

ESTUDO CRISTALOGRAFICO DO DINITRATOBIS  
(DIBENZILFENILFOSFINOXIDO) COBALTO (II) —  
[Co (dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] E DO DIODOBIS  
(DIBENZILFENILFOSFINOXIDO) COBALTO (II)  
[Co (dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]

Valentina de Fátima De Martin \*  
Koychi Tomita \*\*  
Antonio Carlos Massabni \*\*\*

DE MARTIN, V. F.; TOMITA, K. & MASSABNI, A. C. — Estudo cristalográfico do Dinitratobis (Dibenzilfenilfosfinóxido) Cobalto (II) — [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e do Diodobis (Dibenzilfenilfosfinóxido) Cobalto (II) [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. Ecl. Quím., São Paulo, 5:59-62, 1980.

RESUMO: Foram determinados os dados cristalográficos dos complexos [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>], usando a câmara de precessão de Buerger e radiação K $\alpha$  do cobre. O [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] é ortorrômbico, grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, a = 19.48, b = 9.59 e c = 20.65 Å, V = 3858 Å<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>0</sub> = 1.36 e dc = 1.37 g/cm<sup>3</sup>. O [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] é ortorrômbico, grupo espacial Ama2, a = 20.24, b = 10.95 e c = 17.79 Å, V = 3942 Å<sup>3</sup>, Z = 4, d<sub>0</sub> = 1.56 e dc = 1.56 g/cm<sup>3</sup>.

UNITERMOS: Cristalografia de Complexos, Complexos de Cobalto (II), Dibenzilfenilfosfinóxido.

## INTRODUÇÃO

A síntese e a caracterização de complexos de íons metálicos de transição com fosfinóxidos têm sido efetuadas por alunos docentes do Instituto de Química de Araraquara (vide, por exemplo, referências 1, 2 e 3). Para a elucidação de suas estruturas é necessário o emprego de técnicas como a difração de raios-x (4, 5, 6).

Neste trabalho são estudados, cristalograficamente, dois complexos de cobalto (II) como primeira etapa, visando determinar futuramente as suas estruturas.

Dentre os diversos complexos de cobalto (II) testados, somente o [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e o . . . [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] se mostraram convenientes para o estudo cristalográfico.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os dois complexos foram preparados conforme métodos descritos nas referências 1 e 3.

\* Bolsista da FAPESP.

\*\* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — "Campus" de Araraquara.

\*\*\* Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química — UNESP — "Campus" de Araraquara.

### 1) Obtenção dos monocristais

Os monocristais foram obtidos preparando-se solução concentrada do complexo em solvente adequado, a quente, e deixando em repouso por alguns dias.

Os primeiros cristais obtidos não foram satisfatórios, ou por apresentarem faces muito irregulares ou por serem germinados. Como o solvente exerce grande influência no processo de recristalização, foram testados vários solventes ou misturas deles. Obteve-se cristais muito bem formados quando se utilizou benzeno para o complexo de nitrato e mistura de benzeno e acetona (1:1 em volume) para o complexo de iodeto.

### 2) Diagramas de Debye-Scherrer

Para a obtenção dos diagramas de Debye-Scherrer, empregou-se uma câmara de 114.6 mm de diâmetro, expondo-se a amostra à radiação K $\alpha$  de cobre por aproximadamente 15 horas a 20mA e 30KV.

### 3) Obtenção dos dados cristalográficos

Foi empregado o método fotográfico, utilizando-se câmara de precessão de Buerger e radiação K $\alpha$  do cobre.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise dos diagramas de Debye-Scherrer (tabela 1), verifica-se a não ocorrência de isomorfismo entre os dois complexos em estudo.

Os cristais de [Co (dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] são plácóides, de cor verde-azulada e bastante estáveis, enquanto que os de [Co (dbfpo)<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] são também plácóides, de cor violeta e muito instáveis, decompondo-se completamente em poucos minutos em contacto com a umidade do ar. Esse problema foi resolvido encerrando-se o cristal em um capilar de vidro especial, de parede extremamente fina, e fechando-se a fogo as duas extremidades.

TABELA 1. Diagramas de Debye-Scherrer

[Co(dbfpo) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[Co(dbfpo) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	
d/hkl	I/I <sub>0</sub>	d/hkl	I/I <sub>0</sub>
4.707	10.0	3.819	10.0
10.402	9.5	8.433	9.0
3.995	9.0	4.355	8.0
3.363	8.5	6.894	6.5
8.757	8.0	5.265	6.0
7.081	8.0	4.760	5.5
6.559	7.5	4.203	4.5
4.311	7.0	4.088	4.0

Em ambos os casos foram obtidos dois conjuntos de filmes de nível, ortogonais entre si. Examinando-se os filmes de nível zero, verifica-se claramente, em cada um deles, a presença de dois eixos, um horizontal e outro vertical. Isto leva a concluir que ambos os cristais pertencem ao sistema ortorrômbico.

A tabela 2 mostra as extinções sistemáticas dos cristais, resultantes da indexação dos filmes de nível. A análise destas tabelas (7) leva a concluir que o complexo [Co (dbfpo)<sub>2</sub> (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] pertence ao grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> e o complexo [Co (dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>], ao grupo espacial Ama2. Os cálculos das constantes da cela

TABELA 2. Condições de reflexão

[Co(dbfpo) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[Co(dbfpo) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	
h o o	h = 2n	h o o	h = 2n
o k o	k = 2n	o k o	k = 2n
o o l	l = 2n	o o l	l = 2n
h k o	todas	h k o	k = 2n
h o l	todas	h o l	h = 2n
o k l	todas	o k l	k + l = 2n
h k l	todas	h k l	k + l = 2n

(tabela 3) foram feitos da forma convencional (8).

Poucas informações estruturais podem ser obtidas a partir dos dados cristalográficos, podendo-se apenas afirmar que no caso do complexo [Co (dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>], a molécula apresenta um plano de simetria que passa pelo íon cobalto (II).

### AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pela Bolsa de Iniciação Científica concedida para Valentina de Fátima De Martin.

TABELA 3. Constantes da cela

[Co(dbfpo) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]		[Co(dbfpo) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	
a	19.48 Å	a	20.24 Å
b	9.59 Å	b	10.95 Å
c	20.65 Å	c	17.79 Å
V	3858 Å <sup>3</sup>	V	3942 Å <sup>3</sup>
Z	4 moléculas	Z	4 moléculas
d <sub>O</sub>	1.36 g/cm <sup>3</sup>	d <sub>O</sub>	1.56 g/cm <sup>3</sup>
d <sub>C</sub>	1.37 g/cm <sup>3</sup>	d <sub>C</sub>	1.56 g/cm <sup>3</sup>

DE MARTIN, V.F.; TOMITA, K. & MASSABNI, A.C. — Estudo cristológico do Dinitratobis (Dibenzilfenilfosfinóxido) Cobalto (II) — [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e do Diiodobis (Dibenzilfenilfosfinóxido) Cobalto (II) [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:59-62, 1980.

DE MARTIN, V.F.; TOMITA, K. & MASSABNI, A.C. — Crystallographic studies of the Dinitratobis (Dibenzylphenylphosphineoxide) Cobalt (II) — [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and of the Diiodobis (Dibenzylphenylphosphineoxide) Cobalt (II) — [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 5:59-62, 1980.

ABSTRACT: The crystal data of [Co (dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] were determined using precession camera and Cu K $\alpha$  radiation. [Co(dbfpo)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] is orthorhombic, space group P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, a = 19.48, b = 9.50 and c = 20.65 Å. V = 3858 Å<sup>3</sup>, Z = 4, do = 1.36 and dc = 1.37 g/cm<sup>3</sup>; [Co(dbfpo)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] is orthorhombic, space group Ama2, a = 20.24, b = 10.95 and c = 17.79 Å, V = 3942 Å<sup>3</sup>, Z = 4, do = 1.56 and dc = 1.56 g/cm<sup>3</sup>.

UNITERMS: Crystallography of Complexes, Complexes of Cobalt (II), Dibenzylphenylphosphineoxide.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MASSABNI, A.C. *Complexos de fosfinóxidos com cobalto (II-)*. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara, 1973. [Tese - Doutorado].
2. DAVOLOS, M. R. *Síntese e algumas propriedades de compostos de coordenação de manganês (II) com fosfinóxidos*. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1978. [Tese - Mestrado].
3. MASSABNI, A.C. & SERRA, O.A., *J. Coord. Chem.*, 1977, 7, 67.
4. SANTOS, R.H.A. *Determinação da estrutura do dicloreto de bistrilfenilfosfinóxido cobalto (II)*. Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1974. [Tese - Mestrado].
5. SANTOS, R.H.A. *Contribuição ao estudo da estrutura de complexos de fosfinóxidos com cobalto (II)*. Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1979. [Tese - Doutorado].
6. SANTOS, R.H.A. de ALMEIDA & MASCARENHAS, Y. — *J. Coord. Chem.*, 1979, 9, 59.
7. INTERNATIONAL Tables for X-ray crystallography, 1967, Vol. 1.
8. NUFFIELD, E.W. *X-ray diffraction methods*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1966.

Recebido em 14-2-80