se que o cristal pertence ao sistema cristalino ortorrômbico.



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(C_6H_7N)$

Todas as reflexões com intensidade maior que duas vezes o correspondente desvio padrão I > 2σ (I) foram consideradas observadas. Pode ser observado o seguinte:

Para reflexões h0l: Observada se h + l = 2n

Para reflexões 0kl: Observada se k = 2n

Para reflexões hk0: Observada se h + k = 2n

Para reflexões h00: Observada se h = 2n

Para reflexões 0k0: Observada se k = 2n

Para reflexões 00l: Observada se l = 2n

Com base nestes dados determinou-se que o grupo espacial é o Cmcm.

Neste composto os átomos de níquel também devem estar em uma posição especial no grupo espacial Cmcm. Sendo assim poderíamos supor a existência de 4 moléculas na cela unitária e não 8 moléculas, como exigiria este grupo se o complexo estivesse numa posição geral.

Mapa de Patterson

	X	Y	Z	
1	0.0000	0.0000	0.0000	999
2	0.0000	0.3276	0.5000	360
3	0.1499	0.0000	0.0954	177
4	0.0000	0.1335	0.0000	158
5	0.5000	0.0000	0.4232	137
6	0.0000	0.3039	0.0000	127
7	0.6487	0.8271	0.4054	96
8	0.0000	0.1954	0.5000	96
9	0.5000	0.9664	0.5000	91
10	0.5000	0.9010	0.0000	84
11	0.0000	0.2664	0.5000	75
12	0.0000	0.1754	0.0795	72
13	0.0000	0.0161	0.5000	70
14	0.0000	0.2620	0.0826	67
15	0.5000	0.9101	0.4204	60

Tabela 23 - Vetores de Patterson obtidos entre as posições equivalentes do grupo Cmcm, para acetilacetonato de níquel (II)

Posições equivalentes do grupo Cmcm		Vetor de Patterson	Diferença	
(1)	x, y, z			
(2)	-x, -y, -z	u v w	-2x, -2y, -2z	**(2)-(1)**
(3)	-x, -y, 1/2 + z	u 0 w	-2x, 0, 1/2 - 2z	**(3)-(1)**
(4)	-x, y, 1/2 - z	u v w	-2x, -2y, 1/2 - z	**(4)-(1)**
(5)	x, -y, -z	0 v w	0, -2y, -2z	**(5)-(1)**
(6)	x, y, 1/2 - z	0 0 w	0, 0, 1/2 - 2z	**(6)-(1)**
(7)	x, -y, 1/2 + z	0 v 1/2	0, -2y, 1/2	**(7)-(1)**
(8)	-x, y, z	u 0 0	-2x, 0, 0,	**(8)-(1)**

O pico número 2 do Mapa De Patterson corresponde à 0, v, 1/2 e da diferença **(7)-(1)**, obtém-se a coordenada y = 0,1638.

8.1 - Cálculo do modelo final

As considerações gerais foram descritas na seção 2.2.2. Um resumo dos dados cristalográficos, da coleta de dados e do refinamento da estrutura é fornecido na tabela 24.

Tabela 24 - Dados Cristalográficos e de refinamento	
Fórmula empírica	$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(\gamma\text{-}C_6H_7N)$
Peso Molecular	443,18
Temperatura	293K
λ (Mok_α)	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo espacial	Cmcm
a	9,559(2) Å
b	16,085(2) Å
c	14,792(5) Å
α, γ, β	90°
Volume	2274,3(10) $Å^3$
Z	4
Densidade calculada	1,294 $g.cm^{-3}$
Coeficiente de absorção (μ)	0,881 mm^{-1}
F(000)	936
Tamanho do cristal	0,30 x 0,20 x 0,15 mm
$\theta_{máx.}$	30,3°
Freqüência de medida das reflexões padrão	30 min.
Decaimento	1,1 %
Reflexões coletadas	1963

Reflexões independentes	1799
Reflexões observadas	1336
R(int.)	0,1483
Método de refinamento	Refinamento por mínimos Quadrados com matriz completa de F^2
Dados/parâmetros	1799/88
Índice R final [$I > 2\sigma (I)$]	0,0352
Índice R (Todos os dados)	0,0636
$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0{,}0616*P + 0{,}2769*P]$ onde $P = (F^2_0 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{máx.}$	0,000
Máx. e mín. da densidade eletrônica no mapa final de Fourier - diferença	0,518 e -0,616 $eÅ^{-3}$

8.2 - Resultados Cristalográficos

Tabela 25 - Coordenadas atômicas ($x10^4$) e fator de deslocamento atômico isotrópico equivalente ($Å^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
Ni	5000	6637(1)	7500	35(1)
N(1)	5000	5317(2)	7500	42(1)
N(2)	5000	7949(2)	7500	37(1)
O(1)	6513(1)	6625(1)	6536(1)	48(1)
C(1)	7604(3)	6308(2)	5163(2)	91(1)
C(2)	6303(3)	6432(1)	5722(1)	55(1)
C(3)	5000	6333(2)	5311(2)	69(1)
C(6)	3818(3)	4882(2)	7500	53(1)
C(7)	3779(3)	4024(2)	7500	59(1)
C(8)	5000	3575(2)	7500	53(1)
C(9)	5000	2643(3)	7500	94(2)
C(10)	5000	8385(2)	6730(2)	42(1)
C(11)	5000	9242(2)	6703(2)	46(1)
C(12)	5000	9693(2)	7500	45(1)
C(13)	5000	10631(3)	7500	60(1)

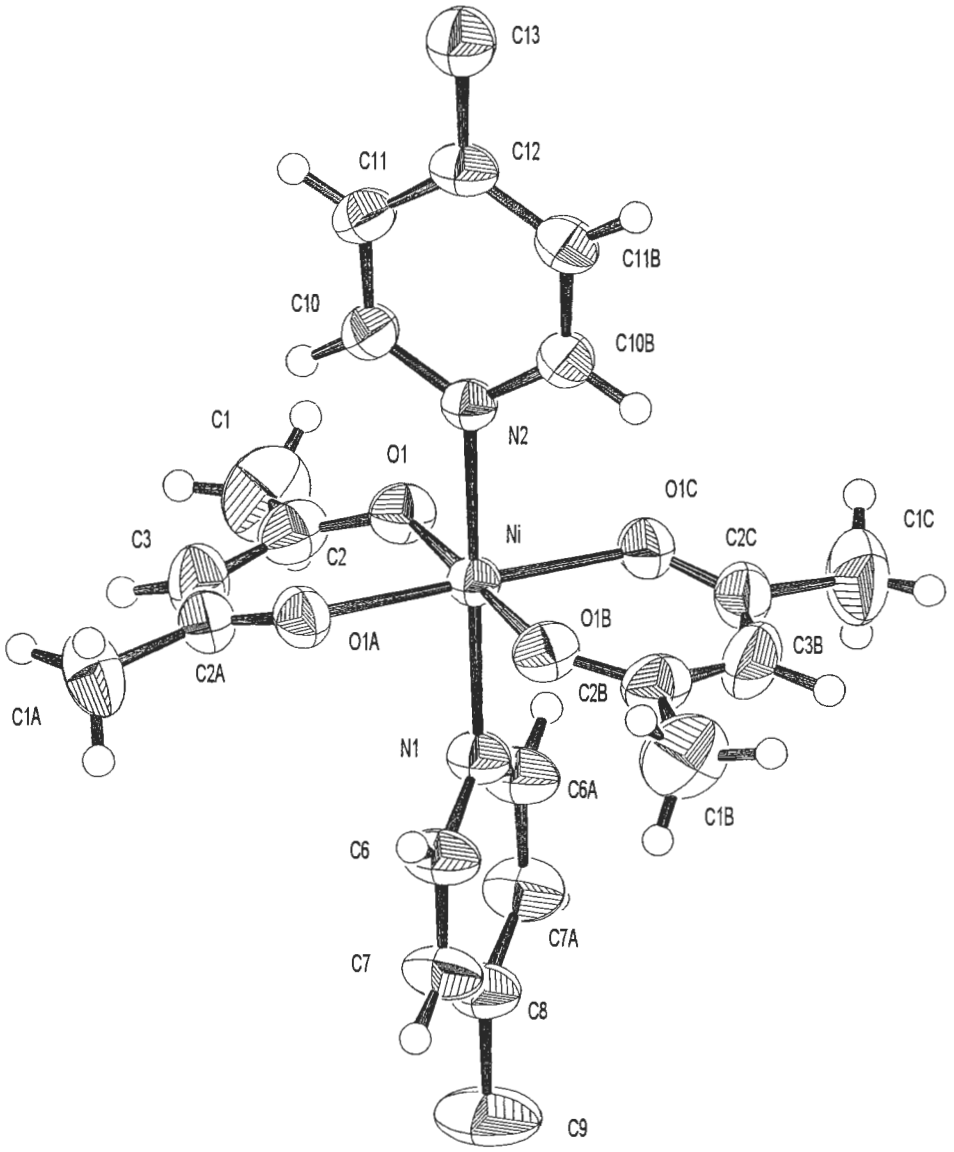
Tabela 26 - Coordenadas calculadas dos átomos de Hidrogênio ($x\ 10^4$)

	x	y	z
H(1A)	8279	6727	5315
H(1B)	7373	6350	4533
H(1C)	7989	5768	5285
H(3)	5000	6187	4703
H(6)	2975	5170	7500
H(7)	2923	3750	7500
H(9A)	5790	2444	7163

H(9B)	4153	2444	7226
H(9C)	5057	2444	8111
H(10)	5000	8096	6186
H(11)	5000	9517	6150
H(13A)	5702	10830	7090
H(13B)	5199	10830	8098
H(13C)	4099	10830	7312

Tabela 27 - Distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação

Ni-O(1)	2.0307(13)
Ni-N(2)	2.111(3)
Ni-N(1)	2.122(3)
N(1)-C(6)	1.329(3)
N(2)-C(10)	1.337(3)
O(1)-C(2)	1.259(2)
C(1)-C(2)	1.507(3)
C(2)-C(3)	1.395(3)
C(6)-C(7)	1.380(4)
C(7)-C(8)	1.373(4)
C(8)-C(9)	1.498(6)
C(10)-C(11)	1.379(3)
C(11)-C(12)	1.383(3)
C(12)-C(13)	1.509(6)
O(1)-Ni-N(2)	90.53(4)
O(1)-Ni-N(1)	89.47(4)
C(6)-N(1)-Ni	121.77(16)
C(10)-N(2)-Ni	121.62(15)
C(2)-O(1)-Ni	124.06(15)
O(1)-C(2)-C(3)	125.9(2)
O(1)-C(2)-C(1)	115.2(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.9(2)
N(1)-C(6)-C(7)	123.3(3)
C(8)-C(7)-C(6)	120.3(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.80(18)
N(2)-C(10)-C(11)	123.3(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.58(16)



$Ni(C_5H_7O_2)_2 .2(\gamma\text{-}C_6H_7N)$

Fig.8.1 - Estrutura molecular do acetilacetonato de níquel (II) com γ-picolina, $Ni(C_5H_7O_2)_2.2(\gamma\text{-}C_6H_7N)$, mostrando os elipsóides de 50% de probabilidade.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

8.3 - Análise dos resultados

Neste composto o átomo de níquel está ligado octaedricamente a dois grupos acetilacetonato (AcAc) e a dois ligantes γ-picolina que estão axialmente coordenados em uma configuração *trans*.

Neste composto o ânion de AcAc é plano, com desvio quadrático médio para os sete átomos de 0,0050 Å. O átomo de níquel não está no mesmo plano do acetilacetonato, mas a 0,329 Å dele.

As distâncias e os ângulos $Ni\text{-}O_{AcAc}$ é de 2,0308(13) Å, Ni-N1 = 2,122(3) e Ni-N2 = 2,111(3) Å, O1-Ni-N1 = 89,47°(4), O1-Ni-N2 = 90,52°(4) e O-Ni-O = 89,19°(8) respectivamente, resultando na chamada distorção tetragonal, o que está de acordo com o trabalho realizada por Montgomery & Lingafelter, 1964.

Foi determinada a existência de uma ligação de hidrogênio intramolecular bifurcada entre os átomos de oxigênio do ânion acetilacetonato e o átomo de carbono do grupo γ-picolina: $C10\cdots O1^{i}$= 3,192Å, $H10\cdots O1^{i}$ = 2,821Å, $C10\text{-}H10\cdots O1^{i}$ = 105° (i = -x; y; z) e também uma outra ligação de hidrogênio intramolecular entre o átomo de oxigênio do ânion acetilacetonato e o átomo de carbono do ligante: $H6\cdots O1^{ii}$ = 2,7835 Å, $C6\text{-}H6\cdots O1^{ii}$ = 105° (ii = -x + 1; y; 1,5 - x).

As ligações de hidrogênio intermoleculares são do tipo $C\text{-}H\cdots\pi$, sendo que: $H7\cdots\pi^{iii}$ = 2,78 Å, $C7\text{-}H7\cdots\pi^{iii}$ = 149° e $H\text{-}\pi\cdots C^{iii}(Ph)$ = 90° (iii = 1 - x; y: z).

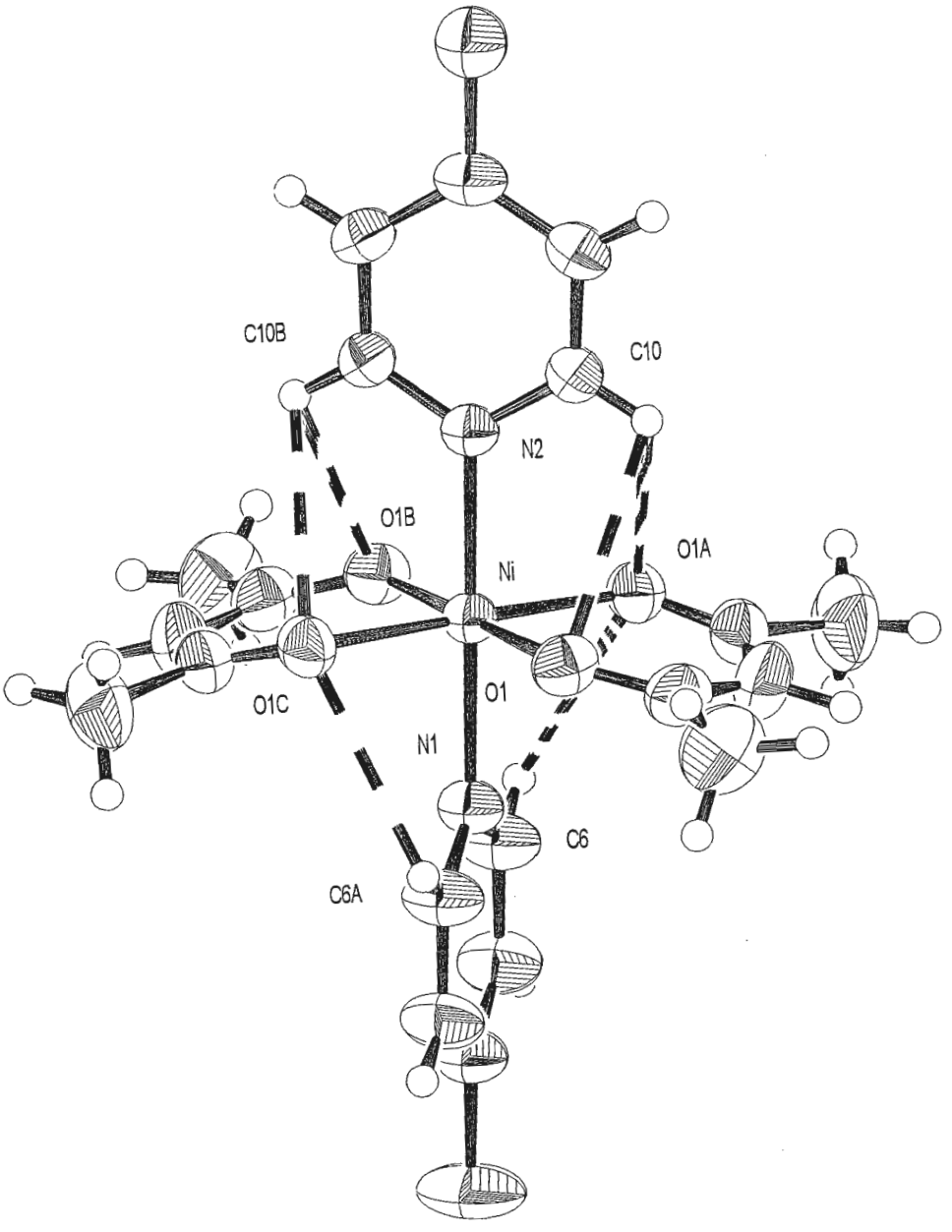


Figura 8.2 - Interações Intramoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(\gamma\text{-}C_6H_7N)$

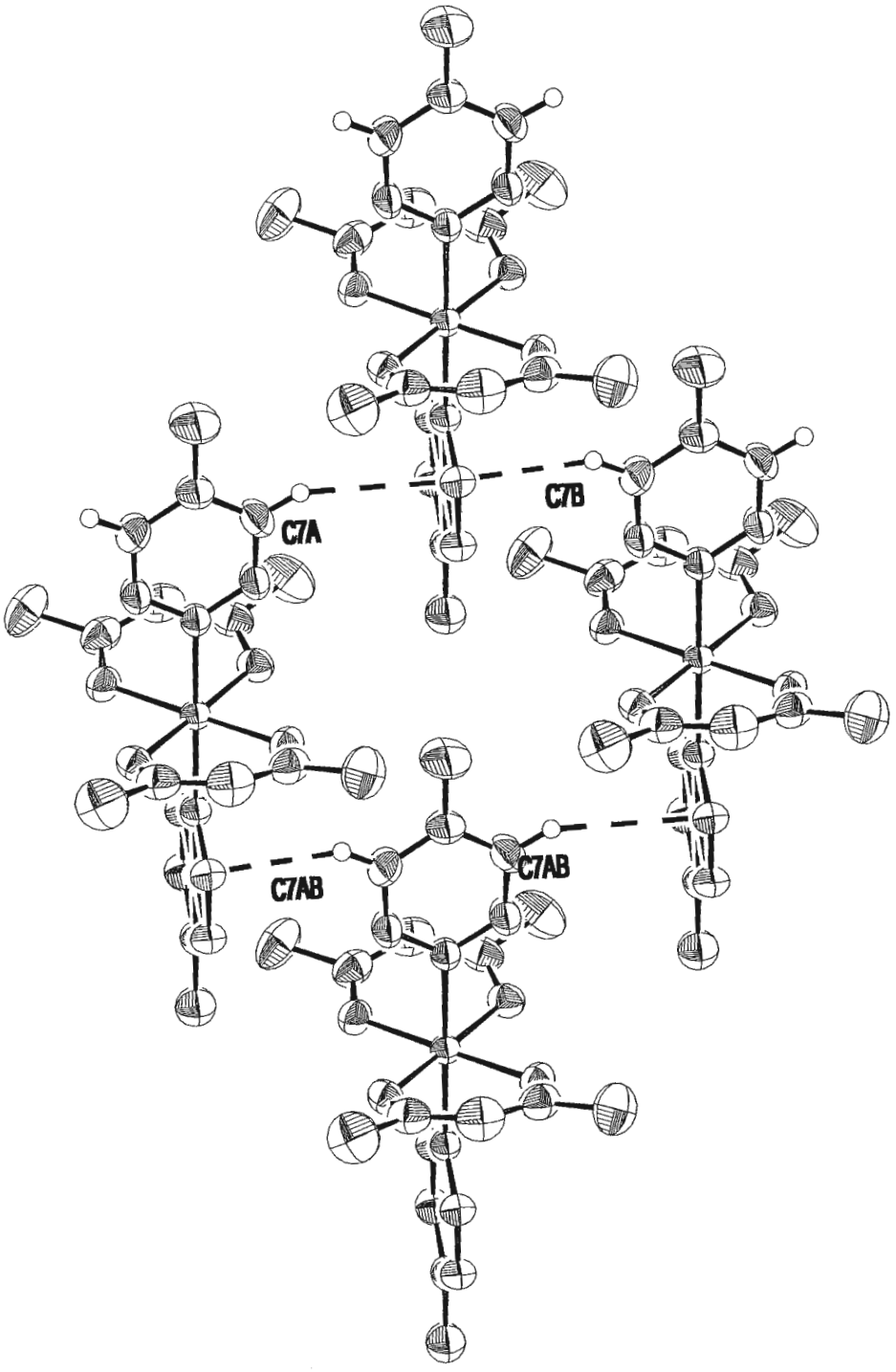


Figura 8.3 - Interações Intermoleculares no $Ni(AcAc)_2 .2(\gamma\text{-}C_6H_7N)$

CONCLUSÃO

Foram estudados os compostos de fórmula geral $Ni(AcAc)_2.2L$, com ligantes: piridina, quinolina, 3-cianopiridina, 4-cianopiridina, morfolina e γ-picolina.

Em todos os compostos estudados o átomo de níquel está situado num centro de simetria, exceto no caso da γ-picolina, e está octaedricamente ligado a dois ânions acetilacetonato (AcAc) e a dois ligantes que estão axialmente coordenados em uma configuração *trans*.

O ânion acetilacetonato (AcAc) é plano, dentro do erro experimental, sendo o desvio quadrático médio, para os sete átomos, variável dentro de um certo intervalo como mostrado na Tabela 28; o átomo de níquel não está no mesmo plano do acetilacetonato e o desvio dele é apresentado, também, na Tabela 28.

Tabela 28: Desvio quadrático médio para os sete átomos e desvio do átomo de níquel.

Composto	Nome do ligante	Desvio (Å)	Desvio do plano (Å)
$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_5H_5N)$	Piridina	0,007	0,057
$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_9H_7N)$	Quinolina	0,027	0,211
$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(3\text{-}C_6H_4N_2)$	3-cianopiridina	0,012	0,247
$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(4\text{-}C_6H_4N_2)$	4-cianopiridina	0,016	0,139
$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(C_4H_8NO)$	Morfolina	0,015	0,115
$Ni(C_5H_7O_2)_2.2(\gamma\text{-}C_6H_7N)$	γ-picolina	0,005	0,329

Tabela 29 - Ligações de Hidrogênio para os compostos de $Ni(AcAc)_2 .2L$

D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (°)	H-Cg...C(Ph)	$D_{(Ni-N)}(KJ.mol^{-1})$
C1-H1A...N2 (3-ciano)	3,832(6)	2,90	164		105,4
C9-H9...N2 (3-ciano)	3,503(6)	2,79	134		
C5-H5C...N2 (4-ciano)	3,533(4)	2,65	153		108,6
C3-H3...N2 (4-ciano)	3,740(4)	2,81	176		107,3
C3-H3...π (quin)	3,92	2,99	178	89,8	
C5-H5B...π (quin)	3,65	2,72	162	90,0	94,0
C9-H9...O1 (piridina)	3,497(4)	2,78	135		
C9-H9...O2 (piridina)	3,520(4)	2,82	133		
C1-H1c...π (piridina)	3,78	3,11	128	89,9	
C8-H8B...O2(morfolina)	3,491(5)	2,86	123		112,8
C1-H1B...O3(morfolina)	3,668(5)	2,76	158		
C7-H7... π(γ-picolina)	3,62	2,78	149	90,0	104,9

Com relação as ligações de hidrogênio a Tabela 29 mostra um resumo das interações encontradas em cada estrutura e pode ser visto que elas existem em todas. De modo que:

a) a inversão na ordem de basicidade, para a 3 e 4-cianopiridina não pode ser atribuída a existência de ligações de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do grupo ciano e átomos de carbono do acetilacetonato.

b) Com relação a quinolina e a piridina podemos postular que o fator responsável pela ordem de basicidade medida por Dunstan (1998) é a conjugação dos anéis na quinolina, pois, devido a essa conjugação ocorre um aumento da densidade eletrônica em torno do átomo nitrogênio, já que ambas apresentam ligações de hidrogênio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUENO, W. A.; *"Ligação de hidrogênio"*; McGraw-Hill do Brasil; São Paulo, 1978.

BUERGER, M. J. *Crystal Structure Analysis*. John Wiley & Sons Inc.,New York, U.S.A. 1967.

CAD-4 Operation Manual. Enraf-Nonius, 1994. Delft, Holland.
Applications, *Synthesis*, 373, 1997.

CIUNIK, Z., BERSKI, S., LATAJKA, Z.,LESZCZYNSKI, J., *J. of Molecular Structure*, 442, 125-134, 1998.

COOPER, M.J. & ROUSE, K.D. *The Correction of Measured Integrated Bragg Intensities for First Order Thermal Diffuse Scattering. Acta. Cryst*. A**24**, 405. 1968.

COTTON, F. A., DANIELS, L. M., JONDAN IV, G. T., MURILLO, C. A.; *Chem. Commun.*, 1673, 1997.

DUNSTAN, P. O, *Thermochim. Acta*, 317, 165-174.

ELDER, R. C., *Inorg. Chem.*, 7, 11, 2316, 1968.

GIACOVAZZO, C., MONACO, H.L., VITERBO, D., SCORDARI, F., GILLI,G., CATTI, M. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York. 1992.

International Tables for X-Ray Crystallography. (1962). Vol. I, Kynoch Press, Birmingham, England.

JEFFREY, G. A.; *Journal of Molecular Structure*, 485-486 (1999),293.

JEFFREY, G. A., MALUSZYNSKA, H.; *Int. J. Biol. Macromolecules*, 4 (1982), 173.

MoIEN. *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands. 1990.

MONTGOMERY, H., LINGAFELTER, E. C., *Acta Cryst.*, 17, 1481, 1964.

NARDELLI, M., *J. Appl. Cryst.*, 28, 659 (1995).

NORTH, A.C.T., PHILIPS, D.C., MATHEWS, F.S. *Acta Cryst.*, A**24**, 351-359, 1968.

O'KEEFE, M. & HYDE, B.G. *Structure and Bonding in Crystals*, Vol **I**, edited by M. O'Keefe and A. Navrotsky, New York: Academic Press. 1981. pp. 227-254.

PAULING, L. *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. Ithaca, NY: Cornell Univ.Press. 1960.

ROOF, R.B. *A Theoretical Extension of the Reduced Cell Concept in Crystallography.* Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, U.S.A. Atomic Energy Comission, 1969.

SHELDRICK, G.M. *SHELXS86. Program for the solution of crystal structures.* Univ. of Gottingen, Germany. 1990.

SHELDRICK, G.M. *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Univ. of Gottingen, Germany. 1993.

YAMADA, K., HORI, K., FUKUDA, Y., *Acta Cryst.*, C49, 445, 1993.

ZSOLNAI, L. ZORTEP. *An interactive Molecular Graphics Program*. Univ. of Heidelberg, Germany. 1995.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., "Determinação das Estruturas Cristalinas e Moleculares da 4-hidroxi-4-fenilhexanamida e do Nitrato de 1-fenil-3,5-dimetil-pirazôlio por Difração de Raios-X.", Dissertação de Mestrado, /UFSCar, 1982.

ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., TRINDADE, A C. & DUNSTAN, P. O., *Acta Cryst., C56, 763-765, 2000.*

APÊNDICE 1

A Ligação de Hidrogênio

As propriedades e a estrutura dos líquidos e sólidos são determinadas por interações moleculares. As moléculas além de se agruparem para formar o estado condensado da matéria, também o fazem para constituir uma unidade química independente, denominada complexo molecular ou aduto molecular. Enquanto no estado condensado as forças atrativas (entre moléculas) são do tipo forças de van de Waals, nos complexos moleculares elas são originadas de uma interação entre um doador de elétrons e um receptor de elétrons (base e ácido de Lewis).

Quando um átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo altamente eletronegativo, tal como oxigênio, nitrogênio, etc, a ligação tem um certo caráter iônico. O hidrogênio é parcialmente positivo, de tal modo que podem existir forças de atração entre este hidrogênio e regiões negativas de outras moléculas. As ligações de hidrogênio têm sido estudadas por quatro métodos: o químico, o cristalográfico, o espectroscópico e o teórico.

Para que uma ligação de hidrogênio seja formada é necessário a presença simultânea de um átomo de " hidrogênio ácido" e de um "receptor básico". O hidrogênio é chamado ácido quando está ligado a um átomo mais eletronegativo que ele, de modo que seu elétrons é afastado parcialmente. Um receptor é chamado básico quando contém um átomo, ou um agrupamento de átomos, com altas densidades de elétrons, sendo ideal a existência de pares de elétrons livres. É evidente a existência da ligação de hidrogênio com a participação dos elétrons π do anel aromático, fato que nos leva a uma importante conclusão: o receptor de próton para a formação da ligação de hidrogênio deve ser um bom doador de elétrons e não precisa ser necessariamente um átomo altamente eletronegativo.

A ligação de hidrogênio e o conceito ácido-base

Todos os compostos orgânicos são ácidos, bases ou anfóteros. A formação de complexos pode ser explicada a partir das teorias ácido-base. Enquanto os complexos de transferência de carga são melhor explicados a partir da teoria ácido- base de Lewis, os complexos por ligação de hidrogênio o são pela teoria de Brönsted - Lowry.

Um ácido de Brönsted - Lowry é definido como uma molécula, ou íon, capaz de doar um próton e uma base é definida como uma molécula, ou íon, capaz dereceber um próton. A reação entre um ácido A—H e uma base B pode ser representada pela seguinte série de equilíbrios:

$$A—H + B \leftrightarrow AH\cdots B \leftrightarrow |A\cdots H\cdots B| \leftrightarrow A\cdots HB \leftrightarrow A + HB^{+}$$

Deste modo, durante a reação ácido-base os reagentes passam a um complexo simples não ionizado, a um estado de transição de transferência do próton e por fim a uma dissociação formando dois íons, A e HB^{+}. Em muitos casos os estados intermediários podem ser isolados, o que induz que uma ligação de hidrogênio pode ser considerada como uma reação ácido-base de Brönsted-Lowry que não se completou. Isto entretanto não que dizer que tanto a ligação de hidrogênio como a transferência completa do próton possam ser utilizadas como medidas das mesmas propriedades, tal como a acidez ou basicidade dos reagentes, uma vez que há diferenças importantes entre estes dois fenômenos.

Em 1982, Jeffrey realizou uma análise das ligações de hidrogênio em 32 aminoácidos, através de difração de nêutrons de estruturas cristalinas, revelando 25 exemplos de interações C—H···O com comprimentos H···O entre 2,16 e 2,65 Å. Dezesseis destes envolvem a ligação mais ácida Cα—H. Já em 1989, um estudo das ligações de hidrogênio em estruturas cristalinas de nucleosídeos, nucleotídeos e seus hidratos, incluiu 20 exemplos de comprimentos de ligação H···O entre 2,22 e 2,56 Å (cerca de 3% do número total de ligações de hidrogênio). Muitas destas ligações de hidrogênio eram intramoleculares e bifurcadas.

Deve-se ter muito cuidado quando se aplicar a definição de que as distâncias das ligações de hidrogênio A(H)···B ou os comprimentos das ligações H···B devem ser menores do que a soma dos raios de van de Waals.

Ciunik e colaboradores em 1998, realiazaram estudos experimentais e teóricos envolvendo ligações de hidrogênio C—H···π entre cadeias alicíclicas e anéis aromáticos. Os resultados destes estudos mostram que estas ligações de hidrogênio são quase lineares, e as distâncias entre H···anel estão na faixa de 2,51 - 2,77 Å. Nestes estudos o comprimento da ligação C—H···π é de cerca de 3,45 Å.

Seguindo as idéias de Ciunik e colaboradores (1998), as espécies de interações C-H···π devem ser caracterizadas por três parâmetros : a distância H···Cg (Cg é o centroide do anel aromático), o ângulo C-H···Cg e o ângulo entre o vetor H···Cg e o plano do anel aromático.

APÊNDICE 2

REFINAMENTO PELO MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS E OS ÍNDICES DE DISCORDÂNCIA R

(Giacovazzo et al., 1992; Sheldrick, 1993)

O método dos mínimos quadrados é utilizado no refinamento da estrutura para minimizar alguma função da diferença entre as intensidades observadas e as calculadas com os parâmetros estruturais determinados a partir do modelo da estrutura.

Em qualquer situação sobredeterminada tem-se mais observações que parâmetros. O caso mais simples é quando cada observação depende linearmente dos parâmetros. Sejam $x_1, x_2, \ldots, x_n$ os parâmetros e $b_1, b_2, \ldots, b_m$ as observações. As equações "observacionais" serão:

$$a_{11}x_1 + \ldots + a_{1n}x_n = b_1$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \qquad \text{A 2.1}$$
$$a_{m1}x_1 + \ldots + a_{mn}x_n = b_m$$

onde os a_{ij} e os b_i são valores a serem determinados.

Se $m < n$ não haverá uma solução e serão necessárias mais observações. Se $m = n$, as equações podem ser resolvidas exatamente. Se $m > n$, a situação é sobredeterminada e em geral não se pode satisfazer todas as equações exatamente e simultaneamente. Neste caso deve ser encontrada a solução que melhor ajuste todas as equações. Escrevendo:

$$d_i = -b_i + a_{i1}x_1 + \ldots + a_{in}x_n \qquad \text{A.2.2}$$

então d_i é o erro da equação i para um dado conjunto $x_1, \ldots, x_n$.

Agora pode-se estabelecer uma função de d_i e tratar de minimizá-la, definindo a melhor solução como aquela que dá um mínimo para a função. A função proposta para o método dos mínimos quadrados é:

$$M_1 = \sum_{i=1}^{m} d_i^2 \qquad \text{A.2.3}$$

Mas, pode suceder que uma das equações tenha um erro o dobro das demais, isto resultará em um valor correspondente de d^2 4 vezes maior que os correspondentes às outras equações, de modo que deve-se dividir o valor de d^2 por 4 antes de somá-lo a M_1. Isto leva à seguinte função de minimização:

$$M = \sum_{i=1}^{m} w_i d_i \qquad \text{A.2.4}$$

onde w_i é o peso atribuído à equação i.

Deve ser ressaltado o fato de que as equações devem ser independentes.

Se a função M está num mínimo com respeito a x_j tem-se que:

$$\frac{1}{2}\frac{\partial M}{\partial x_j} = \sum_{i=1}^{m} w_i a_{ij} \, (a_{i1}x_1 + \ldots + a_{in}x_n - b_i) = 0 \qquad \text{A.2.5}$$

Isto leva a "equação normal para x_j"

$$\sum_{i=1}^{m} w_i a_{i1} a_{ij} x_1 + \ldots + \sum_{i=1}^{m} w_i a_{ij}^2 x_j + \ldots + \sum_{i=1}^{m} w_i a_{in} a_{ij} x_n = \sum_{i=1}^{m} w_i a_{ij} b_i$$

A.2.6

Dado que se tem uma equação para cada j de 1 a n, haverá n equações com n incógnitas, o qual pode ser resolvido exatamente para o x_j que minimiza M.

No caso do refinamento dos parâmetros atômicos a função que é minimizada é:

$$R = \sum_{\vec{h}}^{m} w(\vec{h})[\,|F(h)|_{obs} - |F(h)|_{calc}\,]^2 = \sum w\Delta^2 \qquad \text{A.2.7}$$

onde: $w(\vec{h})$ é o peso atribuído a cada reflexão

m é o número de observações (reflexões)

$|F(h)|_{obs}$ e $|F(h)|_{calc}$ são os módulos dos fatores de estrutura observados e calculados respectivamente, e que por razões de simplificação na notação serão escritos simplesmente como $|F_o|$ e $|F_c|$.

Infelizmente no caso da resolução de estruturas cristalinas as observações experimentais não dependem linearmente dos parâmetros. Isto obriga a aproximar a forma funcional do fator de estrutura desenvolvendo-a em série de Taylor e conservando somente o termo de primeira ordem.

Sejam $p_1, p_2, \ldots, p_n$ os parâmetros que devem ser ajustados em $|F_c|$ e Δp_j (j = 1,2, ..., n) o erro associado a eles; $p_1, p_2, \ldots, p_n$ podem ser a escala, parâmetros posicionais ou térmicos, ou ambos. De modo que pode-se escrever:

$|F_c| = |F_c(p_j + \Delta p_j)|$ A.2.8

Desenvolvendo em série de Taylor

$$|F_c(\vec{p} + \Delta\vec{p})| = F_c(\vec{p}) + \Delta\vec{p}\,\frac{\partial|F_c|}{\partial\vec{p}} \qquad \text{A.2.9.}$$

ou

$$|F_c|(p_1 + \Delta p_1, p_2 + \Delta p_2, \ldots, p_n)| = |F_c|(p_1, \ldots, p_n)| + \Delta p_1 \frac{\partial|F_c|}{\partial p_1} + \ldots + \Delta p_n \frac{\partial|F_c|}{\partial p_n}$$

A .2.9a

novamente, a condição necessária para que R seja mínimo é:

$$\frac{\partial R}{\partial p_j} = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n)$$

ou seja

$$\sum_{\vec{h}}^{m} w(\vec{h})(|F_o| - |F_c|)\frac{\partial|F_c|}{\partial p_j} = 0 \qquad \text{A .2.10}$$

Substituindo A.2.9 em A.2.10., obtem-se

$$\sum_{\vec{h}}^{m} w(\vec{h})[|F_o| - |F_c(p_1,\ldots p_n)| - \Delta p_i \frac{\partial|F_c|}{\partial p_1} - \ldots - \Delta p_n \frac{\partial|F_c|}{\partial p_n}]\frac{\partial|F_c|}{\partial p_j} = 0$$

A.2.11

Recordando a equação A.2.11 tem-se

$$\sum_{\vec{h}}^{m} w(\vec{h})(\Delta p_1 \frac{\partial|F_c|}{\partial p_1} + \ldots + \Delta p_n \frac{\partial|F_c|}{\partial p_n})\frac{\partial|F_c|}{\partial p_j} = \sum_{\vec{h}}^{m} w(\vec{h})\Delta\frac{\partial|F_c|}{\partial p_j}$$

A.2.12

As equações A.2.12 formam um conjunto de equações normais e sua solução pode ser representada na forma matricial como:

$$\underline{A} \cdot \underline{e} = \underline{b} \qquad \text{A .2.13}$$

onde:

$\underline{A}$ é uma matriz de m x n que contém os $\frac{\partial |F_c|}{\partial p_j}$

$\underline{e}$ é uma matriz coluna cujos elementos são os Δp_j

_ é uma matriz coluna formada por $(|F_o| - |F_c|)\frac{\partial |F_c|}{\partial p_j}$

O erro nos parâmetros pode ser calculado da equação A.2.13 usando a equação

$$\underline{e} = \underline{A^{-1}} \cdot _ \qquad \text{A.2.14}$$

Os Índices de Discordância R

Uma medida da consistência entre o modelo da estrutura encontrado e a estrutura real é dado pelo "índices de discordância R", também conhecidos como "fator-R", definidos como:

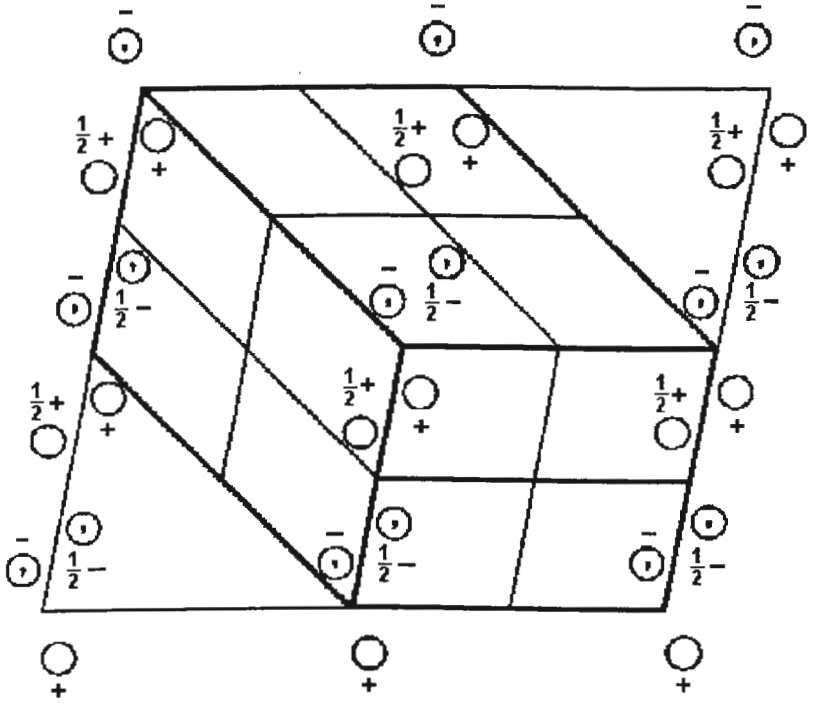
$$wR2 = \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_o^2)^2]} \qquad \text{A.2.15}$$

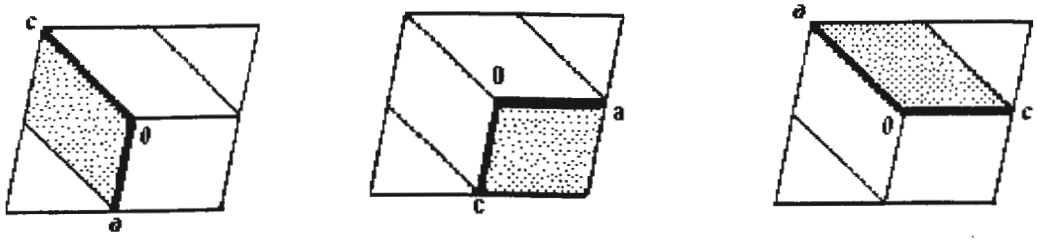
e

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_o||}{\sum |F_o|} \qquad \text{A.2.16}$$

APÊNDICE 3 (International Tables)

Grupo Espacial:





$P2_1/a$ $P2_1/c$ $P2_1/n$

O trabalho desenvolvido nesta dissertação nos colocou frente a um fato interessante, ou seja, três estruturas em três "diferentes" grupos espaciais, $P2_1/a$, $P2_1/c$ e $P2_1/n$. Colocamos "diferentes" pois como mostrado acima, é o mesmo grupo espacial com escolha diferente dos parâmetros de cela. Como a escolha é arbitrária ela é feita de modo que o ângulo β seja o mais próximo possível de 90°. Mas isto é simplesmente uma convenção.