

ESTUDO CRISTALOGRAFICO DE ALGUNS COMPLEXOS DE FOSFINÓXIDOS COM MANGANÊS (II).

Dorai PERIOTTO*
Sílvia Armiato ANTONIO*
Koychi TOMITA**

RESUMO: Foram determinados os dados cristalográficos do diclorobis (tribenzilfosfinóxido) Manganês (II), diclorobis (dibenzilfosfinóxido) Manganês (II), diclorobis (tribenzilfosfinóxido) Manganês (II) e dibromobis (tribenzilfosfinóxido) Manganês (II), como parte de um estudo sistemático de complexos de fosfinóxidos, por difração de raios-X.

UNITERMOS: Difração de raios-X; dados cristalográficos; complexos de fosfinóxidos com manganês (II).

INTRODUÇÃO

Como parte de um estudo sistemático de complexos de fosfinóxidos por difração de raios-X^{1, 2, 3} determinamos os dados cristalográficos do diclorobis (tribenzilfosfinóxido) Manganês (II) — $\text{MnCl}_2(\text{tfpo})_2$, diclorobis (dibenzilfosfinóxido) Manganês (II) — $\text{MnCl}_2(\text{dbfpo})_2$, diclorobis (tribenzilfosfinóxido) Manganês (II) — $\text{MnCl}_2(\text{tbpo})_2$ e dibromobis (tribenzilfosfinóxido) Manganês (II) — $\text{MnBr}_2(\text{tbpo})_2$.

Estes complexos foram anteriormente sintetizados e caracterizados⁴.

PARTE EXPERIMENTAL

Os monocristais adequados para o estudo cristalográfico foram obtidos pelo resfriamento lento de uma solução quase saturada do complexo em solvente apropriado (Tabela 1), preparado a aproximadamente 50°C.

TABELA 1 — Solventes utilizados na obtenção de monocristais.

Complexo	Solvente
$\text{MnCl}_2(\text{tfpo})_2$	etanol
$\text{MnCl}_2(\text{dbfpo})_2$	acetona
$\text{MnCl}_2(\text{tbpo})_2$	etanol
$\text{MnBr}_2(\text{tbpo})_2$	benzeno

Os dados cristalográficos do complexo $\text{MnCl}_2(\text{tfpo})_2$ foram obtidos no difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius Delft⁵, utilizando-se radiação $K\alpha$ do molibdênio, monocromatizada por grafite. Nos demais complexos, estes dados foram obtidos através do método fotográfico, utilizando-se uma câmara de precessão de Buerger⁶ e radiação $K\alpha$ do cobre, monocromatizada através de um filtro de níquel.

As densidades dos cristais foram determinadas pelo método de imersão².

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados cristalográficos obtidos encontram-se na Tabela 2.

* Aluno de Iniciação à Pesquisa Científica — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

** Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

TABELA 2 — Dados Cristalográficos.

Complexos Sistema	$[\text{MnCl}_2(\text{tfpo})_2]$ ortorrômbico	$[\text{MnCl}_2(\text{dbfpo})_2]$ monoclinico	$[\text{MnCl}_2(\text{tbpo})_2]$ ortorrômbico	$[\text{MnBr}_2(\text{tbpo})_2]$ ortorrômbico
Grupo espacial	Fdd2	B2, Bm ou B2/m	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a(A)	20,990(3)	20,45(9)	15,68(6)	15,84(6)
b(A)	33,028(6)	15,19(8)	16,52(7)	16,79(7)
c(A)	9,756(8)	11,47(6)	15,16(6)	15,43(6)
b'(A)		93,0 (5)		
V(A ³)	6763(8)	3558(18)	3927(16)	4114(16)
d ₀ (g cm ⁻³)	1,36(1)	1,32(1)	1,28(1)	1,37(1)
d _z (g cm ⁻³)	1,340(1)	1,321(7)	1,296(5)	1,380(6)
Z	8	4	4	4

As informações de grupo espacial, aliado ao número de moléculas por cela unitária (Z) permitem concluir que a molécula do $[\text{MnCl}_2(\text{tfpo})_2]$ deve apresentar uma simetria binária. O mesmo deve ocorrer com a molécula do $[\text{MnCl}_2(\text{dbfpo})_2]$, desde que o seu grupo espacial seja B2/m. Nos demais casos, a molécula não deve apresentar nenhuma simetria interna.

Quanto à diminuição gradativa da densidade, observada nos três primeiros complexos, pode-se explicar pelo aumento

do volume gradativo do volume molecular (845, 890 e 982 Å³, respectivamente) causado pela substituição do ligante (tfpo), presente no primeiro complexo, por ligantes mais volumosos, ou seja, (dbfpo) e (tbpo), respectivamente, no segundo e terceiro complexos.

Por outro lado, o fato de a densidade dos dois últimos complexos ser marcadamente diferente, embora sejam substâncias isomórficas, é devido, provavelmente, aos diferentes anions (Clreto e brometo) presentes nestes complexos.

PERIOTTO, D. *et alii* — Crystallographic study of some complexes of phosphine oxides with manganese (II). Ecl. Quím., São Paulo, 8:11-12, 1983.

ABSTRACT: The crystallographic data of dichlorobis(triphenylphosphine oxide)manganese(II), dichlorobis(dibenzylphosphine oxide)manganese(II), dichlorobis(tribenzylphosphine oxide)manganese(II) and dibromobis(tribenzylphosphine oxide)manganese(II) were determined as part of a systematic study of phosphine oxides complexes by X-ray diffraction techniques.

KEY-WORDS: X-ray diffraction; crystallographic data; complexes of phosphine oxides with manganese (II).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MASCARENHAS, Y.P. & TOMITA, K. — An. Acad. Brasil. Ciênc., 1975, 47:227.
- TOMITA, K. — Contribuição ao estudo de alguns complexos hidrogênio ligados. Araraquara, Faculdade de Filosofia e Letras de Araraquara, 1972. Tese de Doutorado.
- DE MARTIN, V.F. *et alii* — Ecl. Quím., 1980, 5:59.
- DAVOLOS, M.R. — Síntese e algumas propriedades de compostos de manganês (II) e fosfinóxidos. São Paulo, Instituto de Química, USP, 1978. Dissertação de Mestrado.
- MANUAL de Operação de CAD-4. Enraf-Nonius Delft, Holanda, 1977.
- BUERGER, M.J. — The precession method in X-ray crystallography. New York, John Wiley, 1964.