



**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E  
CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS  
DE COORDENAÇÃO DE  
FENILSELENINATO DE COBRE(II)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***Rodrigo Rozado Leal***

**Santa Maria, RS, Brasil  
2010**

**SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E CARACTERIZAÇÃO  
DE NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE  
FENILSELENINATO DE COBRE(II)**

por

**Rodrigo Rozado Leal**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Inorgânica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de  
Mestrado

**SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E CARACTERIZAÇÃO DE  
NOVOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE  
FENILSELENINATO DE COBRE(II)**

elaborada por

**Rodrigo Rozado Leal**

como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Química**

**Comissão Examinadora**

---

**Prof. Dr. Robert Alan Burrow – Orientador – UFSM**

---

**Prof. Dr. Davi Fernando Back – UFSM**

---

**Prof. Dr. Márcio Marques Martins – UNIFRA**

Santa Maria, 2010

***À minha mãe, uma sonhadora que  
sempre me incentivou a voar cada vez mais alto.***

## AGRADECIMENTOS

- ◆ Ao Criador, pela minha vida e todo o aprendizado conquistado com este trabalho.
- ◆ A minha família, por todo apoio sempre dedicado aos meus estudos, em especial a minha mãe e minha avó, pelas orações e amor.
- ◆ Ao Wilian, pela amizade, paciência e incentivo nas horas difíceis.
- ◆ Aos colegas e amigos da Química – Aline, Márcia, Tiago, Juliano, Vânia, Tatiane, Lucielle, Andréia, Lenice, Fernandinha – pelo companheirismo, amizade, estudos em grupo, troca de ideias e momentos agradáveis no laboratório – sempre regados de muitas risadas e histórias que só nós sabemos.
- ◆ A Rubia, referência como amiga e ser humano. Foi peça essencial durante meu trabalho e responsável por muito do que aprendi.
- ◆ Aos colegas e direção do meu amado Colégio Politécnico da UFSM, pelo apoio, amizade e palavras de incentivo, em especial a Terezinha pelas orações e carinho.
- ◆ A Maria Perpétua e Maria Cláudia, minhas “madrinhas”, pelo incentivo, orações, preocupação e carinho, mesmo à distância, sempre demonstrados nos e-mails.
- ◆ Aos professores, pelos conhecimentos transmitidos, em especial ao professor Héerton pelas palavras de incentivo nas horas certas e por acreditar em mim.
- ◆ Aos professores da banca, Davi e Márcio, por terem dedicado parte do tempo para examinarem meu trabalho e trazerem sugestões para melhorá-lo.
- ◆ Ao professor Miguel Novak – UFRJ – pelo trabalho de medida e interpretação de dados de magnetismo incluídos em meu trabalho.
- ◆ Aos funcionários da Química, Ademir, pelo atendimento, em especial a Maria de Fátima e Rosângela pelos abraços e sorrisos sempre espontâneos no corredor da Química.

*Não sei como o mundo me vê. Mas vejo-me como um menino que brinca à beira do mar, encontrando aqui uma concha mais bonita, ali uma pedra mais arredondada, enquanto o vasto oceano da verdade permanece inexplorado à minha frente.*

Atribuído a Isaac Newton (1643 – 1727)

## RESUMO

### Síntese, Análise Estrutural e Caracterização de Novos Compostos de Coordenação de Fenilseleninato de Cobre(II)

Neste trabalho foram sintetizados e estudados quatro novos compostos de coordenação de cobre(II) com o ligante fenilseleninato, três deles poliméricos e um molecular. A reação do ácido fenilselenínico com acetato de cobre(II) originou um pó microcristalino e azul-claro, referente ao composto polimérico *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], **1**. Esse foi o composto de partida para a obtenção de cristais de **1**, além da obtenção de outros três compostos cristalinos: *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], **2**, obtido pela dissolução de **1** em dmf e amônia aquosa; *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **3**, obtido pela dissolução de **1** em piridina e amônia aquosa; e [Cu(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], **4**, obtido a pela dissolução de **1** em água e amônia aquosa. O composto **1** é um polímero bidimensional em camadas formadas pelo centro metálico e o ligante, no qual os centros de cobre(II) são conectados por pontes duplas de fenilseleninato. Esses centros distribuem-se nas camadas com uma topologia de rede (4,4). Estudos de propriedades magnéticas com um magnetômetro do tipo SQUID evidenciaram fortes interações ferromagnéticas entre 10 e 6,3 K, quando ocorre uma transição antiferromagnética, com queda brusca dos valores do inverso da susceptibilidade magnética, provavelmente por interações antiferromagnéticas entre os planos de Cu(II) paralelos. Todos os novos compostos foram caracterizados por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e análise elementar. A instabilidade e decomposição, por perda de solvente, das estruturas **2** e **4** impediram estudos de magnetismo, porém a elucidação de suas estruturas cristalinas evidenciaram a existência de interessante caráter supramolecular devido a presença do ligante NH<sub>3</sub>, em **2**, e NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O, em **3**. As ligações de hidrogênio nesses compostos mostraram-se importantes na manutenção de suas estruturas no estado sólido, assim como na formação de camadas com topologia de rede (4,4). Somente o composto **3** mostrou-se como um polímero de coordenação unidimensional.

**Palavras-chave:** fenilseleninato, complexos de Cu(II), polímeros de coordenação, difração de raios-X, propriedades magnéticas

## ABSTRACT

### Synthesis, Structure Analysis e Characterization of New Coordination Compounds of Copper(II) Phenylseleninato

In this work were synthesized and studied four new coordination compounds of copper(II) with phenylseleninato ligand, three of them polymeric and one molecular. The reaction of phenylseleninic acid with copper(II) acetate led to microcrystalline light blue powder of polymeric compound *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], **1**. That powder was used to obtain crystals of **1** and three others: *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], **2**, obtained by the dissolution of **1** in dmf and aqueous ammonia, *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)] $\cdot$ NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **3**, obtained by the dissolution of **1** in pyridine and aqueous ammonia, and poli-[Cu(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], **4**, obtained by the dissolution of **1** in water and aqueous ammonia. Compound **1** is a two-dimensional coordination polymer with layers formed by the phenylseleninato double bridges between copper(II) units. The copper(II) centers in the same layer form a (4,4) net topology. Magnetic susceptibility measurements of the crystalline sample of **1** was carried out on a SQUID magnetometer and strong ferromagnetic coupling was verified between 10 and 6.3 K. Below 6.3 K was verified a weak antiferromagnetic interactions between partially ordered ferromagnetic layers. All the new compounds were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and elemental analysis. Compounds **2** and **3** have supramolecular nature due to hydrogen bonds in those structures. Only compound **3** is a one-dimensional coordination polymer.

**Key-words:** phenylseleninato, Cu(II) complexes, coordination polymers, X-ray diffraction, magnetic properties



## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
Lista de Figuras .....	xii
Lista de Tabelas .....	xv
Lista de Siglas e Abreviaturas .....	xvi
Lista de Constantes e Grandezas Físicas .....	xvii
CAPÍTULO 1: Introdução e Objetivos .....	1
1.1 Introdução: Uma revisão bibliográfica .....	2
1.1.1 Uma química além da molécula .....	2
1.1.2 Polímeros de coordenação .....	5
1.1.3 O selênio e seus compostos .....	6
1.1.4 Ácido fenilselenínico e fenilseleninato .....	7
1.1.5 Polímeros de coordenação contendo o fenilseleninato como ligante .....	10
1.1.6 Geometrias de coordenação em complexos de cobre(II) .....	15
1.1.7 Propriedades magnéticas .....	17
1.1.7.1 Magnetismo sob o ponto de vista microscópico .....	17
1.1.7.2 Magnetismo sob o ponto de vista macroscópico .....	19
1.2 Objetivos .....	25
CAPÍTULO 2: Estudo Estatístico das Ligações .....	26
2.1 Generalidades .....	27
2.2 Estatísticas das ligações Cu–N e Cu–O .....	32
2.2.1 Geometria de coordenação quadrática plana .....	33
2.2.2 Geometria de coordenação piramidal quadrática .....	34
2.2.3 Geometria de coordenação bipiramidal trigonal .....	35
2.2.4 Geometria de coordenação tetragonal .....	37

CAPÍTULO 3: Experimental .....	41
3.1 Materiais e métodos .....	42
3.1.1 Solventes e reagentes .....	42
3.1.2 Ponto de fusão .....	42
3.1.3 Análise termogravimétrica .....	42
3.1.4 Análise elementar .....	42
3.1.5 Espectroscopia no infravermelho .....	43
3.1.6 Medidas magnéticas – magnetômetro SQUID .....	43
3.1.7 Difração de raios-X em pó .....	43
3.1.8 Difração de raios-X em monocristal .....	44
3.2 Procedimentos experimentais .....	47
3.2.1 Síntese do difenildisseleneto .....	47
3.2.2 Síntese do ácido fenilselenínico .....	48
3.2.3 Síntese de <i>catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> ], <b>1</b> , pó .....	48
3.2.4 Síntese de <i>catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> ], <b>1</b> , cristalino .....	49
3.2.5 Síntese de <i>catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )], <b>2</b> .....	49
3.2.6 Síntese de <i>catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> (NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )]·NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> , <b>3</b> .....	50
3.2.7 Síntese de [Cu(O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], <b>4</b> .....	50
CAPÍTULO 4: Resultados e Discussão .....	51
4.1 Metodologias sintéticas .....	52
4.1.1 Síntese do difenildisseleneto .....	52
4.1.2 Síntese do ácido fenilselenínico .....	53
4.1.3 Síntese dos compostos fenilseleninatos de Cu(II) .....	54
4.2 Discussão do composto polimérico <b>1</b> .....	56
4.3 Discussão do composto polimérico <b>2</b> .....	61
4.4 Discussão do composto polimérico <b>3</b> .....	68

4.5 Discussão do composto molecular <b>4</b> .....	74
4.6 Generalidades sobre as estruturas cristalinas .....	82
4.7 Espectroscopia de IV .....	86
4.8 Difração de raios-X de pó para o composto polimérico <b>1</b> .....	87
4.9 Análise termogravimétrica para <b>1</b> .....	88
4.10 Estudo magnético para o composto <b>1</b> .....	89
CAPÍTULO 5: Conclusões .....	93
Referências Bibliográficas .....	95
ANEXO A: Espectros de infravermelho .....	98

## Lista de Figuras

Figura 1.1 Parâmetros para análise da intensidade de uma ligação de hidrogênio .....	4
Figura 1.2 Representação esquemática de arranjos poliméricos unidimensionais e tridimensionais .....	5
Figura 1.3 Topologias de rede bidimensionais .....	6
Figura 1.4 Representação da estrutura do ácido fenilselenínico .....	8
Figura 1.5 Representação dos enantiômeros do ácido fenilselenínico .....	8
Figura 1.6 Comparação de acidez entre os ácidos fenilsulfínico, benzóico e fenilselenínico .....	9
Figura 1.7 Modos de coordenação para o ligante fenilseleninato .....	9
Figura 1.8 Diagramas de energia para o sistema $d^9$ com diferentes geometrias de coordenação .....	16
Figura 1.9 Parâmetro de trigonalidade $\tau$ .....	17
Figura 1.10 Tipos de acoplamentos entre spins .....	19
Figura 1.11 Números quânticos para elétrons .....	19
Figura 1.12 Interações magnéticas cooperativas em um plano .....	22
Figura 1.13 Gráficos de susceptibilidade magnética <i>versus</i> temperatura .....	23
Figura 1.14 Acoplamento antiferromagnético .....	24
Figura 1.15 Magnetômetro do tipo SQUID .....	24
Figura 2.1 Ligações O-metal no grupo carboxilato .....	28
Figura 2.2 Grau de covalência e comprimentos de ligação C-O <sub>A</sub> de carboxilatos em função do número do grupo periódico para elementos representativos..	29
Figura 2.3 Grau de covalência e comprimento de ligação C-O em carboxilatos, em função do número de coordenação e estado de oxidação .....	30
Figura 2.4 Grau de covalência e comprimento de ligação C-O em carboxilatos com igual estado de oxidação e diferente número de coordenação .....	31
Figura 2.5 Geometrias de coordenação para o cobre(II) .....	32
Figura 4.1 Estruturas dos compostos <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>4</b> .....	56
Figura 4.2 Projeção da unidade assimétrica de <b>1</b> .....	57

Figura 4.3	Projeção em perspectiva da cela unitária de <b>1</b> .....	59
Figura 4.4	Projeção de <b>1</b> na direção do eixo <i>b</i> .....	59
Figura 4.5	Projeção de <b>1</b> na direção [100] .....	60
Figura 4.6	Projeção da distância interplanar em <b>1</b> .....	60
Figura 4.7	Projeção da rede de <b>1</b> na direção [100] e topologia de rede .....	61
Figura 4.8	Projeção da unidade assimétrica de <b>2</b> e geometria de coordenação .....	62
Figura 4.9	Representação de parte da estrutura de <b>2</b> evidenciando as distâncias Se–O no ligante fenilseleninato .....	65
Figura 4.10	Projeção da cadeia unidimensional de <b>2</b> .....	65
Figura 4.11	Projeção da rede bidimensional de <b>2</b> paralelo ao plano <i>ab</i> e ligações de hidrogênio .....	66
Figura 4.12	Projeção da cela unitária e planos para o composto <b>2</b> .....	67
Figura 4.13	Topologia de rede (4,4) para o composto <b>2</b> .....	68
Figura 4.14	Projeção da unidade assimétrica de <b>3</b> e geometria de coordenação .....	70
Figura 4.15	Projeção de parte da unidade assimétrica para <b>3</b> .....	71
Figura 4.16	Projeção de parte da cadeia unidimensional para <b>3</b> .....	73
Figura 4.17	Projeção de parte do polímero <b>3</b> e operadores de simetria .....	73
Figura 4.18	Projeção da cela unitária e operadores de simetria para <b>3</b> .....	74
Figura 4.19	Projeção da unidade assimétrica para <b>4</b> .....	75
Figura 4.20	Projeção da cela unitária para <b>4</b> na direção [010] e operadores de simetria .....	78
Figura 4.21	Projeção de parte da estrutura para <b>4</b> , projeção da cela e operadores de simetria .....	78
Figura 4.22	Projeção em perspectiva das camadas para o composto <b>4</b> .....	79
Figura 4.23	Projeção da estrutura de <b>4</b> evidenciando ligações de hidrogênio....	80
Figura 4.24	Projeção da rede supramolecular de <b>4</b> e topologia (4,4) .....	81
Figura 4.25	Projeção da topologia (4,4) para <b>4</b> .....	81
Figura 4.26	Projeção de parte da rede cristalina de <b>2</b> e distância Cu–Cu .....	82

Figura 4.27	Projeção de parte da rede cristalina de <b>4</b> e distância Cu–Cu .....	83
Figura 4.28	Ligações de hidrogênio e ângulos para <b>2</b> e <b>4</b> .....	85
Figura 4.29	Modos de coordenação para o ligante fenilseleninato nos compostos <b>1</b> , <b>3</b> e <b>4</b> .....	85
Figura 4.30	Difratograma de raios-X de pó de <b>1</b> .....	88
Figura 4.31	Perfil de perda de massa por termogravimetria para <b>1</b> .....	89
Figura 4.32	Magnetômetro SQUID Cryogenic S600 .....	90
Figura 4.33	Gráfico de M vs. H para o composto <b>1</b> .....	91
Figura 4.34	Gráfico de $\chi_M T$ vs. T para o composto <b>1</b> .....	92
Figura 4.35	Representação do acoplamento ferromagnético entre centros de Cu(II) em um mesmo plano, para <b>1</b> .....	93
Figura 4.36	Gráfico de $1/\chi$ vs. T para <b>1</b> .....	93

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Propriedades de ligações de hidrogênio .....	4
Tabela 1.2 Estruturas cristalinas, modos de coordenação e redes bidimensionais relatadas por Machado, Vicenti e Bessega .....	11
Tabela 1.3 Principais dados referentes aos compostos relatados por Machado, Vicenti e Bessega .....	14
Tabela 2.1 Porcentagem de covalência para ligações Cu–O e Cu–N segundo Pauling .....	27
Tabela 2.2 Soma dos raios covalentes, iônicos e de van der Waals para Cu–O e Cu–N .....	32
Tabela 2.3 Dados estatísticos para Cu–O, geometria quadrática plana .....	33
Tabela 2.4 Dados estatísticos para Cu–O e Cu–N <sub>(basal)</sub> , geometria piramidal quadrática .....	34
Tabela 2.5 Dados estatísticos para Cu–O e Cu–N <sub>(equatorial)</sub> , geometria bipiramidal trigonal .....	36
Tabela 2.6 Dados estatísticos para Cu–O e Cu–N, geometria tetragonal .....	38
Tabela 3.1 Parâmetros básicos de refinamento para os compostos <b>1</b> e <b>2</b> .....	45
Tabela 3.2 Parâmetros básicos de refinamento para os compostos <b>3</b> e <b>4</b> .....	46
Tabela 4.1 Principais comprimentos e ângulos de ligação para <b>1</b> .....	58
Tabela 4.2 Principais comprimentos e ângulos de ligação para <b>2</b> .....	64
Tabela 4.3 Principais comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio, <b>2</b> ....	66
Tabela 4.4 Principais comprimentos e ângulos de ligação para <b>3</b> .....	71
Tabela 4.5 Principais comprimentos e ângulos de ligação para <b>4</b> .....	77
Tabela 4.6 Principais comprimentos e ângulos de ligações de hidrogênio, <b>4</b> ....	80
Tabela 4.7 Principais bandas de infravermelho para o ácido fenilselenínico e os composto <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> e <b>4</b> .....	86
Tabela 4.8 Parâmetros de cela obtidos por difração de Raios-X, de pó e de monocristal, para <b>1</b> .....	87
Tabela 4.9 Dados de análise termogravimétrica para <b>1</b> .....	89

## Lista de Siglas e Abreviaturas

pág.	Página
PF	Ponto de fusão
MeOH	Metanol
thf	Tetrahidrofurano
bipy	Bipiridina
dmf	Dimetilformamida
dmso	Dimetilsulfóxido
Ph	Fenila
%	Porcento
IV	Infravermelho
$\nu_s$	Estiramento simétrico
$\nu_{as}$	Estiramento assimétrico
$\delta$	Deformação angular
C. S. D.	Cambridge Structural Database
$\tau$	Parâmetro de trigonalidade “tau”
$V$	Volume da cela unitária
$Z$	Número de fórmulas elementares por cela unitária
Goof	Goodness-of-fit (parâmetro de correlação)
$\rho_{calc}$	Densidade calculada
$\mu$	Coefficiente de absorção
$T_{min}$	Transmissão mínima
$T_{max}$	Transmissão máxima
$R_{int}$ , $R_1$ e $wR_2$	Índices de discordância
$I$	Intensidade das reflexões coletadas
<b>1</b>	<i>Catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> ]
<b>2</b>	<i>Catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> )]
<b>3</b>	<i>Catena</i> -poli-[Cu( $\mu_2$ -O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> (NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )]·NC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>
<b>4</b>	[Cu(O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]



## Lista de Constantes e Grandezas Físicas

T	Temperatura [K]
T <sub>c</sub>	Temperatura de transição magnética (crítica)
H	Campo magnético [T] ou [Oe]
J	Constante de acoplamento magnético
g	Fator de <i>Landé</i>
emu	<i>Electromagnetic unit</i>
M	Magnetização [emu]
M <sub>m</sub>	Magnetização molar [emu·mol <sup>-1</sup> ]
k <sub>B</sub>	Constante de Boltzmann
N	Constante de Avogadro
S	Spin eletrônico
μ	Momento magnético
μ <sub>B</sub>	Magnéton de Bohr
μ <sub>N</sub>	Magnéton nuclear
χ	Susceptibilidade magnética [emu]
χ <sub>M</sub>	Susceptibilidade magnética molar [emu·mol <sup>-1</sup> ]

---

# CAPÍTULO 1

---

*Introdução*

*Objetivos*

## **CAPÍTULO 1 – Introdução e Objetivos**

### **1.1 Introdução: *Uma revisão bibliográfica***

As seções a seguir trazem uma revisão sobre os principais conceitos envolvidos neste trabalho, como: a química supramolecular e polímeros de coordenação, o selênio, os ligantes seleninatos, o cobre(II) em compostos de coordenação poliméricos e propriedades magnéticas.

#### **1.1.1 *Uma química além da molécula***

Entre o final do século XIX e começo do século XX, o célebre químico suíço Alfred Werner foi uma personagem fundamental na instauração de uma nova teoria de valência. Durante o que ele chamou de *a grande era do desenvolvimento da química orgânica, quando a teoria sobre a estrutura química era perfeita*, suas pesquisas vinham contribuir para o entendimento da constituição e configuração dos chamados “compostos moleculares” aos quais pouca atenção vinha sendo dada.<sup>1</sup> Assim, Werner lançou as bases da química de coordenação moderna, evidenciando não somente as afinidades existentes entre os átomos, mas também a disposição espacial destes.<sup>2</sup> Durante uma conferência em 11 de dezembro de 1913, ocasião em que recebera o Prêmio Nobel de Química, Werner proferiu que as interações responsáveis pela formação dos compostos de coordenação eram de mesma natureza daquelas que dão origem a valência em compostos orgânicos: “both types of valence have entirely the same significance for the cohesion of the atoms in the molecule”.

Até hoje suas ideias se perpetuam na importância que os compostos de coordenação apresentam para o desenvolvimento da química como ciência. E, devido à complexidade do assunto, muito de seu entendimento somente foi abordado tardiamente, principalmente sobre o papel das forças intermoleculares nesses sistemas.

As contribuições de Lehn, Cram e Pedersen, nesse sentido, foram reconhecidas quando receberam o Prêmio Nobel de Química de 1987.<sup>2</sup> Com isso surgiu um novo ramo na pesquisa em química, que segundo Lehn baseia-se na química *além da molécula*, no qual o controle sobre as forças intermoleculares,<sup>3</sup> não covalentes, constitui a base da **Química Supramolecular**:<sup>4</sup> “the chemistry beyond the molecule,

bearing on organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces”.

Frente a isso, estruturas supramoleculares são vistas como entidades polimoleculares resultantes da associação espontânea de um número indefinido de componentes em uma fase específica, com características macroscópicas bem definidas dependendo de sua natureza (filmes, camadas, membranas, micelas, etc).<sup>5</sup> Um cristal é um exemplo perfeito de uma entidade supramolecular e sua formação talvez seja o maior exemplo de reconhecimento mútuo de moléculas ou íons através de uma mistura de fatores geométricos e químicos para gerar um arranjo periódico.<sup>6</sup>

Os polímeros supramoleculares surgem da junção da química dos polímeros e da química supramolecular, e envolvem a manipulação de interações e processos de reconhecimento molecular para gerar polímeros supramoleculares por meio da auto-organização estrutural de seus componentes, através de uma cadeia principal ou pela associação através de grupos laterais. A auto-organização estrutural, conhecida como *self-assembly* pode ocorrer espontaneamente, acoplando espécies para formar uma supermolécula ou um sistema supramolecular, muito comum nos sistemas biológicos e na química. Esse conceito de auto-organização está implícito no processo de formação de compostos de coordenação. De fato, o próprio Lehn reconheceu que as ideias de Werner sobre *coordenação* fazem parte das “raízes” da química supramolecular.<sup>4</sup>

Vários tipos de interações podem ocorrer simultaneamente em um mesmo sistema supramolecular, propiciando as condições adequadas para a auto-organização e dentre as principais dessas forças intermoleculares,<sup>7</sup> destacam-se: ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ -stacking, interações eletrostáticas, forças de dispersão e efeitos hidrofóbicos. E como, das interações não covalentes, a ligação de hidrogênio é a mais frequente e importante encontrada em compostos supramoleculares organizados,<sup>8</sup> será melhor detalhada na sequência.

Ligações de hidrogênio tratam-se de interações fracas, inter ou intramolecular, que surgem em sistemas na qual um átomo de H liga-se covalentemente a um átomo de elevada eletronegatividade, chamado de doador (D). Desse modo o H apresenta carga parcialmente positiva, sendo atraído eletrostaticamente por um outro átomo eletronegativo, chamado de acceptor (A), em um sistema do tipo D-H...A. É

reconhecido que esta atração sempre aumenta com o aumento da eletronegatividade de D e A. Além da diferença de eletronegatividade, outros critérios são utilizados para descrever uma interação do tipo ligação de hidrogênio, podendo ser descritas em termos das distâncias dessas interações ( $d$ ), distâncias entre os átomos doador e receptor ( $D$ ) e ângulos ( $\theta$ ), como mostrado na Figura 1.1.<sup>9</sup> Podem ocorrer casos em que os sistemas ligados por ligações de hidrogênio estabeleçam duas dessas interações com um mesmo átomo de H ou o mesmo átomo aceptor, A. Essas interações são chamadas de ligações de hidrogênio bifurcadas, sendo divididas em duas classes: doador bifurcada e aceptor bifurcada,<sup>10</sup> Figura 1.1 (c) e (d). A Tabela 1.1 resume as propriedades de ligações de hidrogênio classificando-as em interações fortes, moderadas e fracas.<sup>11</sup>

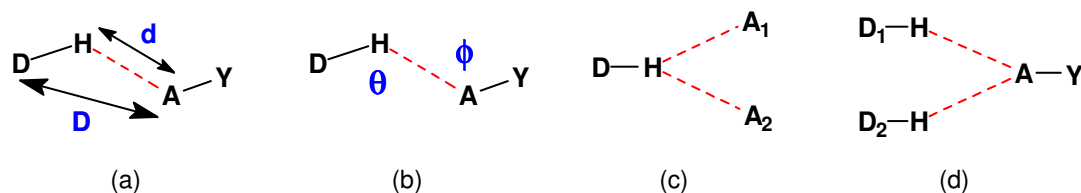


Figura 1.1 Parâmetros para análise da intensidade de uma ligação de hidrogênio. (a) Distância de uma ligação de hidrogênio ( $d$ ) e distância entre o átomo doador e receptor ( $D$ ). (b) Ângulos formados entre a ligação covalente e a ligação de hidrogênio. (c) Ligação de hidrogênio do tipo doador-bifurcada, (d) ligação de hidrogênio do tipo aceptor-bifurcada.

Tabela 1.1 Propriedades de ligações de hidrogênio.

	Forte	Moderado	Fraco
Interação D–H...A	Predominantemente covalente	Predominantemente eletrostática	Eletrostática
Distância de Ligação	D–H $\approx$ H...A	D–H < H...A	D–H $\ll$ H...A
Distância $d$ H...A (Å)	$\sim 1,2 - 1,5$	$\sim 1,5 - 2,2$	$\sim 2,2 - 3,2$
Distância $D$ D...A (Å)	$2,2 - 2,5$	$2,5 - 3,2$	$3,2 - 4,0$
Ângulo de ligação ( $^\circ$ )	$175 - 180$	$130 - 180$	$90 - 150$
Energia de ligação (kcal . mol <sup>-1</sup> ) <sup>12</sup>	$14 - 40$	$4 - 15$	$< 4$

### 1.1.2 Polímeros de coordenação

Os polímeros de coordenação podem ser compreendidos como produtos originados das reações de auto-organização entre unidades metálicas e ligantes ambidentados atuando em ponte, gerando unidades de repetição que se estendem indefinidamente, por meio de interações metal-ligante. E se as unidades de repetição interagirem por forças intermoleculares, tem-se então os polímeros supramoleculares que se tem mostrado um interessante campo de pesquisa na síntese de compostos com propriedades específicas no estado sólido.<sup>13,14</sup> Tanto polímeros com unidades conectadas por ligações covalentes ou aqueles com caráter supramolecular, podem constituir diferentes arquiteturas como cadeias unidimensionais (1D), redes bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D), escolhendo-se as características dos sítios metálicos e dos ligantes espaçadores, bem como alternando os solventes, contraíons e a estequiometria empregada. A Figura 1.2 apresenta um esquema genérico com exemplos dessas arquiteturas.<sup>15</sup>

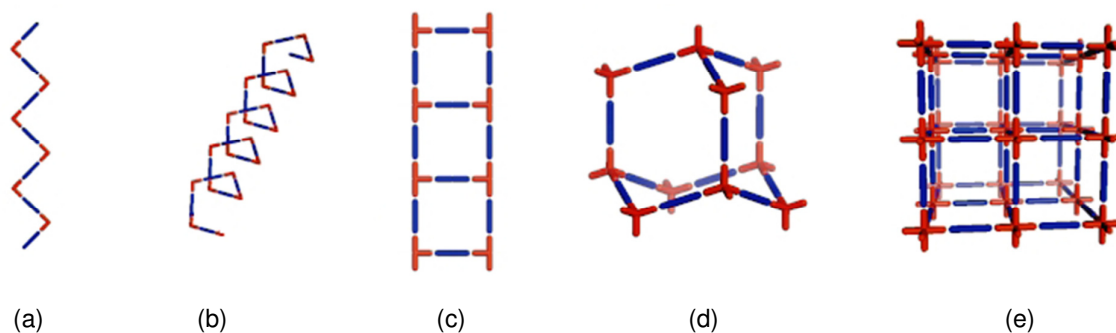


Figura 1.2 Representação esquemática de arranjos poliméricos unidimensionais e tridimensionais. (a) cadeia zigzag; (b) cadeia helicoidal; (c) escada molecular; (d) cúbico diamantóide; (e) octaédrico.

As redes poliméricas bidimensionais e tridimensionais apresentam topologias, que são entidades matemáticas abstratas, construídas por um conjunto de pontos ou nós com uma conectividade claramente definida.<sup>16</sup> Arranjos simples de redes bidimensionais podem ser descritos em linguagem matemática do tipo  $(n,p)$ , no qual “n” é o número de nós presentes no menor caminho fechado da rede polimérica, e o “p” é o número de conexões que cada nó faz com a vizinhança. Um exemplo é do caso genérico de uma rede bidimensional de fórmula  $[M(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$ , que apresenta  $n=p=4$ , ou seja, possui topologia quadrada (4,4), como ilustra a Figura 1.3(a) e (b).

Existem casos em que redes bidimensionais independentes sofrem interpenetração, como o caso genérico da estrutura de fórmula  $[M(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{naftaleno}$ , em que uma rede polimérica quadrada (4,4) metal-orgânica, apresenta interpenetração com uma rede não covalente de moléculas de naftaleno com topologia tipo favo de mel (6,3), ilustrado na Figura 1.3(c), (d) e (e).<sup>15</sup>

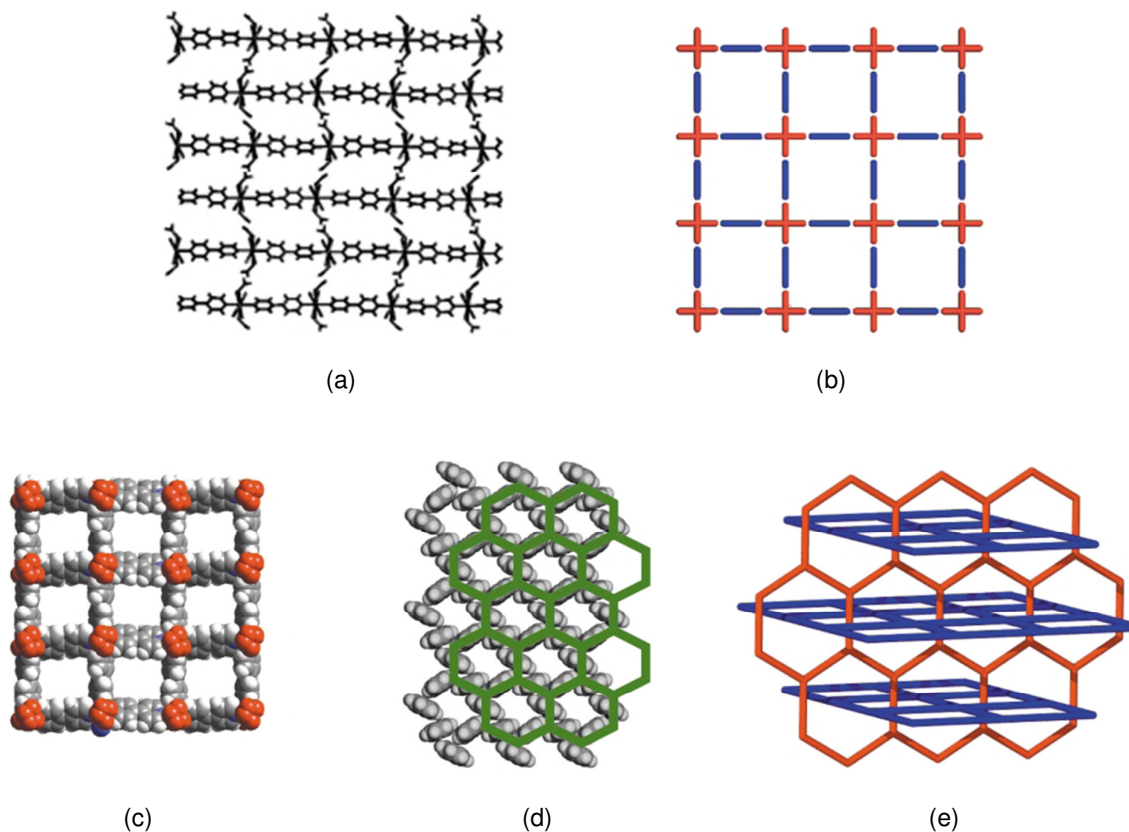


Figura 1.3 (a) Representação da rede para uma estrutura de fórmula  $[M(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2]$  e (b) sua respectiva representação esquemática da topologia (4,4). (c) Polímero de coordenação metal-orgânica com topologia (4,4), (d) rede não covalente com topologia (6,3) e (e) esquema com a interpenetração das redes independentes.

### 1.1.3 O selênio e seus compostos

O selênio é um elemento pertencente à família dos calcogênios na tabela periódica. Historicamente, o ácido sulfúrico produzido com enxofre proveniente das minas de *Fahlun*, na Suécia, através do processo de câmara de chumbo, depositava resíduos vermelhos no fundo da câmara. Interessados no fenômeno, que não ocor-

ria com outras fontes de enxofre, J.J. Berzelius e Gahn, em 1817, analisaram os resíduos e concluíram que eram do elemento, já conhecido, telúrio (Te). Mas em fevereiro de 1818, Berzelius desfez o equívoco, constatando que aquele pó vermelho se tratava de um novo elemento, dando-lhe o nome de selênio, do grego *σελήνιον* – *resplendor da lua*, devido a sua semelhança com o telúrio, e cujo nome deriva da palavra Terra.<sup>17</sup>

A obtenção de selênio em laboratório é pouco utilizada, e ainda hoje, é obtido comercialmente como resíduo do processo de refino eletrolítico do cobre (Cu) e no processo de fabricação do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>17</sup> A utilização do selênio é bem variada, e entre elas destaca-se: fabricação de semicondutores, ligas binárias com metais (cobre, zinco, ferro e outros), fabricação de vidros, fotocopiadoras, agente de vulcanização na fabricação da borracha, fotocélulas, retificadores de voltagem.<sup>17</sup>

Os compostos inorgânicos de selênio variam bastante, como por exemplo, hidretos, haletos, haletos complexos, óxidos e oxiácidos. A primeira síntese de composto orgânico contendo selênio foi o do dietil seleneto, por Lödewig em 1836. Após, muitos outros compostos similares foram sintetizados e verificou-se uma grande semelhança com compostos análogos de enxofre e telúrio.<sup>18</sup> Porém, existem também muitas diferenças quando se trata de compostos orgânicos dos calcogênios selênio, enxofre e telúrio, como suas estabilidades, propriedades e reações, principalmente devido às diferenças de raio atômico e eletronegatividade entre eles.

#### 1.1.4 Ácido fenilselenínico e fenilseleninato

Ácidos selenínicos são aqueles compostos que apresentam fórmula geral RSeO<sub>2</sub>H, onde R pode ser um grupo orgânico. Caso R = fenila, tem-se o ácido fenilselenínico, importante no estudo deste trabalho. A Figura 1.4 mostra uma projeção para esse ácido, com ângulos de ligação O1–Se–C1 e O2–Se–C1 iguais a 99,0(9)° e 98,5(9)°, enquanto o ângulo O2–Se–O1 é de 103,5(7)°. Este aumento no ângulo O2–Se–O1 deve-se ao fato de os átomos de oxigênio apresentarem uma maior repulsão entre si quando comparados à repulsão entre os átomos de oxigênio e carbono. Os comprimentos de ligação Se–O no ácido fenilselenínico são 1,707(15) Å (Se–O1) e 1,765(15) Å (Se–O2).<sup>19</sup> O maior comprimento da ligação Se–O2 deve-se ao fato de o átomo O2 estar ligado ao hidrogênio, que retira densidade eletrônica do



átomo de oxigênio através de uma ligação simples. Esta ligação O2–H21 afeta a degenerescência das ligações Se1–O1 e Se1–O2, sugerindo a existência de ligação dupla e simples, mais curta e mais longa, respectivamente. Isto está de acordo quando se compara o comprimento das ligações do ácido fenilselenínico com um composto que apresente as ligações Se–O definidas como simples e duplas.

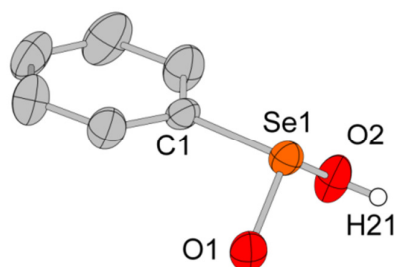


Figura 1.4 Representação da estrutura do ácido fenilselenínico.<sup>19</sup>

Também se evidencia na estrutura que o selênio é estereogênico, isto é, leva a formação de enantiômeros.<sup>20</sup> (Figura 1.5) Recentemente pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido do isolamento e investigação estereoquímica da atividade óptica de compostos tricoordenados de selênio e também de análogos de telúrio.<sup>21,22</sup>

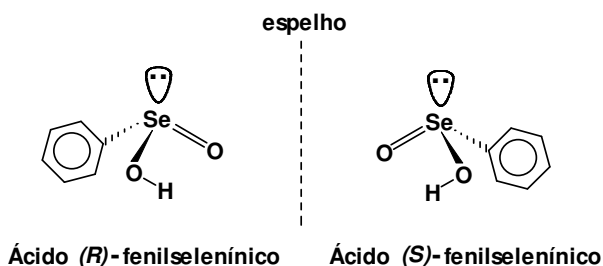


Figura 1.5 Representação dos enantiômeros para o ácido fenilselenínico com configurações R e S.

Os ácidos selenínicos em geral apresentam acidez menor que os ácidos carboxílicos e sulfínicos correspondentes. A acidez para ácidos selenínicos é comparada com a acidez do ácido acético ( $pK_a = 4,76$  em água), e para seus análogos a acidez diminui de acordo com a ordem  $S > C > Se$ .<sup>23</sup> (Figura 1.6)

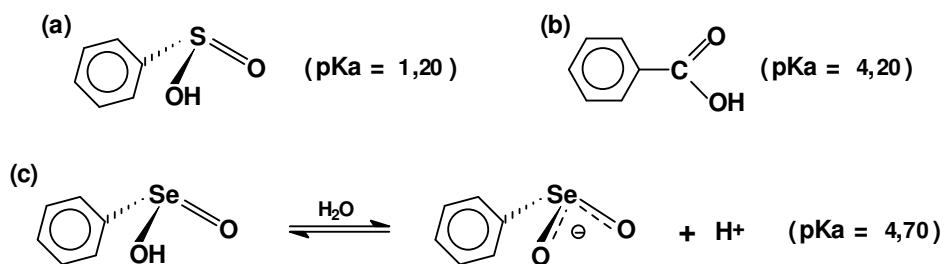


Figura 1.6 Comparação entre valores de  $pK_a$ , em água, para o ácido fenilselenínico e seus correspondentes oxiácidos de S e C, (a) ácido fenilsulfínico e (b) ácido benzoico. (c) Equação de ionização para o ácido fenilselenínico.

A desprotonação do ácido fenilselenínico forma o ânion fenilseleninato. Esse ânion apresenta a possibilidade de ligar-se a metais através de diferentes modos de coordenação e diferentes geometrias na formação de complexos.<sup>23</sup> Agindo como ligante, o ânion fenilseleninato coordena-se ao centro metálico através de um único átomo (monodentado) ou através de dois átomos (bidentado). Além do modo terminal de coordenação, é possível a possibilidade em ponte (que favorece a extensão de uma cadeia polimérica) e quelato. (Figura 1.7). Esses casos e outros particulares poderão ser verificados no levantamento das estruturas poliméricas com o ligante fenilseleninato posteriormente neste capítulo.

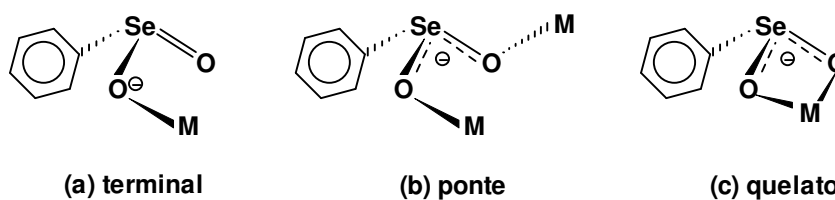


Figura 1.7 Exemplos dos mais comuns modos de coordenação do ligante fenilseleninato com um centro metálico genérico M.

As diferentes formas de o ligante fenilseleninato ligar-se com metais acabam refletindo nas distâncias das ligações entre os átomos. Essas ligações se assemelham a ligações encontradas no ânion carboxilato,<sup>24</sup> onde as distâncias entre os átomos de carbono e oxigênio sofrem alterações no seu comprimento quando coordenados a diferentes elementos centrais. Além disso, os ligantes seleninatos em

geral, formam interações intermoleculares e os complexos metálicos com esse tipo de ligante levam a formação de sólidos supramoleculares, geralmente cristalinos.<sup>23</sup>

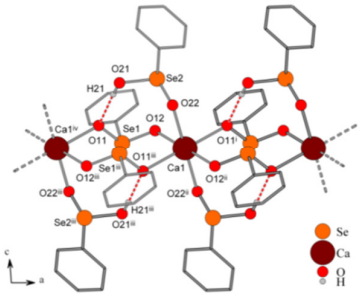
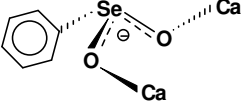
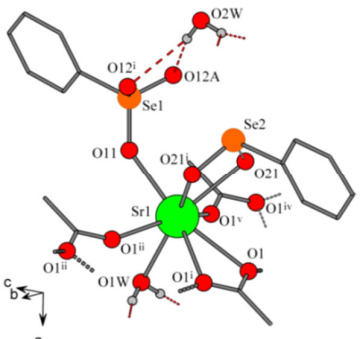
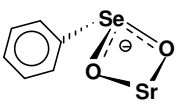
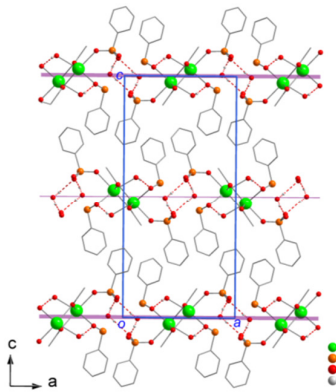
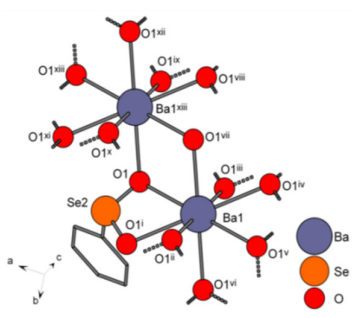
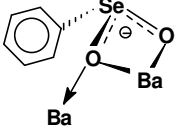
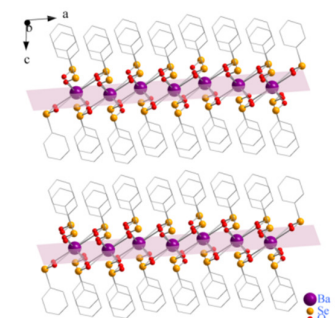
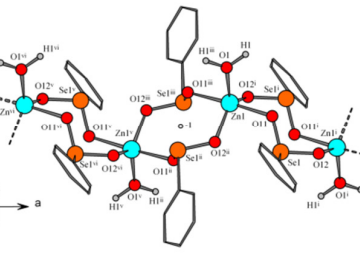
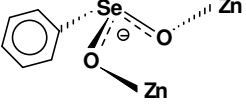
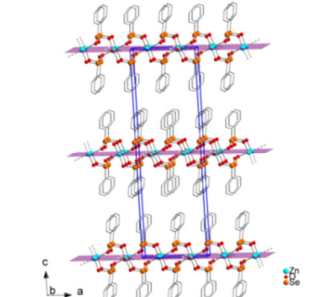
### 1.1.5 Polímeros de coordenação contendo o fenilseleninato como ligante

Contendo o ânion fenilseleninato como ligante, poucos são os compostos de coordenação poliméricos com estrutura cristalina conhecidos. Nos últimos quatro anos, foram relatadas e discutidas estruturas poliméricas de coordenação, unidimensionais e bidimensionais, com o ânion fenilseleninato apresentando diferentes modos de coordenação e diferentes estruturas cristalinas. Esse conjunto de polímeros inclui diferentes centros metálicos de metais representativos e de transição. Em 2006, Machado<sup>25</sup> relatou a síntese e estrutura cristalina do composto *catena*-poli-[Ag(O<sub>2</sub>SePh)]. A difração de raios-X em monocristal revelou uma estrutura bidimensional lamelar, que se estende paralela ao plano cristalográfico *ab* através de conexões em forma de pontes, por meio do ligante fenilseleninato que interliga os centros metálicos de prata. No ano seguinte, Vicenti<sup>26</sup> relatou a síntese e estrutura cristalina de cinco novos polímeros de coordenação de seleninatos, *catena*-poli-[Na(O<sub>2</sub>SePh)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], poli-[Mg(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>], *catena*-poli-[Ca(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], *catena*-poli-[Sr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(HO<sub>2</sub>SePh)(O<sub>3</sub>SePh)(O<sub>2</sub>SePh)(H<sub>2</sub>O)] e *catena*-poli-[Ba(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]. O último relato de estruturas dessa natureza foi feita por Bessega<sup>27</sup> no início de 2009, com a síntese e estrutura cristalina de polímeros unidimensionais e bidimensionais em camadas com o ligante fenilseleninato dos metais de transição zinco e cádmio, *catena*-poli-[Zn(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], *catena*-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], *catena*-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>], *catena*-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]. As estruturas cristalinas, os modos de coordenação do ligante fenilseleninato e as estruturas lamelares dos compostos relatados por Machado, Vicenti e Bessega estão representados na Tabela 1.2. Os principais dados referentes àquelas estruturas estão dispostos na Tabela 1.3.

Tabela 1.2 (a) Representação da estrutura cristalina dos compostos. (b) Representação do modo de coordenação do ligante fenilseleninato. (c) Representação da sobreposição das redes bidimensionais por coordenação ou ligações de hidrogênio.

	(a)	(b)	(c)
<i>Catena-poli-[prata(bis-fenilseleninato-<math>\kappa^2O,O'</math>;<math>\kappa^3O,O,O')</math>]</i>			
(i)			
<i>Catena-poli-[aquisódio](bis-fenilseleninato-<math>\kappa^2O,O'</math>)</i>			
(ii)			
<i>poli-[tetraaquamanganês](fenilseleninato-<math>\kappa O</math>)</i>			
(iii)			

Continuação da Tabela 1.2

	(a)	(b)	(c)
<i>Catena-poli-[ácido fenilselenínico-cálcio](bis- fenilseleninato-<math>\kappa^2O,O</math>)</i>			
(iv)			Não apresenta estrutura em camadas
<i>Catena-poli-[aquaestrôncio](fenilselenonato<math>\kappa O</math>(acetato-<math>\kappa^2O,O</math>)(fenilseleninato<math>\kappa^2O,O</math>)</i>			
(v)			
<i>Catena-poli-[bário-bis-fenilseleninato<math>\kappa^2O,O</math>]</i>			
(vi)			
<i>Catena-poli-[aquazincó(II)-bis-(<math>\mu</math>-fenilseleninato-<math>\kappa^2O,O'</math>)]</i>			
(vii)			

Continuação da Tabela 1.2

	(a)	(b)	(c)
	<i>catena-poli-[amincádmio(II)-bis-(μ-fenilseleninato-κ<sup>2</sup>O,O')]</i>		
(viii)			
	<i>catena-poli-[bis-(piridin-κN) cádmio(II)-bis-(μ-fenilseleninato-κ<sup>2</sup>O,O')]</i>		
(ix)			Não apresenta estrutura em camadas
	<i>catena-poli-[cádmio(II) [bis-(μ-4,4'-bipiridina-κ<sup>2</sup>N,N)]-bis-(μ-fenilseleninato-κ<sup>2</sup>O,O')]</i>		
(x)			

Composto e operações de simetria para gerar os átomos: (i) *catena-poli-[Ag(O<sub>2</sub>SePh)]*; <sup>i</sup>: -1+x; y, z; <sup>ii</sup>: 1+x; y, z; <sup>iii</sup>: x, 1+y, z; <sup>iv</sup>: 1-x; 2-y, z. (ii) *catena-poli-[Na(O<sub>2</sub>SePh)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]*; <sup>i</sup>: 1+x, y, z; <sup>ii</sup>: 1+x, 1-y, -1/2+z; <sup>iii</sup>: x, 1-y, -1/2+z; <sup>iv</sup>: -1+x, y, z; <sup>v</sup>: x, 1-y, 1/2+z. (iii) *poli-[Mg(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]*; <sup>i</sup>: -x+1, -y, -z+1. (iv) *catena-poli-[Ca(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]*; <sup>i</sup>: 1+x, y, z; <sup>ii</sup>: 2-x, 1-y, 1-z; <sup>iii</sup>: 1-x, 1-y, 1-z; <sup>iv</sup>: -1+x, y, z. (v) *catena-poli-[Sr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(HO<sub>2</sub>SePh)(O<sub>3</sub>SePh)(O<sub>2</sub>SePh)(H<sub>2</sub>O)]*; <sup>i</sup>: x, 1/2-y, z; <sup>ii</sup>: 2-x, 1/2+y, 1-z; <sup>iii</sup>: 2-x, 1-y, 1-z; <sup>iv</sup>: 2-x, -1/2+y, 1-z; <sup>v</sup>: 2-x, -y, 1-z. (vi) *catena-poli-[Ba(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]*; <sup>i</sup>: x, 1-y, z; <sup>ii</sup>: -1/2+x, 3/2-y, z; <sup>iii</sup>: 1/2-x, -1/2+y, 1-z; <sup>iv</sup>: -x, y, 1-z; <sup>v</sup>: -x, 1-y, 1-z; <sup>vi</sup>: -1/2+x, -1/2+y, z; <sup>vii</sup>: 1/2-x, 3/2-y, 1-z; <sup>viii</sup>: 1/2-x, 1/2+y, 1-z; <sup>ix</sup>: 1-x, y, 1-z; <sup>x</sup>: x, 2-y, z; <sup>xi</sup>: 1/2+x, 3/2-y, z; <sup>xii</sup>: 1-x, 2-y, 1-z; <sup>xiii</sup>: 1/2+x, 1/2+y, z. (vii) *catena-poli-[Zn(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]*; <sup>i</sup>: 1-x, -y, -z; <sup>ii</sup>: -1/2+x, -y, -z; <sup>iii</sup>: 1/2-x, y, -z; <sup>iv</sup>: 1-x, 1-y, -z; <sup>v</sup>: -x, -y, -z; <sup>vi</sup>: -1+x, y, z. (viii) *catena-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)]*; <sup>i</sup>: 2-x, 1/2+y, 1/2-z; <sup>ii</sup>: 2-x, 1-y, -z. (ix) *catena-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]*; <sup>i</sup>: 1-x, 1-y, 1-z; <sup>ii</sup>: 2-x, 1-y, 1-z; <sup>iii</sup>: 1+x, y, z; <sup>iv</sup>: 1+x, y, z. (x) *catena-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]*; <sup>i</sup>: -x; y, 0,5-z; <sup>ii</sup>: x; -y, 0,5+z; <sup>iii</sup>: -x, -y, -z; <sup>iv</sup>: x, -1+y, z; <sup>v</sup>: x, 1+y, z.

Tabela 1.3 Principais dados referentes aos compostos poliméricos relatados por Machado, Vicenti e Bessega.

N° do composto <sup>a</sup>	Metal e estado de oxidação	Número de coordenação para o metal	Geometria de coordenação para o metal <sup>b</sup>	Dimensionalidade do Polímero <sup>c</sup>	Faixa de comprimento de ligação M–O (Å)	Faixa de comprimento de ligação Se–O (Å)
(i)	Ag(I)	5	pq	2	2,388(9) a 2,548(7)	1,693(6) e 1,728(5)
(ii)	Na(I)	5	pq	2	2,318(5) a 2,417(2)	1,684(4) e 1,699(4)
(iii)	Mg(II)	6	oh	0	2,0656(17) a 2,125(2)	1,6853(19) e 1,6895(17)
(iv)	Ca(II)	6	oh	1	2,3366(14) a 2,3703(12)	1,6746(13) e 1,7030(13)
(v)	Sr(II)	8	apq	2	2,509(4) a 2,691(4)	1,763(2) e 1,624(6)
(vi)	Ba(II)	8	apq	2	2,749(4) a 2,875(4)	1,682(4)
(vii)	Zn(II)	5	bpt	2	1,9932(15) a 2,1364(3)	1,6753(14) e 1,6951(13)
(viii)	Cd(II)	6	oct	2	2,2936(17) a 2,3480(18)	1,6717(18) e 1,7017(16)
(ix)	Cd(II)	6	oct	1	2,2621(12) a 2,3281(11)	1,6841(13) e 1,6831(11)
(x)	Cd(II)	6	oct	2	2,271(3) a 2,305(3)	1,678(3) e 1,686(3)

<sup>a</sup> (i) *catena*-poli-[Ag(O<sub>2</sub>SePh)]; (ii) *catena*-poli-[Na(O<sub>2</sub>SePh)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]; (iii) poli-[Mg(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]; (iv) *catena*-poli-[Ca(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]; (v) *catena*-poli-[Sr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(HO<sub>2</sub>SePh)(O<sub>3</sub>SePh)(O<sub>2</sub>SePh)(H<sub>2</sub>O)]; (vi) *catena*-poli-[Ba(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]; (vii) *catena*-poli-[Zn(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]; (viii) *catena*-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)]; (ix) *catena*-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>]; (x) *catena*-poli-[Cd(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>].

<sup>b</sup> pq – piramidal quadrática; oct – octaédrica; apq – antiprisma quadrático; bpt – bipirâmide trigonal

<sup>c</sup> 0 – composto molecular; 1 – unidimensional; 2 – bidimensional

Os compostos poliméricos relatados por Machado, Vicenti e Bessega demonstram a versatilidade do ligante fenilseleninato em formar composto de coordenação com metais representativos e de transição envolvendo quatro diferentes geometrias de coordenação e cinco diferentes modos de coordenação. Na maioria dos casos, o ligante fenilseleninato favoreceu a formação de estruturas poliméricas, principalmente de redes bidimensionais, seja por ligações covalentes ou via interações do tipo ligações de hidrogênio, formando camadas sobrepostas.

### 1.1.6 Geometrias de coordenação em complexos de cobre(II)

O objetivo desta seção é discutir brevemente algumas considerações sobre as geometrias de coordenação adotadas pelo Cu(II) em complexos tetragonais, piramidais quadráticos, bipiramidais trigonais e quadráticos planos. Esses casos fazem parte das estruturas dos novos compostos poliméricos com o ligante fenilseninato que serão discutidos neste trabalho. O Cu(II) é um íon de metal de transição que apresenta sistema  $d^9$  e, ao adotar diferentes números de coordenação e geometrias, para formar complexos moleculares ou poliméricos, ocorrem modificações no estado energético desses orbitais  $d$ , sendo manifestações do efeito *Jahn-Teller*, o qual pode ser expresso: se a configuração eletrônica fundamental de um complexo não-linear é orbitalmente degenerada e assimetricamente preenchida, o complexo sofrerá distorção removendo a degenerescência e alcançando uma energia menor.<sup>28</sup>

A distorção tetragonal, a partir de uma geometria octaédrica regular, ocorre em compostos hexacoordenados com o centro metálico de Cu(II), correspondendo a uma extensão ao longo do eixo  $z$  e a uma compressão dos eixos  $x$  e  $y$ , levando a uma redução da energia do orbital  $e_g (d_z^2)$  e ao aumento da energia do orbital  $e_g (d_x^2 - y^2)$ . O efeito Jahn-Teller identifica uma geometria instável, mas não prevê a distorção preferida, pois no lugar do alongamento das duas ligações axiais e da compressão das quatro ligações equatoriais, a compressão axial e o alongamento no plano também removeriam a degenerescência. A distorção adotada é uma questão energética e não de simetria, entretanto, como o alongamento axial enfraquece somente duas ligações, enquanto que o alongamento no plano enfraquece quatro, desse modo verifica-se que o alongamento axial é mais comum que a compressão axial.<sup>29</sup>

Pela perda de ligantes localizados sobre o eixo  $z$ , o Cu(II) apresenta complexos com número de coordenação inferior a seis. Compostos piramidais quadráticos e quadráticos planos podem ser considerados casos particulares do efeito *Jahn-Teller*. No caso dos complexos pentacoordenados do tipo piramidais quadráticos, ocorre a perda de um ligante da posição axial, quando comparado ao complexo tetragonal, baixando assim a energia do orbital  $d_z^2$ . Complexos pentacoordenados do tipo bipiramidais trigonais apresentam dois ligantes nas posições axiais e somente três deles no plano, acarretando alta energia para o orbital  $d_z^2$  e um abaixamento de energia para o orbital  $d_x^2 - y^2$ . Por último, compostos tetracoordenados do tipo quadráticos



planos podem ser considerados casos extremos do efeito *Jahn-Teller* em que ocorre a retirada dos dois ligantes das posições axiais de um complexo tetragonal, assim a estabilidade do orbital  $d_z^2$  é consideravelmente grande. A Figura 1.8 resume os casos de geometria de coordenação discutidos, mostrando um diagrama de energia qualitativo que compara a distribuição energética de nove elétrons nos cinco orbitais  $d$ .<sup>28, 29</sup>

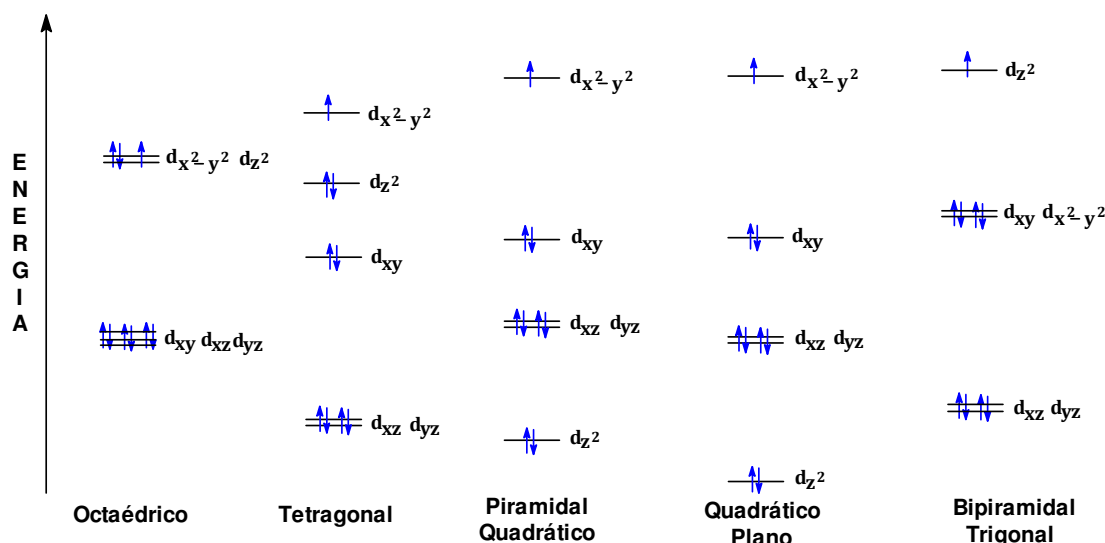


Figura 1.8 Diagrama de energia para nove elétrons em orbitais  $d$  de um centro metálico quando adotada diferentes geometrias de coordenação.

Para complexos pentacoordenados, apesar de a repulsão ligante-ligante ser menor na forma bipiramidal trigonal em relação à piramidal quadrática, em virtude dos ligantes ficarem mais distantes entre si, observa-se que existem casos em que ocorre a interconversão em equilíbrio dessas formas, quando em solução por exemplo. Na prática, muitos compostos de coordenação pentacoordenados ao cristalizarem revelam estruturas com geometria de coordenação distorcida, podendo gerar dúvida se o caso se trata de uma geometria piramidal quadrática ou bipiramidal trigonal. De acordo com os procedimentos descritos por Addison,<sup>30</sup> pode-se verificar a geometria de coordenação para compostos pentacoordenados distorcidos usando o parâmetro de trigonalidade ( $\tau$ ), que propõe:

$$\tau = \frac{(\theta_1 - \theta_2)}{60}; \text{ onde } \theta_1 \text{ e } \theta_2 \text{ são os dois maiores ângulos na esfera de coordenação.}$$

Em uma geometria piramidal quadrática ideal, os dois maiores ângulos são iguais a  $180^\circ$ , logo,  $\tau = 0$ . Já em uma geometria bipiramidal trigonal ideal, os dois maiores ângulos são iguais a  $180^\circ$  e  $120^\circ$ , logo  $\tau = 1$ . (Figura 1.9).

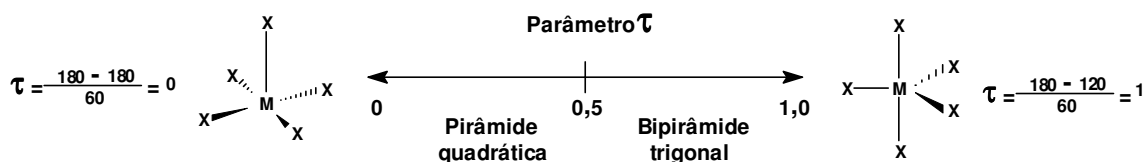


Figura 1.9 Parâmetro de trigonalidade ( $\tau$ ) usado para prever se a geometria de coordenação é piramidal quadrática ou bipiramidal trigonal, em espécies pentacoordenadas distorcidas.

### 1.1.7 Propriedades magnéticas

O objetivo desta seção é fazer um levantamento a respeito da origem das propriedades magnéticas, sua classificação e breve descrição das mesmas.

Os compostos moleculares apresentam muitos orbitais em que os elétrons estão associados aos pares, e quando submetidos a um campo magnético externo, repelem as linhas deste. Esse fenômeno é associado aos materiais diamagnéticos e não tem interesse para o estudo das propriedades magnéticas da matéria, podendo, porém exibir um comportamento extremamente interessante quando submetido a um campo magnético muito intenso, o que permite a levitação da matéria.<sup>31,32</sup> Dessa forma, é de interesse para o estudo das propriedades magnéticas aqueles compostos com elétrons desemparelhados, como muitos compostos de metais de transição e de terras raras, que possuem camadas eletrônicas incompletas. A descrição das interações estabelecidas entre todos os elétrons desemparelhados presentes no sistema é importante na compreensão dos fenômenos magnéticos observados. A seguir, de maneira breve, será discutido o magnetismo sob o ponto de vista microscópico e macroscópico.

#### 1.1.7.1 Magnetismo sob o ponto de vista microscópico<sup>33,34,35</sup>

Inicialmente pode-se considerar um sistema simples, de duas espécies A e B, com spins eletrônicos,  $\vec{S}_A$  e  $\vec{S}_B$ , e spins nucleares,  $\vec{I}_A$  e  $\vec{I}_B$ .



O spin eletrônico e nuclear têm sempre associado a si um momento magnético ( $\vec{\mu}$ ), respectivamente dado por:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \mu_B \vec{S} \qquad \vec{\mu}_i = g_n \mu_N \vec{I}$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $\mu_N$  é o magneton nuclear,  $g_e$  e  $g_n$  são os fatores de Landé para o elétron e o núcleo, respectivamente.

O momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) sofre uma perturbação quando submetido a um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ). Essa perturbação, chamada de efeito Zeeman, apresenta o hamiltoniano Zeeman ( $\mathcal{H}_z$ ) dado por:

$$\mathcal{H}_z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$$

O hamiltoniano Zeeman pode ser escrito para o elétron ( $\mathcal{H}_{ze}$ ) e para o núcleo ( $\mathcal{H}_{zn}$ ), respectivamente, da seguinte maneira:

$$\mathcal{H}_{ze} = g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad \text{e} \quad \mathcal{H}_{zn} = -g_n \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$$

Quando as funções de onda de dois ou mais elétrons se superpõem, ocorre uma interação de troca, que envolve interação eletrostática e o princípio da exclusão de Pauli. O acoplamento que considera somente os spins eletrônicos de A e B, é geralmente descrito pelo hamiltoniano introduzido por Heisenberg e depois discutido por Dirac e Van Vleck, conhecido como “hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck” ( $\mathcal{H}_{HDVV}$ ):

$$\mathcal{H}_{HDVV} = -J \vec{S}_A \cdot \vec{S}_B$$

Na expressão acima o  $J$  refere-se à constante de acoplamento entre os spins A e B. Um valor positivo para  $J$  implica em uma interação de troca do tipo *ferromagnética*, um valor negativo para  $J$  implica em uma interação de troca do tipo *antiferromagnética*, enquanto que um  $J$  igual a zero indica que os spins eletrônicos não interagem, como mostra a Figura 1.10. Interações de natureza antiferromagnética são encontradas na maior parte dos casos.

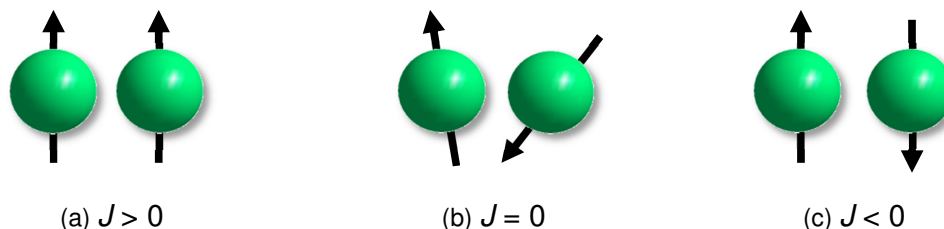


Figura 1.10 Pares de spins (a) com interação ferromagnética, (b) sem interação e (c) com interação antiferromagnética.

1.1.7.2 Magnetismo sob o ponto de vista macroscópico<sup>32,33,34,35</sup>

O movimento de um elétron ao redor do núcleo atômico pode ser caracterizado por um conjunto de quatro números quânticos. Os números quânticos *principal* ( $n$ ) e *momento angular orbital* ( $l$ ) estão associados, respectivamente, a informações sobre os níveis e os subníveis de energia. Já os números quânticos *magnético* ( $m$ ) e *spin* ( $s$ ) referem-se aos *momentos magnéticos* para o elétron, a saber, a *orientação* do movimento orbital do elétron e o spin ou rotação do elétron, respectivamente. Essas informações são resumidas esquematicamente na Figura 1.11.<sup>36</sup>

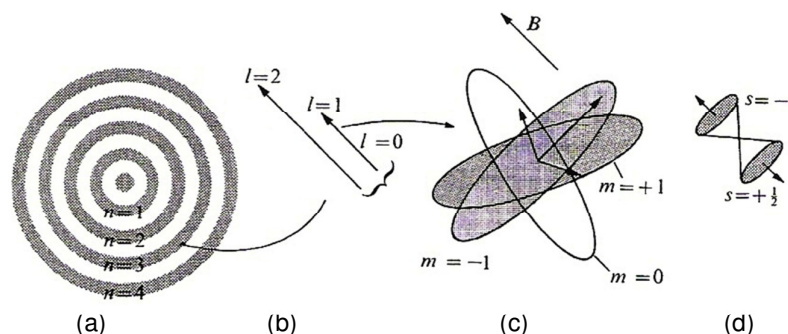


Figura 1.11 Esquema de números quânticos para um elétron num átomo. (a) Nuvens eletrônicas principais (mostradas como camadas completas na Figura) designadas pelo número quântico principal ( $n$ ). (b) Momento angular do orbital ( $l$ ) que admite os valores:  $l = n-1, n-2, \dots 0$ . (c) Submetido à influência de um campo magnético aplicado ( $B$ ), cada momento angular orbital ( $l$ ) apresenta uma orientação preferencial que é representada pelo número quântico " $m$ " com os seguintes valores possíveis:  $m = l, l-1, \dots -l$ . (d) Momento angular de spin para o elétron e as duas possíveis orientações com valores de  $+1/2$  e  $-1/2$ .

O *momento dipolar magnético orbital*, produzido a partir do movimento do elétron na nuvem eletrônica ao redor do núcleo, e o *momento dipolar magnético de spin* se combinam vetorialmente. A resultante destas duas grandezas vetoriais se combi-

na vetorialmente com as resultantes de todos os outros elétrons do átomo, e a resultante de cada átomo se combina vetorialmente com as resultantes de todos os átomos em uma amostra de um material. Os resultados da combinação de todos estes momentos dipolares referem-se às propriedades magnéticas dos materiais.<sup>37</sup> Independente do tipo de material, sempre haverá uma resposta à aplicação de um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ), o que leva a uma magnetização ( $\vec{M}$ ) diretamente proporcional a intensidade do campo aplicado. A constante de proporcionalidade dessa relação é conhecida como susceptibilidade magnética ( $\chi$ ):

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}$$

Materiais submetidos a um campo magnético externo evidenciam diferentes comportamentos magnéticos, sendo os mais comuns: o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.

O **diamagnetismo** está presente em todos os materiais, devido aos elétrons emparelhados criarem um campo magnético induzido e oposto ao campo externo, segundo a Lei de Lenz, resultando em uma fraca repulsão pelo campo magnético aplicado. A susceptibilidade magnética associada a esse comportamento ( $\chi_{\text{dia}}$ ) tem valor negativo e intensidade geralmente fraca, além de ser independente da temperatura.<sup>34</sup> A susceptibilidade diamagnética de um composto pode ser calculada a partir da soma das contribuições diamagnéticas de todos os átomos desse composto, caracterizando assim a susceptibilidade diamagnética como uma grandeza aditiva. Para estudos magnéticos, devem ser feitas correções diamagnéticas, utilizando-se tabelas de Pascal, as quais apresentam uma série de susceptibilidade diamagnética para átomos e grupos funcionais.

O **paramagnetismo** está presente em materiais contendo átomos ou íons com elétrons desemparelhados. Esses elétrons não interagem e estão com spins não-ordenados. A aplicação de um campo externo leva a um ordenamento dos spins e à existência de um momento magnético permanente, tendo como susceptibilidade paramagnética ( $\chi_{\text{para}}$ ) um valor positivo e geralmente maior que a intensidade da susceptibilidade diamagnética. Existe uma dependência da temperatura, segundo a *Lei de Curie*:

$$\chi_{\text{para}} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_B T} S(S+1) = \frac{C}{T}$$

onde  $N$  é o número de Avogadro,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura termodinâmica. Um composto paramagnético ideal apresentará o produto  $\chi_{\text{para}}T$  igual a uma constante, a chamada constante de Curie “ $C$ ”, que permite obter o estado de spin do composto através do valor de  $S$ . A magnetização molar, no caso de saturação ( $M_{\text{sat}}$ ) é dada por:

$$M_{\text{sat}} = Ng\mu_B S$$

O comportamento magnético de um composto paramagnético pode ser expresso pela função de Brillouin:

$$M = Ng\mu_B S B_S(y),$$

onde

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{y(2S+1)}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{y}{2S}\right) \quad \text{e} \quad y = \frac{g\mu_B SH}{k_B T}$$

O **ferromagnetismo**, **antiferromagnetismo** e **ferrimagnetismo** são comportamentos magnéticos diferenciados e típicos dos materiais chamados de magnetos. No diamagnetismo e paramagnetismo, a magnetização é induzida pela aplicação de um campo magnético externo, porém essa magnetização é perdida ao se retirar esse campo. Já os magnetos apresentam uma significativa magnetização, mesmo na ausência de um campo externo, que se originam do comportamento cooperativo de muitas células unitárias de um cristal,<sup>28</sup> ocorrendo um ordenamento espontâneo de spins abaixo de uma certa temperatura, dependendo da natureza do composto. Tais comportamentos magnéticos são discutidos na sequência.

O **ferromagnetismo** é um comportamento magnético no qual, abaixo de determinada temperatura de transição de fase  $T_C$  (temperatura de Curie), o sistema apresenta grandes domínios de elétrons com o mesmo momento magnético e com spins orientados no mesmo sentido (Figura 1.12(a) e (b)). Quando isto resulta em uma ordem de longo alcance, o composto é um magneto. Porém acima da temperatura de Curie  $T_C$ , a susceptibilidade magnética observada segue, em uma primeira aproximação, a lei de Curie-Weiss, onde  $C$  e  $\theta$  são constantes positivas:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

O **antiferromagnetismo** é um comportamento magnético no qual, abaixo de determinada temperatura de transição de fase  $T_N$  (temperatura de Néel), o sistema apresenta duas sub-redes de spins, com momentos magnéticos de igual magnitude, presos em um arranjo antiparalelo, de forma que a magnetização tende a anular-se (Figura 1.11(c)).<sup>28,33</sup> Acima da temperatura de Néel  $T_N$ , a susceptibilidade magnética observada segue, em uma primeira aproximação, a lei de Curie-Weiss, onde  $\theta'$  é uma constante negativa:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta'}$$

O **ferrimagnetismo** é um comportamento magnético intermediário entre o ferromagnetismo e o antiferromagnetismo. No ferrimagnetismo os spins do sistema ordenam-se antiparalelamente, porém apresentando uma magnetização total não-nula. Isto ocorre somente em sistemas que apresentam no mínimo dois tipos de spins com magnitudes diferentes (Figura 1.12(d)), como o caso de algum magneto contendo Cu(II), com  $S = 1/2$ , e Mn(II) com,  $S = 5/2$ , por exemplo.

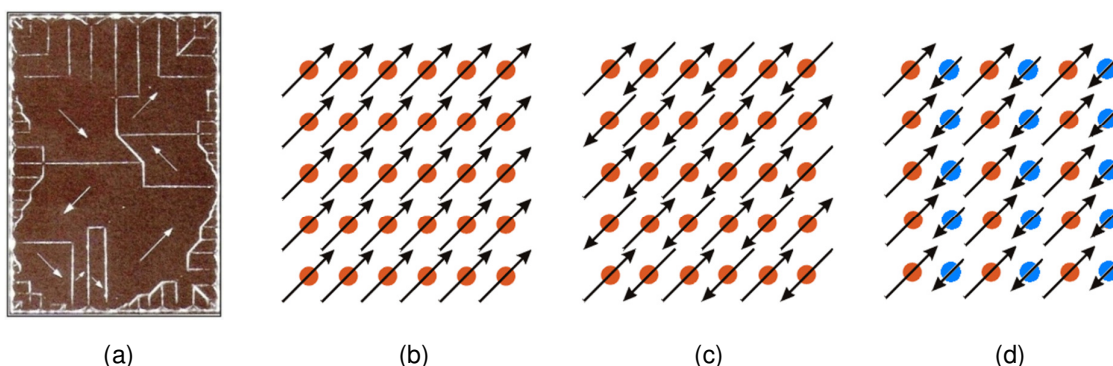


Figura 1.12 (a) Exemplo de micrografia da estrutura de domínios de um monocristal de níquel: as linhas brancas mostram as paredes dos domínios. As setas brancas traçadas na fotografia mostram a orientação dos dipolos magnéticos dentro de cada domínio. (b) Alinhamento dos spins paralelos num domínio para material ferromagnético, (c) antiferromagnético e (d) ferrimagnético.<sup>28,38</sup>

Como anteriormente discutido, os diferentes comportamentos magnéticos são dependentes da temperatura, exceto o diamagnetismo. O comportamento paramag-

nético é caracterizado por um aumento da susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) com o decréscimo da temperatura. Materiais ferromagnéticos apresentam comportamento paramagnético acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ), porém abaixo dela verifica-se um brusco aumento da susceptibilidade magnética, decorrente do emparelhamento paralelo dos muitos domínios de spins com o campo externo, o que é chamado de transição ferromagnética. O mesmo ocorre com materiais antiferromagnéticos, que apresentam comportamento paramagnético acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ), porém abaixo dela ocorre uma considerável diminuição da susceptibilidade magnética, decorrente do emparelhamento antiparalelo cooperativo dos spins do sistema, o que é chamado de transição antiferromagnética. A Figura 1.13 mostra diferentes curvas de susceptibilidade magnética *versus* temperatura abordando as diferenças entre o paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo com suas respectivas temperaturas de transição.<sup>28</sup>

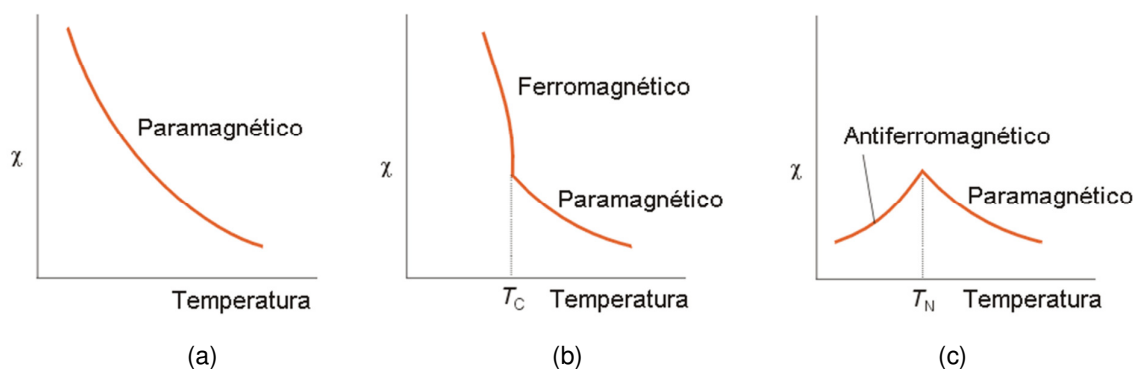


Figura 1.13 (a) Comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para uma amostra paramagnética. (b) Transição ferromagnética na temperatura de Curie e (c) transição antiferromagnética na temperatura de Néel.

A ordem antiferromagnética é o caso mais comum em magnetos e vale ressaltar que o acoplamento de spin responsável por esse comportamento é, geralmente, realizado por meio de ligantes que participam por um mecanismo chamado de *supertroca*. Como indicado na Figura 1.14, o spin de um átomo metálico induz uma pequena polarização de spin em um orbital ocupado de um ligante; esta polarização de spin resulta no alinhamento antiparalelo do spin no átomo metálico adjacente. Esse comportamento é verificado em intervalos de temperatura específicos, conforme a estrutura do material magnético.



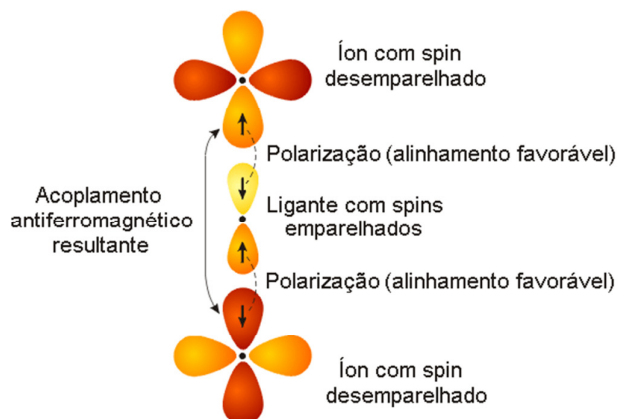


Figura 1.14 *Acoplamento antiferromagnético entre dois centros metálicos criado pela polarização de spin de um ligante em ponte.*<sup>28</sup>

A verificação das propriedades magnéticas, anteriormente abordadas, é modernamente determinada fazendo uso de um dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID, sigla em Inglês), Figura 1.15. Um SQUID tira proveito da quantização do fluxo magnético e da propriedade dos *loops* de corrente em supercondutores que, como parte de um circuito, incluem uma ligação fracamente condutora através da qual os elétrons têm que tunelar. A corrente que flui no *loop*, em um campo magnético, depende do valor do fluxo magnético, e um SQUID pode ser utilizado como um magnetômetro muito sensível.<sup>37, 38</sup>

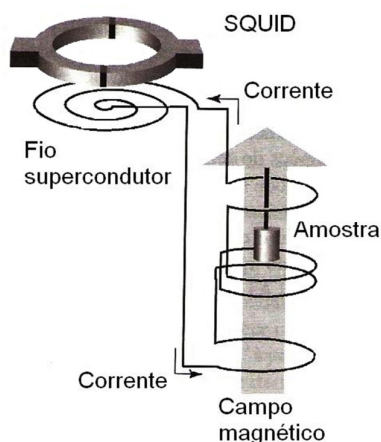


Figura 1.15 *Montagem usada para medir a susceptibilidade magnética com um SQUID. A amostra é deslocada verticalmente em incrementos pequenos e a diferença de potencial no SQUID é medida.*

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos:

I – Abordar uma metodologia sintética para estruturas de polímeros de coordenação de Cu(II), tendo como principal ligante o fenilseleninato, além de outros secundários como água, amônia e piridina;

II – Elucidar a estrutura cristalina pelo método da difração de raios-X em monocristal, investigar a presença de ligações intermoleculares como importantes interações na manutenção e estabilidade de polímeros supramoleculares, além de abordar os modos de coordenação diferentes para o ligante fenilseleninato;

III – Caracterizar os compostos poliméricos por espectroscopia de infravermelho e análise elementar;

IV – Estudar as possíveis propriedades magnéticas de um polímero de coordenação com estrutura bidimensional lamelar formada exclusivamente por centros metálicos de Cu(II) e ligante fenilseleninato;

# **CAPÍTULO 2**

## ***Estudo Estatístico das Ligações***

## **CAPÍTULO 2 – Estudo Estatístico das Ligações**

### **2.1 Generalidades**

É relevante em Química a distinção entre a natureza covalente ou iônica de ligações químicas que, apesar de apresentarem conceitos bem aceitos, é de difícil determinação experimental.<sup>39-41</sup> Linus Pauling,<sup>40</sup> em 1940, e Hambley,<sup>24</sup> em 2005, publicaram seus estudos sobre a quantificação do caráter covalente ou iônico de ligações químicas. Pauling abordou o assunto de maneira simples, baseando-se apenas na diferença de eletronegatividade entre os átomos ligantes, enquanto que Hambley aprofundou-se mais em sua abordagem, principalmente nos casos de ligações envolvendo metais de transição em compostos de coordenação.

Pauling propôs que a distinção entre ligação covalente e iônica pode ser feita levando em consideração a diferença de eletronegatividade entre os átomos ligantes, sendo que quanto maior essa diferença, maior será o caráter iônico da ligação. Quantitativamente, a porcentagem de caráter iônico pode ser obtida pela expressão abaixo, em que  $\Delta x$  é a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação de interesse. Os resultados apresentam-se com razoável precisão quando aplicada a elementos representativos, porém, por se tratar de uma abordagem simples, é menos satisfatória quando inclui elementos de transição.

$$\% \text{ caráter iônico} = 100 \left( 1 - e^{-\frac{1}{4}(\Delta x)^2} \right)$$

Esta dissertação aborda novos polímeros de coordenação de cobre(II) contendo as ligações: Cu–O e Cu–N. Para esses casos, a abordagem de Pauling e a aplicação da equação anterior levam aos dados mostrados na Tabela 2.1, em que o caráter covalente é mais acentuado que o caráter iônico, principalmente para a ligação Cu–N.

Tabela 2.1 Porcentagem de caráter covalente e iônico para ligações de cobre(II) com oxigênio e nitrogênio, segundo Pauling.

<b>Ligação</b>	$\Delta x$	<b>Caráter Iônico (%)</b>	<b>Caráter Covalente (%)</b>
Cu–O	1,6	47,27	52,73
Cu–N	1,1	26,10	73,90

[ $\Delta x$  = diferença de eletronegatividade]

Hambley realizou um estudo mais amplo e detalhado sobre a natureza covalente ou iônica de ligações químicas. Sua abordagem foi baseada em compostos de coordenação com ligantes carboxilato, devido à estabilização desse ânion, como uma consequência da deslocalização eletrônica. Assim, a observação foi geometricamente melhor que em outros sistemas, porque as duas ligações C–O são degeneradas, a não ser que uma interação externa possa sobrepujar a energia de estabilização. Se um dos oxigênios do grupo carboxilato,  $O_A$  por exemplo, efetuar ligação covalente com um outro átomo metálico, parte da deslocalização eletrônica será perdida, resultando em uma distinção entre ligação simples e dupla nesse grupo, como mostra a Figura 2.1. Foram cerca de 40.000 compostos carboxilatos de diferentes metais estudados por Hambley, sendo observada a diminuição ou o aumento do comprimento da ligação C– $O_A$  naqueles compostos. No caso de metais de transição, os dados foram classificados por estado de oxidação, estado de spin e número de coordenação.

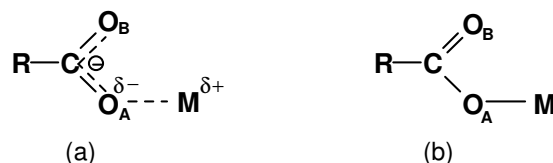


Figura 2.1 Em (a) a carga deslocalizada no ânion e a interação eletrostática entre as cargas do oxigênio e metal  $M$  evidenciam uma interação iônica. Em (b) é evidenciado uma interação covalente  $O-M$  e a distinção entre ligação simples e dupla, entre  $C$  e  $O$ , no grupo carboxilato.

Hambley definiu como limite iônico o valor em que as distâncias de ligação C– $O_A$  e C– $O_B$  são iguais. Essa obtenção foi baseada na coleta de dados de ânions carboxilatos livres com fatores  $R$  menores que 5%, resultando em uma média de 1,2505 Å. Além da definição do limite iônico, Hambley propôs o cálculo de porcentagem de covalência para a ligação  $O_A-M$ , levando em consideração as ordens de ligação C–O no carboxilato. Isso significa que se a ligação C– $O_A$  tiver ordem de ligação de 1,5 a interação será 100% iônica, se a ligação C– $O_A$  tiver ordem de ligação de 1,2 a interação metal-ligante terá 60% de caráter covalente. A expressão proposta é:

$$\% \text{ caráter covalente} = \{100 \times [(1,5 - \text{ordem de ligação}) \times 2]\}$$

A Figura 2.2 mostra a média das distâncias C–O<sub>A</sub> contra o número do grupo periódico de elementos representativos, simbolizados por X, que tiveram dados suficientes para uma mais apurada mensuração da deslocalização eletrônica no grupo carboxilato. Com o aumento do número atômico em um mesmo período observou-se um aumento na média das distâncias C–O<sub>A</sub>, e uma diminuição dessa média ao percorrer os elementos em um mesmo grupo. Ao redor do valor do limite iônico, de 1,250 Å, estão Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> e Tl<sup>3+</sup>.

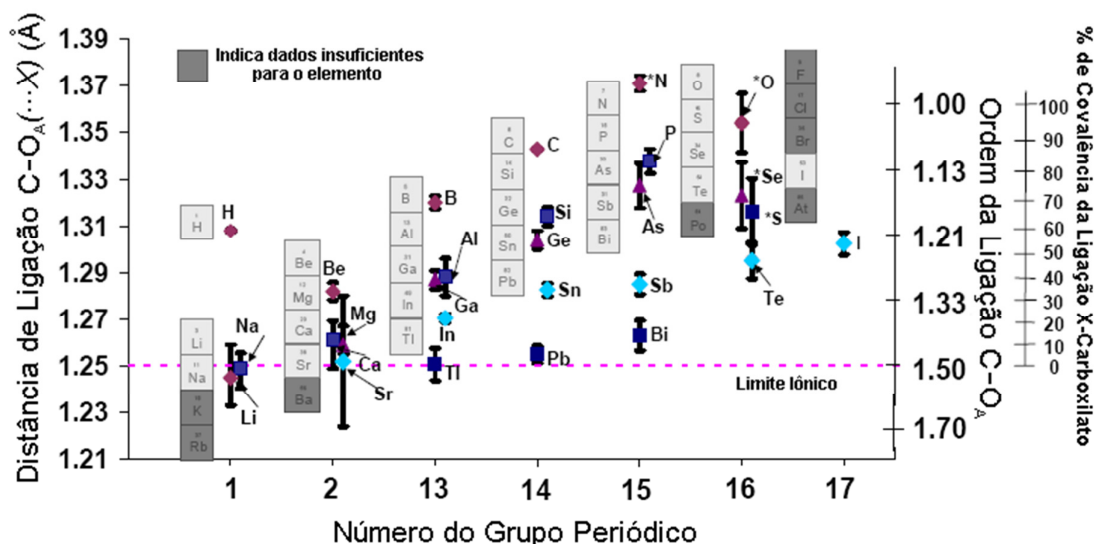


Figura 2.2 Grau de covalência e comprimentos de ligação C–O<sub>A</sub> de carboxilatos em função do número do grupo periódico para elementos representativos, X.

Em relação aos carboxilatos de metais de transição, a Figura 2.3 mostra a média das distâncias C–O<sub>A</sub> contra o número do grupo periódico desses metais (M). Hambley verificou que variações nas distâncias C–O<sub>A</sub> tinham relação com o estado de oxidação e número de coordenação dos centros metálicos. Constatou-se um aumento no caráter covalente da ligação O<sub>A</sub>–M, em função do aumento do estado de oxidação do metal, II < III < IV, e em função da diminuição do número de coordenação, 6 < 5 < 4, o que é consistente com o Princípio da Eletroneutralidade de Pauling.<sup>40</sup> Um cátion com número de oxidação mais alto polariza mais a ligação O<sub>A</sub>–M, tornando-a mais forte e mais curta. Isso reflete no aumento do comprimento da ligação C–O<sub>A</sub>. A variação no comprimento das ligações C–O torna-se muitas vezes tão grande que dificulta a confirmação do caráter covalente ou iônico da ligação O<sub>A</sub>–M.

Esse efeito, observado por Hambley em seus estudos, pode ser facilmente ilustrado para carboxilatos de manganês hexacoordenados com estados de oxidação diferentes, III e IV (Figura 2.3), assim como carboxilatos de Zn(II) com números de coordenação diferentes, 4, 5 e 6 (Figura 2.4). Outros exemplos, comparando alguns carboxilatos de metais de transição com o mesmo estado de oxidação está mostrada na Figura 2.4, evidenciando como o menor número de coordenação reflete em um maior caráter covalente da ligação  $O_A-M$ . Para compostos de Cu(II) octaédricos, em função do Efeito Jahn-Teller, as ligações axiais mais longas apresentam menor caráter covalente que as ligações equatoriais, mais curtas. Nesse caso, a diferença do caráter covalente entre as ligações curtas e longas é bastante significativa, sendo que foi verificado que a distância de ligação Cu–O longa apresenta valor ao redor do limite iônico, segundo a abordagem de Hambley.

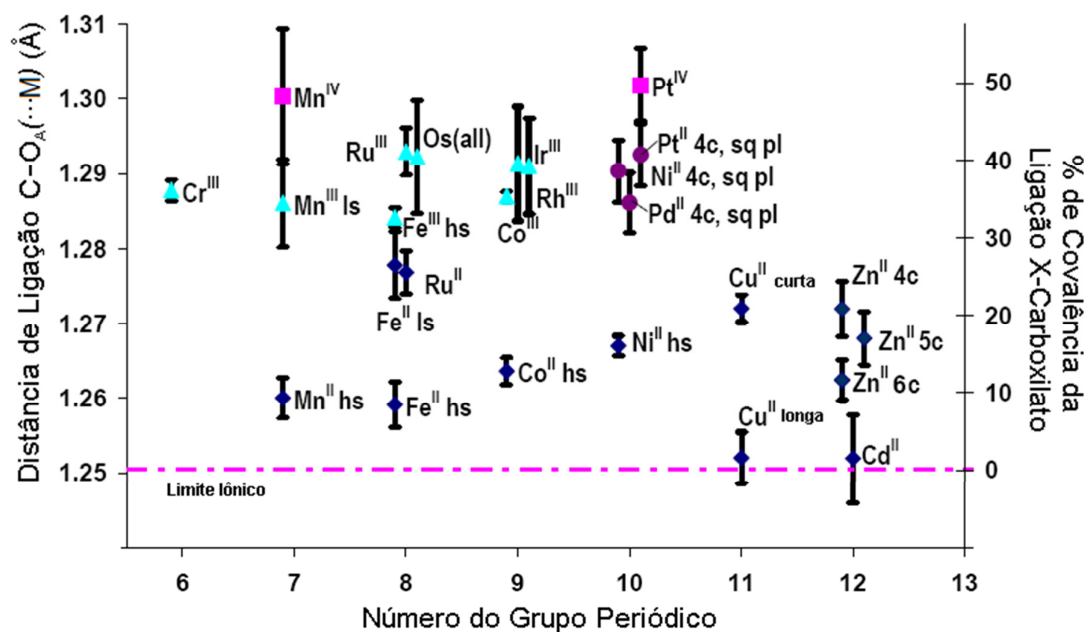


Figura 2.3 Grau de covalência e comprimentos de ligação C–O para complexos de carboxilatos de metais de transição hexacoordenados, exceto aqueles que indicam menor número de coordenação. Siglas: *ls* = low spin (baixo spin); *hs* = high spin (alto spin); *sq pl* = geometria quadrado planar; *4c* e *5c* = tetracoordenado e pentacoordenado, respectivamente.

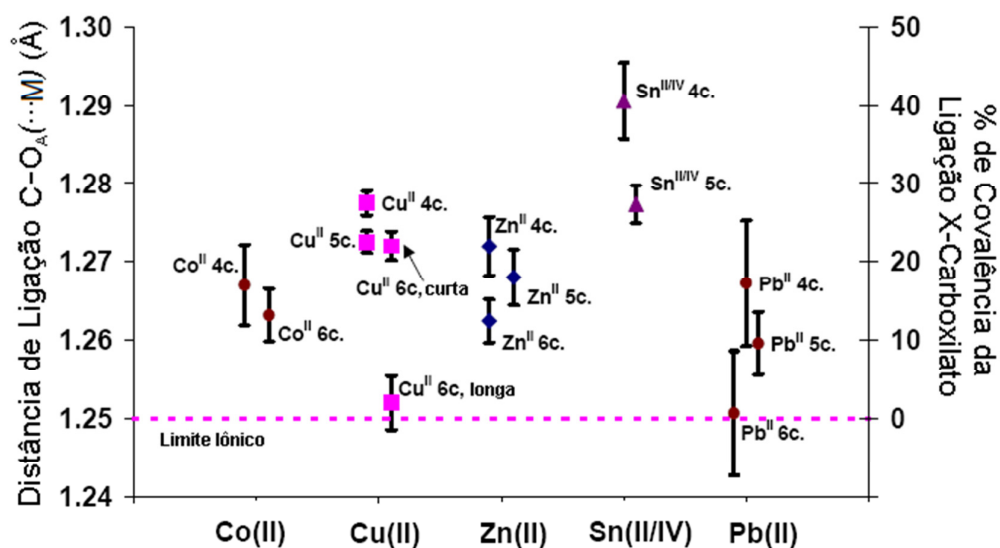


Figura 2.4 Grau de covalência e comprimentos de ligação C–O para complexos de carboxilatos de metais de transição com igual estado de oxidação e diferente número de coordenação. Siglas: 4c = tetracoordenado; 5c = pentacoordenado; 6c = hexacoordenado.

Os seleninatos apresentam semelhanças estruturais com os carboxilatos, podendo assim serem também analisados segundo as ideias propostas por Hambley. No grupamento seleninato, as ligações O–Se–O são degeneradas e estabilizadas por ressonância, a menos que uma forte interação externa, como uma ligação covalente estabelecida com um dos oxigênios, por exemplo, possa superar esta energia de estabilização, acarretando a perda total ou parcial da deslocalização eletrônica. Os comprimentos das ligações Se–O em um mesmo grupamento seleninato podem sofrer variações independentes uma da outra, tornando-se assim difícil distinguir entre ligações duplas e simples. O que ocorre nesse caso é uma análise da maior ou menor contribuição do caráter covalente em relação ao caráter iônico, como nas ligações Cu–O discutidas neste trabalho. Nesse sentido, a comparação das teorias de Pauling e Hambley, para a quantificação do grau de covalência de ligações químicas, leva à conclusão de que a teoria de Pauling é limitada para a abordagem desse assunto, sobretudo após a análise dos dados apresentados na literatura para compostos de Cu(II), em que segundo Pauling, a ligação Cu–O tem 52,73% de grau de covalência, enquanto que segundo Hambley esse grau varia de poucos pontos percentuais até perto de 30%, quando o número de coordenação e efeitos de energia são levados em consideração.



## 2.2 Estatísticas das ligações Cu–N e Cu–O

Para o estudo estatístico de ligações, foi realizado um levantamento das médias dos comprimentos de ligações Cu–O e Cu–N, obtidas na literatura, a partir do C.S.D (Cambridge Structural Database).<sup>42</sup> Para esse fim, tomou-se a esfera de coordenação para o cobre com as suas respectivas geometrias, limitou-se os ângulos de ligação, tudo de maneira análoga aos compostos aqui relatados. Após as buscas no C.S.D<sup>42</sup>, os dados foram tratados em planilhas do programa Microsoft Office Excel 2007<sup>®</sup>, e então gerados histogramas e tabelas com a distribuição dos dados de comprimento de ligação obtidos, que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação dos compostos apresentados. Os quatro novos seleninatos de Cu(II) sintetizados, exibem diferentes geometrias de coordenação para o centro metálico, conforme mostra a Figura 2.5. A Tabela 2.2 mostra dados gerais com a soma dos raios covalente, iônico e de van der Waals, para as ligações Cu–O e Cu–N, os quais estão incluídos nos histogramas construídos.

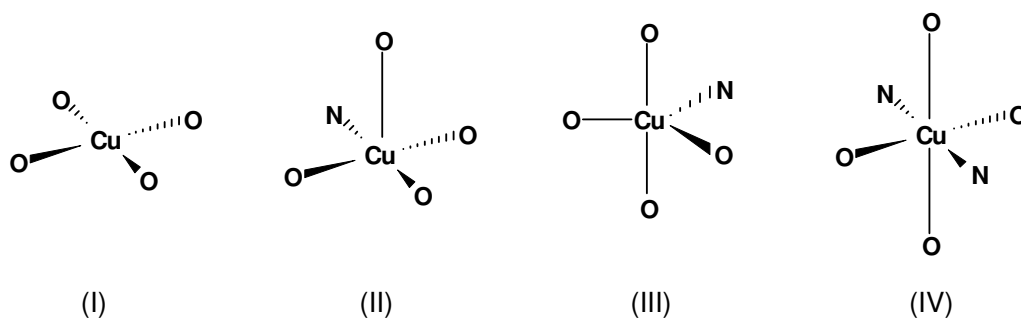


Figura 2.5 Geometrias de coordenação para o centro metálico de cobre pesquisadas na literatura. (I) Quadrática plana; (II) Piramidal quadrática; (III) Bipiramidal trigonal; (IV) Tetragonal.

Tabela 2.2 Soma dos raios covalentes, iônicos e de van der Waals [Å] para Cu–O e Cu–N.

	Cu–O	Cu–N
Raio Covalente	2,11	2,13
Raio Iônico	2,48	2,43
Raio de <i>van der Waals</i>	3,55	3,60

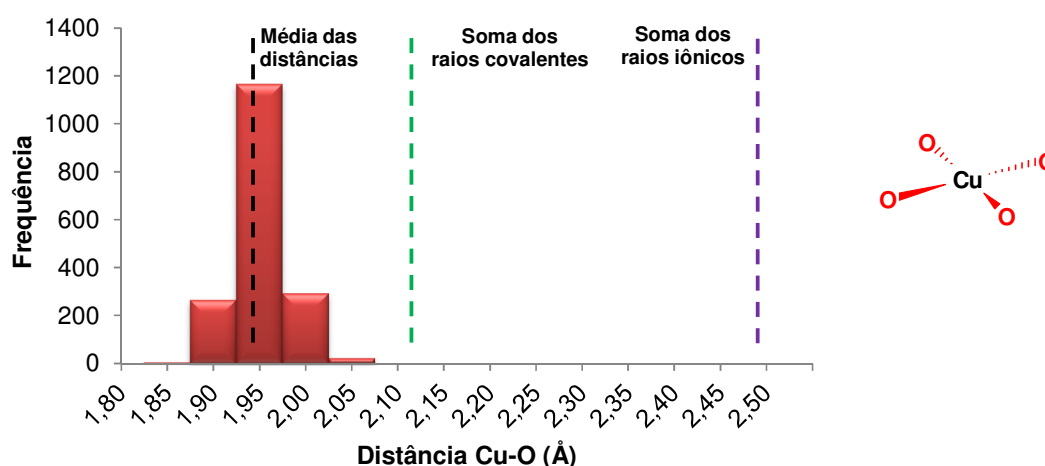
### 2.2.1 Geometria de coordenação quadrática plana

Para a busca, no C.S.D.,<sup>42</sup> aos compostos com geometria quadrática plana para o cobre coordenado a quatro oxigênios, os ângulos foram limitados entre 85-95° (entre ângulos *cis*) e 170-180° (entre ângulos *trans*). A Tabela 2.3 reúne parte dos dados estatísticos que foram usados para a montagem dos histogramas.

Tabela 2.3 Dados estatísticos para a ligação Cu–O em compostos com geometria quadrática plana. Os valores de distância de ligação são expressos em [Å].

	Cu–O
Número de Dados	1760
Média	1,927
Máximo	2,127
Mínimo	1,797
Desvio Padrão	0,0290

O Histograma 2.1 apresenta a distribuição das distâncias de ligação Cu–O encontradas para compostos com número de coordenação quatro, geometria quadrática plana e somente oxigênios coordenados.



Histograma 2.1 Média das distâncias de ligação Cu–O, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação quatro e geometria quadrática plana.

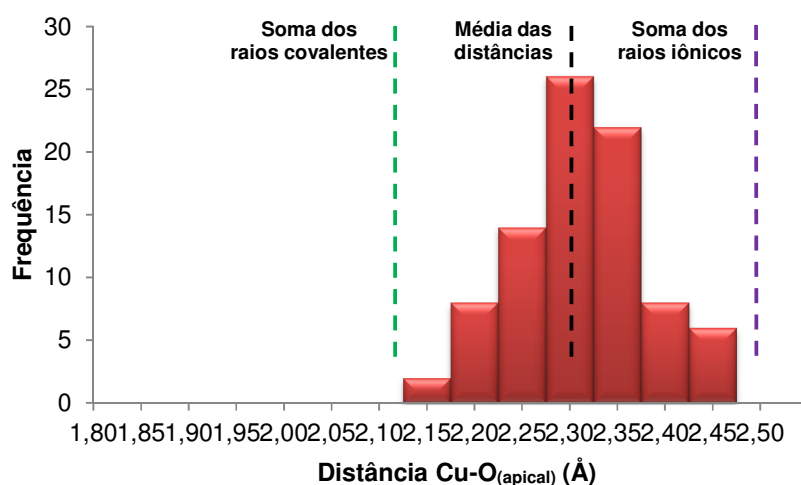
### 2.2.2 Geometria de coordenação piramidal quadrática

Para a busca, no C.S.D.,<sup>42</sup> aos compostos com geometria piramidal quadrática para o cobre coordenado a quatro oxigênios e um nitrogênio em posição basal, os ângulos foram limitados entre 80-100° (entre ângulos *cis* na base, e ângulos entre as ligações basais e apical) e 160-180° (entre ângulos *trans* na base). A Tabela 2.4 reúne alguns dos dados que foram usados para a montagem dos histogramas.

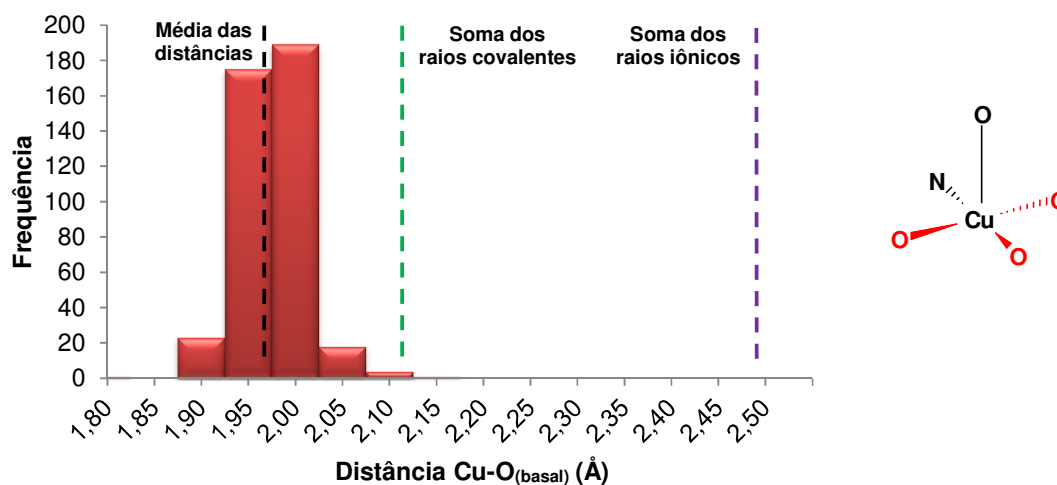
Tabela 2.4 Dados estatísticos para a ligação Cu–O e Cu–N<sub>(basal)</sub> em compostos com geometria piramidal quadrática. Os valores de distância de ligação são expressos em [Å].

	Cu–O <sub>(apical)</sub>	Cu–O <sub>(basal)</sub>	Cu–N <sub>(basal)</sub>
Número de Dados	86	411	137
Média	2,289	1,951	1,982
Máximo	2,428	2,127	2,109
Mínimo	2,145	1,708	1,883
Desvio Padrão	0,0668	0,0345	0,0441

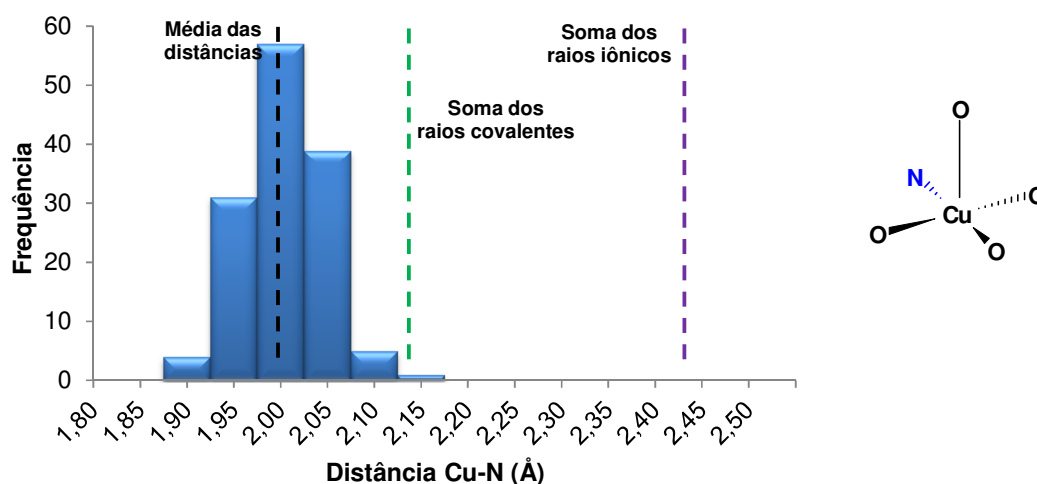
Os histogramas 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam a distribuição das distâncias de ligação Cu–O e Cu–N encontradas para compostos com número de coordenação cinco, geometria piramidal quadrática, com quatro oxigênios coordenados e um nitrogênio em posição basal.



Histograma 2.2 Média das distâncias de ligação Cu–O em posição apical, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação cinco e geometria piramidal quadrática.



Histograma 2.3 Média das distâncias de ligação Cu–O em posição basal, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação cinco e geometria piramidal quadrática.



Histograma 2.4 Média das distâncias de ligação Cu–N em posição basal, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação cinco e geometria piramidal quadrática.

### 2.2.3 Geometria de coordenação bipiramidal trigonal

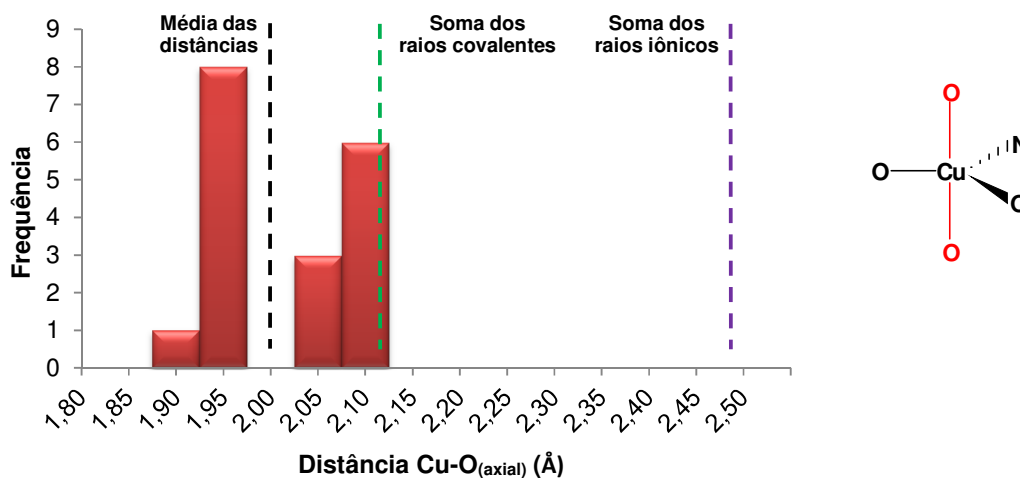
Para a busca, no C.S.D.,<sup>42</sup> aos compostos com geometria bipiramidal trigonal para o cobre coordenado a quatro oxigênios e um nitrogênio em posição equatorial, os ângulos foram limitados entre 85-95° (entre ângulos de uma ligação axial e outra do plano equatorial), 110-130° (entre ângulos equatoriais) e 170-180° (entre ângulos

axiais). A Tabela 2.5 reúne parte dos dados estatísticos que foram usados para a montagem dos histogramas.

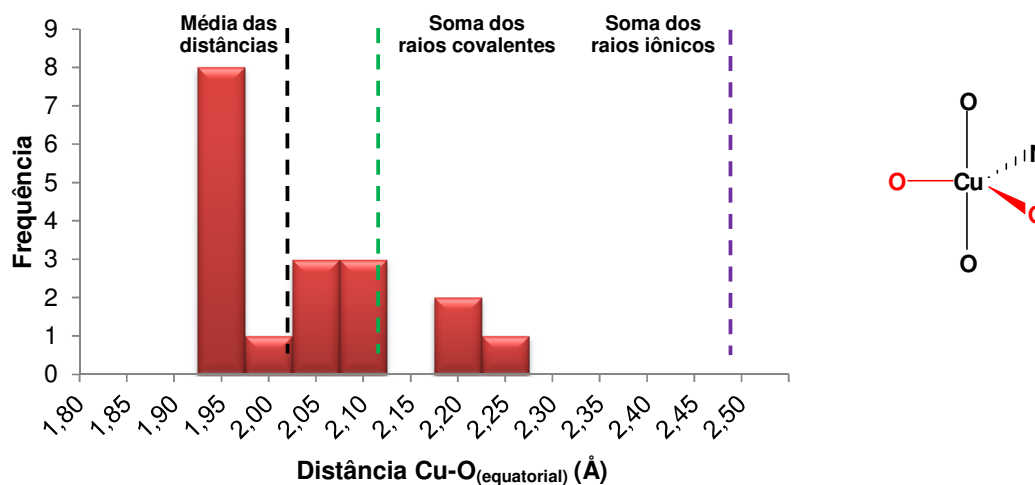
Tabela 2.5 Dados estatísticos para a ligação Cu–O e Cu–N<sub>(equatorial)</sub> em compostos com geometria bipiramidal trigonal. Os valores de distância de ligação são expressos em [Å].

	Cu–O <sub>(axial)</sub>	Cu–O <sub>(equatorial)</sub>	Cu–N <sub>(equatorial)</sub>
Número de Dados	18	18	9
Média	1,986	2,011	2,107
Máximo	2,095	2,217	2,306
Mínimo	1,880	1,903	2,007
Desvio Padrão	0,0798	0,1045	0,1122

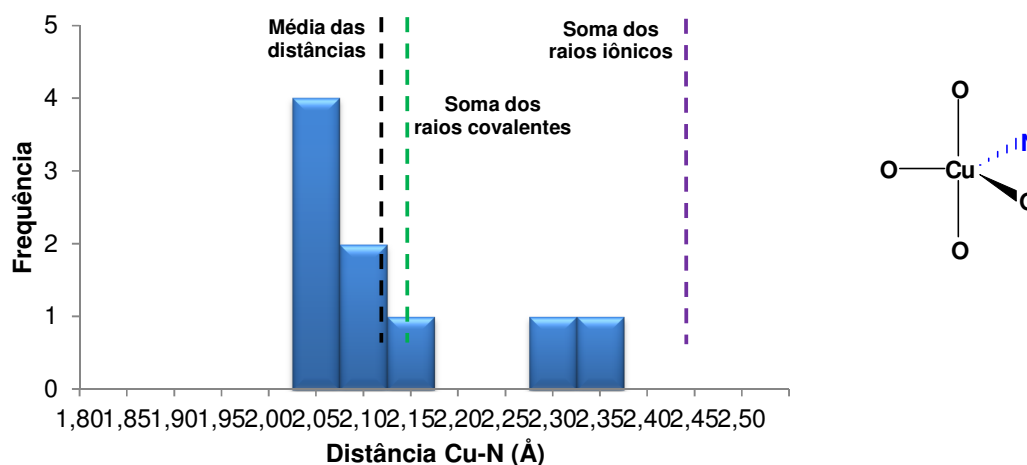
Os histogramas 2.5, 2.6 e 2.7 apresentam a distribuição das distâncias de ligação Cu–O e Cu–N encontradas para compostos com número de coordenação cinco, geometria bipiramidal trigonal, com quatro oxigênios coordenados e um nitrogênio em posição equatorial.



Histograma 2.5 Média das distâncias de ligação Cu–O em posição axial, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação cinco e geometria bipiramidal trigonal.



Histograma 2.6 Média das distâncias de ligação Cu–O em posição equatorial, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação cinco e geometria bipiramidal trigonal.



Histograma 2.7 Média das distâncias de ligação Cu–N em posição equatorial, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação cinco e geometria bipiramidal trigonal.

#### 2.2.4 Geometria de coordenação tetragonal

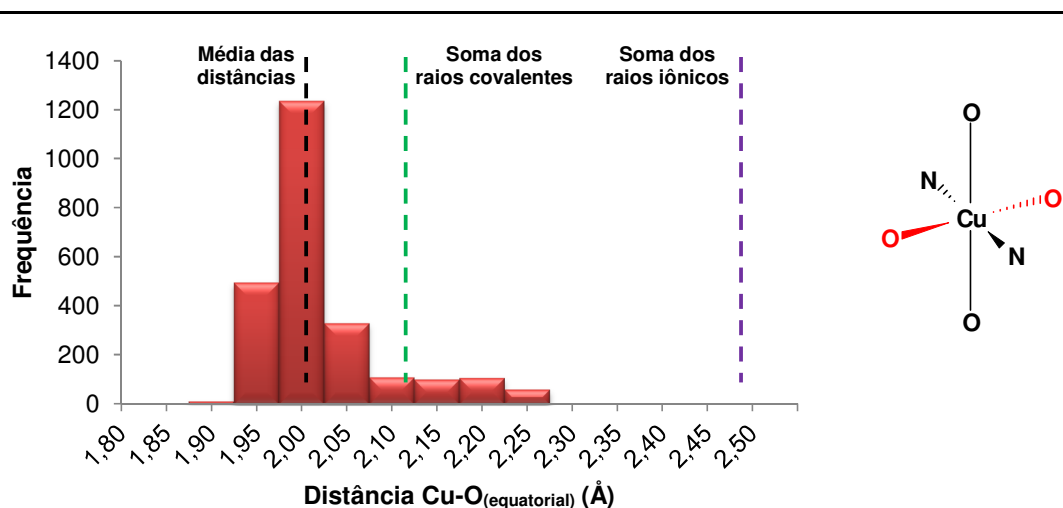
Para a busca, no C.S.D.,<sup>42</sup> aos compostos hexacoordenados com geometria tetragonal, para o cobre coordenado a quatro oxigênios e dois nitrogênios em posição *trans*, os ângulos foram limitados entre 70-90° (entre ângulos *cis*) e 170-180°

(entre ângulos *trans*). A Tabela 2.6 reúne parte dos dados estatísticos que foram usados para a montagem dos histogramas.

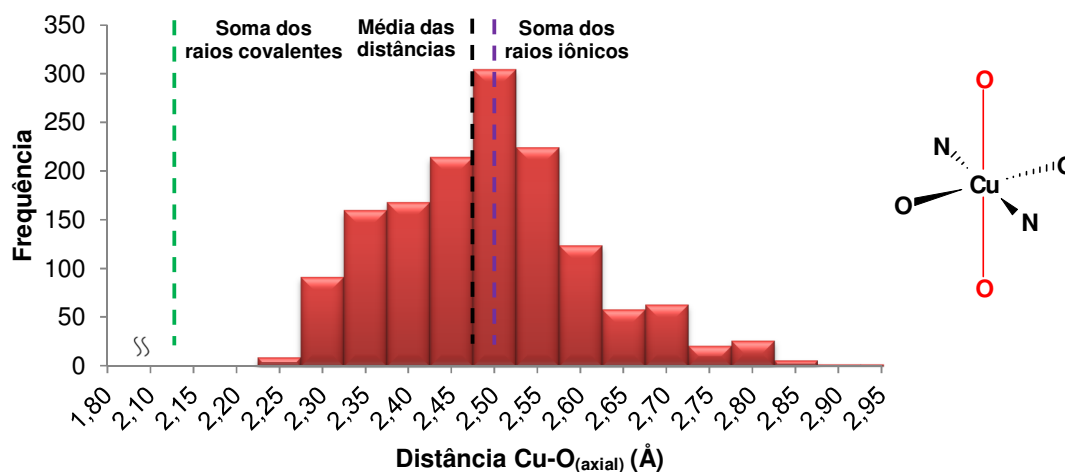
Tabela 2.6 Dados estatísticos para a ligação Cu–O e Cu–N em compostos com geometria tetragonal, sendo quatro oxigênios e dois nitrogênios em posição *trans* coordenados ao centro metálico de cobre. Os valores de distância de ligação são expressos em [Å].

	Cu–O <sub>(equatorial)</sub>	Cu–O <sub>(axial)</sub>	Cu–N <sub>(equatorial)</sub>
Número de Dados	2451	1476	1776
Média	1,996	2,469	2,010
Máximo	2,243	2,973	2,300
Mínimo	1,837	2,245	1,869
Desvio Padrão	0,0702	0,1186	0,0488

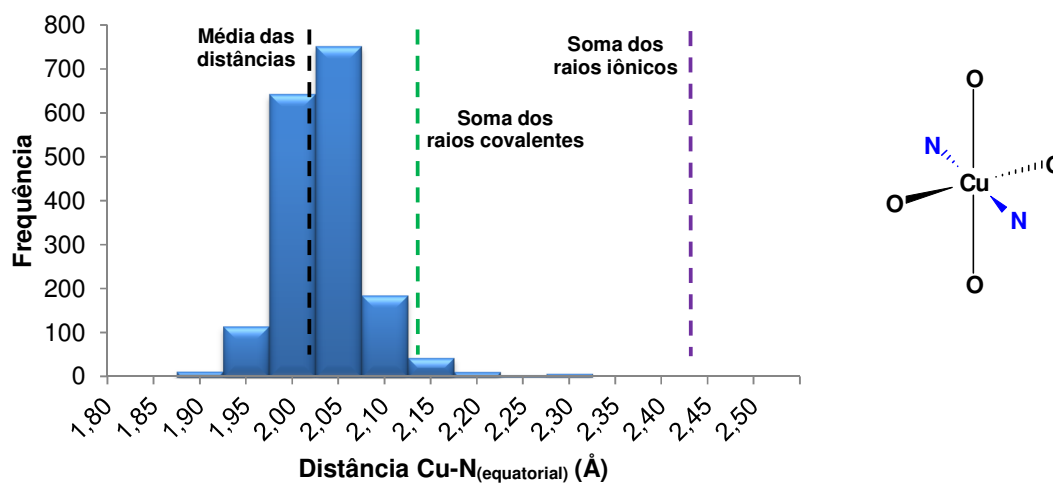
Os histogramas 2.8, 2.9 e 2.10 apresentam a distribuição das distâncias de ligação Cu–O em posição equatorial, Cu–O em posição axial e Cu–N, respectivamente, encontradas para compostos com número de coordenação seis, geometria tetragonal, com quatro oxigênios coordenados ao cobre e dois nitrogênios equatoriais em posição *trans*.



Histograma 2.8 Média das distâncias de ligação Cu–O em posição equatorial e *trans*, em Å, buscas no C.S.D. para compostos com número de coordenação seis e geometria tetragonal.



Histograma 2.9 Média das distâncias de ligação Cu–O em posição axial, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação seis e geometria tetragonal.



Histograma 2.10 Média das distâncias de ligação Cu–N em posição equatorial e trans, em Å, buscadas no C.S.D. para compostos com número de coordenação seis e geometria tetragonal.

A análise de todos os dados estatísticos para as distâncias de ligação entre o centro metálico de cobre com oxigênio e nitrogênio mostra que, exceto no caso Cu–O<sub>(axial)</sub> na geometria piramidal quadrática e as ligações longas Cu–O na geometria tetragonal, as médias das distâncias em cada caso, encontram-se abaixo do limite da soma dos raios covalentes, o que confirma o caráter covalente das ligações Cu–O e Cu–N, concordando com as teorias anteriormente abordadas. Segundo Pauling



esse fato já era esperado, pois aplicando a equação por ele proposta,<sup>40</sup> o grau de covalência das ligações Cu–O e Cu–N seriam, respectivamente, 52,73 e 73,90%. A ideia de Hambley,<sup>24</sup> que afirma uma relação de maior grau de covalência com o menor número de coordenação, também se confirma nos dados expressos nos histogramas. Por exemplo, as ligações Cu–O, em compostos com número de coordenação 4, apresentaram média das distâncias igual a 1,927(30) Å, enquanto que as ligações Cu–O curtas, nos compostos com número de coordenação 6, apresentaram uma maior média de 1,996(70) Å, um indício de menor grau de covalência que no caso dos compostos tetracoordenados.

---

# CAPÍTULO 3

---

## *Experimental*

## **CAPÍTULO 3 – *Experimental***

### **3.1 *Materiais e métodos***

#### 3.1.1 *Solventes e reagentes*

O solvente éter etílico e metanol foram secos antes do uso conforme técnicas usuais descritas na literatura.<sup>43</sup> Já os demais solventes e reagentes utilizados, diferentes da água, apresentavam padrão P.A., sem tratamento prévio.

#### 3.1.2 *Ponto de fusão*

A análise do ponto de fusão foi realizada utilizando-se um equipamento da marca MEL-TEMP II, na UFSM, sendo que os dados obtidos não foram corrigidos.

#### 3.1.3 *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica (TGA) do composto **1** foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG-60WS, utilizando-se uma elevação de temperatura de 10 °C por minuto, até 900 °C. Devido a instabilidade ao ar e rápida decomposição, a análise termogravimétrica não foi realizada para os compostos **2**, **3** e **4**. Os dados de análise termogravimétrica foram coletados e tratados com auxílio do programa TA-60WS, o qual acompanha o aparelho.

#### 3.1.4 *Análise elementar*

Os compostos foram analisados quanto aos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio em um equipamento Analisador Elementar modelo FlashEA 1112 da marca Thermo Electron, na UFSM. Como substância padrão utilizada para calibrar o equipamento, foi empregado o 2,5-bis(5-tert-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno ( $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ , BBOT) que apresenta 72,53% de C, 6,09% de H, 6,51% de N, 7,44% de S e 7,43% de O.

### 3.1.5 *Espectroscopia no infravermelho*

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados em pastilha sólida de KBr, onde a amostra, na forma de pó ou cristalina, encontrava-se em concentração entre 2 e 3% (m/m). O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O estudo espectroscópico foi realizado utilizando-se os complexos na forma de pó e também na forma de cristais, sendo que os espectros foram registrados na região de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  e encontram-se dispostos no Anexo A.

### 3.1.6 *Medidas magnéticas – magnetômetro SQUID*

Os dados de magnetismo foram obtidos a partir de um magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) da marca Cryogenic S600, do Laboratório de Baixas Temperaturas do Instituto de Física, na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O equipamento apresenta elevada sensibilidade ao medir pequenas variações de fluxo magnético e seu princípio baseia-se no efeito Josephson, que se caracteriza por uma corrente crítica abaixo da qual uma junção é supercondutora, e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. O SQUID S600 permite medidas de magnetização sob campo magnético estático, indo de - 6,5 a + 6,5 T, gerado pelas bobinas supercondutoras, e com temperaturas de 300 a 1,8 K.

### 3.1.7 *Difração de raios-X em pó*

Os dados referentes à difração de raios-X em pó foram coletados em um difratômetro Bruker D8 Advance, com ânodo de cobre,  $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ , no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria. As medidas foram realizadas na faixa de 4 – 60° em  $2\theta$ , passo de 0,01° e tempo de 0,5 s por passo. A amostra, com massa ao redor de 50 mg, foi preparada sob um porta-amostra que consistia em uma placa de vidro com uma região cheia de ranhuras na parte central. A amostra foi pressionada sobre essa placa usando outra placa de vidro esmerilhada. Os dados foram exportados

para o *software* Bruker-AXS Topas, no qual foi possível a sobreposição do difratograma obtido com o difratograma do composto **1** na forma cristalina.

### 3.1.8 *Difração de raios-X em monocristal*

Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos complexos foram obtidos em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Bruker Kappa APEX-II CCD 3 kW Difratômetro, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ), na UFSM.

O conjunto de programas do APEX2 (versão 2) faz a determinação dos parâmetros da cela cristalina e retículo de Bravais preliminar dos compostos **2**, **3**, **4** e **5**. Esses dados foram obtidos com base no refinamento das reflexões de 24 imagens preliminares coletados em 3 regiões do espaço recíproco. A estratégia da coleção completa foi feita por *COSMO* com varreduras  $\omega$  e  $\phi$  para atingir 100% das reflexões únicas com uma redundância de aproximadamente quatro, usando uma largura de varredura por imagem de  $0,5^\circ$  e completando até  $61^\circ$  em  $2\theta$ . O tempo de imagem foi constante por estrutura e estimado pelas intensidades vistas nas imagens preliminares. As estratégias tipicamente atingiram toda a esfera de Ewald. As imagens coletadas foram submetidas à redução dos dados envolvendo correções de polarização e Lorentz com o programa *SAINT*,<sup>45</sup> que forneceu as intensidades brutas e a cela final. Correções de absorção e de escala foram feitas com o programa *SADABS*<sup>46</sup> para gerar as intensidades finais. A análise em função da simetria métrica, as estatísticas das reflexões e das condições de extinção pelo programa *XPREP*<sup>46</sup> a fim de confirmar o sistema cristalino, retículo de Bravais e os elementos de simetria de translação que podem compor o grupo espacial. Baseados nestes dados, um grupo espacial foi escolhido como o mais provável.

O programa *Diamond*<sup>47</sup> foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas dos complexos determinadas através de difração de raios-X em monocristal. As tabelas completas obtidas após a solução e o refinamento das estruturas encontram-se dispostas no Anexo B, sendo que os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 Parâmetros básicos de refinamento para os compostos 1 e 2

Composto	1	2
Fórmula molecular	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> CuO <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> CuNO <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>
Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	439,66	456,69
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,42 x 0,18 x 0,03	0,24 x 0,09 x 0,04
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P1</i>
<i>a</i> /Å	14,170(7)	5,6396(4)
<i>b</i> /Å	6,050(2)	9,0250(7)
<i>c</i> /Å	8,046(3)	14,8524(12)
$\alpha$ /°	90	74,211(4)
$\beta$ /°	97,272(16)	89,670(4)
$\gamma$ /°	90	86,977(4)
<i>V</i> /Å <sup>3</sup>	684,2(5)	726,39(10)
Z	2	2
T(K)	293(2)	100(2)
$\rho_{\text{calc}}$ (mg.m <sup>-3</sup> )	2,134	2,088
Coefficiente linear de absorção $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6,920	6,524
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,90 a 30,06	2,39 a 30,67
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 11	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexões Coletadas	9116	19518
Reflexões Independentes	2005	4425
Flack	-	-
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0556	0,0334
<i>R</i> <sub>sig</sub>	0,0495	0,0322
Critério de observação	<i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	<i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )
Número de parâmetros	88	182
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> <sub>min</sub>	0,1591	0,3035
<i>T</i> <sub>max</sub>	0,8298	0,7803
F(000)	422	442
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,035	1,312
Índices de discordância finais	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0417 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1049	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0238 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0474
Densidade eletrônica residual ( $\rho_{\text{máx}}$ $\rho_{\text{mín}}$ ) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0,851 e -0,706	0,657 e -0,477

Tabela 3.2 Parâmetros básicos de refinamento para os compostos **3** e **4**

Composto	<b>3</b>	<b>4</b>
Fórmula molecular	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se <sub>2</sub>
Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	597,86	509,76
Tamanho do cristal (mm <sup>3</sup> )	0,71 x 0,14 x 0,06	0,30 x 0,05 x 0,02
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>Pc</i>	<i>Pca2</i> <sub>1</sub>
<i>a</i> /Å	13,8067(3)	10,2360(4)
<i>b</i> /Å	17,7686(4)	6,1292(3)
<i>c</i> /Å	9,2159(2)	26,9625(10)
$\alpha$ /°	90	90
$\beta$ /°	97,1030(10)	90
$\gamma$ /°	90	90
V/Å <sup>3</sup>	2243,55(9)	1691,59(12)
Z	4	4
T(K)	100(2)	120(2)
$\rho_{\text{calc}}$ (mg.m <sup>-3</sup> )	1,770	2,002
Coefficiente linear de absorção $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	4,249	5,624
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,77 a 30,54	3,32 a 33,23
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -41 ≤ <i>l</i> ≤ 40
Reflexões Coletadas	55053	24250
Reflexões Independentes	12571	6384
Flack	0,250(6)	0,479(11)
R <sub>int</sub>	0,0475	0,0724
R <sub>sig</sub>	0,0485	0,0732
Critério de observação	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	[ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]
Número de parâmetros	560	249
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
T <sub>min</sub>	0,630	0,283
T <sub>max</sub>	1,000	0,896
F(000)	1180	1004
Goodness-of-fit ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	1,010	0,996
Índices de discordância finais	R <sub>1</sub> = 0,0296 wR <sub>2</sub> = 0,0525	R <sub>1</sub> = 0,0396 wR <sub>2</sub> = 0,0623
Densidade eletrônica residual ( $\rho_{\text{máx}}$ $\rho_{\text{mín}}$ ) [e.Å <sup>-3</sup> ]	0,834 e -0,511	0,692 e -0,979

### 3.2 *Procedimentos experimentais*

#### 3.2.1 *Síntese do difenildisseleneto*<sup>44</sup>

Em um balão de 250 mL, com três bocas, conectado a um condensador de refluxo e um funil de adição de líquido, foram adicionados 1,550 g (64,76 mmols) de magnésio e uma quantidade catalítica de iodo 0,025 g (0,2 mmol). O balão foi fechado, evacuado e rapidamente preenchida com argônio. Em seguida, 75 mL de éter etílico - destilado em atmosfera inerte - foram adicionados ao funil de adição de líquido e transferidos para o balão. Em seguida foram adicionados 10 mL (95 mmols) de bromobenzeno ao funil de adição de líquidos com o uso de uma seringa graduada. Foram adicionados mais 25 mL de éter etílico ao funil de adição de líquidos, formando uma solução éter/bromobenzeno, que foi gotejada lentamente sobre a mistura de magnésio metálico, iodo e éter no balão. A mistura foi agitada vigorosamente a uma temperatura de refluxo do solvente (34–40 °C). A reação se procedeu até o consumo total do magnésio, indicando a formação do brometo de fenilmagnésio, reagente de Grignard. A suspensão resultante apresentou uma coloração bege escuro.

Após a formação do reagente de Grignard, adaptou-se ao sistema um funil de adição de sólidos, contendo 5,000 g (63,32 mmols) de selênio elementar, que foi adicionado lentamente, mantendo-se as condições de refluxo. O selênio, de coloração escura, era consumido lentamente, verificação feita pelo desaparecimento lento da coloração escura. Com o fim da adição do selênio, a reação foi deixada em agitação mecânica e refluxo do solvente éter etílico (34–40 °C) durante uma hora. Depois disso a mistura resultante da reação foi resfriada à temperatura ambiente e aberta. Em seguida a reação foi acidificada com cloreto de amônio em banho de gelo e deixada por 24 h sob agitação à temperatura e atmosfera ambiente e então foi adicionado 100 mL de água deionizada. A suspensão escura resultante foi submetida a uma filtração simples para a remoção de sólidos que não reagiram. Com o filtrado, que contém o produto, foram realizados os procedimentos de extração. Em um funil de extração de 1000 mL, foi adicionado o filtrado, que foi lavado com éter etílico (3x100 mL). O produto amarelado ficou dissolvido no éter etílico que foi posteriormente removido em um rotaevaporador. Ao produto restante foram adicionados 8



mL de etanol 95% e submetido à refrigeração de cerca de 4 °C durante 2 dias, formando assim cristais do tipo agulha, de coloração amarelada, que foram filtrados em um funil de placa porosa e secos em um dessecador à temperatura ambiente.

Rendimento com base no selênio utilizado: 6,595 g (66,8%). Ponto de fusão: 63-65 °C. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1568,6, 1468,2, 1016,3, 733,8 e 687,6.

### 3.2.2 Síntese do ácido fenilselenínico<sup>39</sup>

Em um balão de 50 mL foi dissolvido 2,000 g (6,400 mmols) de difenildisseleto em 4 mL de 1,4-dioxano. A solução amarelada resultante foi resfriada em banho de gelo (5–10 °C) e foi adicionado, gota a gota, 2,3 mL (19,23 mmols) de peróxido de hidrogênio [28% m/m]. Um precipitado branco lentamente foi formado e a reação foi mantida em agitação por 1 h. O produto foi filtrado em um funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento com base no difenildisseleto: 1,848 g (76,40%). Ponto de fusão: 106–108 °C. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 687,90, 739,44, 747,58, 1059,64, 3058,09, 3415,09.

### 3.2.3 Síntese do composto *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], **1**, pó

Em um béquer de 25 mL, efetuou-se a dissolução instantânea de 0,250 g (1,32 mmol) de ácido fenilselenínico sólido em 2 mL de metanol à temperatura ambiente e sob agitação. Em um segundo béquer de 25 mL, efetuou-se a mistura de 0,131 g (0,66 mmol) de acetato de cobre(II) monoidratado em 10 mL de metanol, sendo que a suspensão formada foi levemente aquecida e sob agitação, durante 10 minutos até que todo o sólido foi dissolvido. Então foi adicionado o conteúdo do primeiro béquer sobre o segundo, gota a gota com uma pipeta de pasteur. Instantaneamente formou-se um precipitado de coloração azul-claro e a suspensão obtida foi filtrada a vácuo, tendo o precipitado sido lavado em metanol e deixado por 24 horas em dessecador. Rendimento com base no ácido fenilselenínico: 0,255 g (87,93%). Ponto de fusão: acima de 250 °C. IV ( $\text{cm}^{-1}$ ): 690,75, 726,30, 746,77, 1070,79, 1439,26, 3047,48. Análise elementar calculada: C 32,78%, H 2,29%, Experimental: C 32,72%, H 2,03%.

### 3.2.4 Síntese do composto *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], **1**, cristalino

Em um pequeno frasco de vidro, 50 mg do composto amorfo **1**, de coloração azul-clara, foi misturado a 4 mL de DMF à temperatura ambiente, e a suspensão formada foi agitada por 15 minutos. Após, foram adicionadas seis gotas de solução aquosa concentrada de amônia e, instantaneamente, o sólido foi totalmente dissolvido formando uma solução límpida de coloração azul-escura. A agitação foi mantida por cerca de um minuto para a evaporação de parte da amônia, e então filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite<sup>®</sup>, para remoção de impurezas insolúveis. A solução foi separada para a evaporação lenta do solvente. A solução azul e límpida foi posta em um dessecador e mantida à temperatura ambiente. Cristais azuis de **1**, do tipo placas, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente após dois dias. Rendimento dos cristais com base em **1**, em pó: 23,5 mg (47%). Ponto de fusão: acima de 250°C. IV (cm<sup>-1</sup>): 690,48, 725,25, 745,86, 1061,83, 1438,84, 3046,48. Análise elementar calculada: C 32,78%, H 2,29%, Experimental: C 32,68%, H 2,11%.

### 3.2.5 Síntese do composto *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], **2**

Em um pequeno frasco de vidro, 50 mg do composto amorfo **1**, de coloração azul-clara, foi misturado a 1 mL de DMF à temperatura ambiente, e a suspensão formada foi agitada por alguns minutos. Após, foi adicionado cerca de 3 mL de uma solução de amônia em metanol, concentração 12% (m/m), e instantaneamente o sólido foi totalmente dissolvido, formando uma solução límpida de coloração azul-escura. A agitação foi suspensa e a solução foi filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite<sup>®</sup>, para remoção de impurezas insolúveis. A solução foi separada para a evaporação lenta do solvente. A solução azul e límpida foi posta em um dessecador e mantida à temperatura ambiente. Cristais azuis de **2**, do tipo blocos, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente após dois dias. Rendimento dos cristais com base em **1**, em pó: 22,4 mg (43,1%). Ponto de fusão: acima de 250°C. IV (cm<sup>-1</sup>): 688,50, 744,26, 1061,27, 1439,12, 3055,42, 3371,79. Análise elementar calculada: C 31,56%, H 2,87%, N 3,07%, Experimental: C 31,40%, H 2,70%, N 2,71%.

### 3.2.6 Síntese do composto catena-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **3**

Em um pequeno frasco de vidro, 50 mg do composto amorfo **1**, de coloração azul-clara, foi misturado a 3 mL de piridina à temperatura ambiente, e a suspensão formada foi agitada por alguns minutos. Após, foram adicionadas 10 gotas de solução de aquosa concentrada de amônia e, instantaneamente, o sólido foi totalmente dissolvido formando uma solução límpida de coloração azul-escura. A agitação foi suspensa e a solução foi filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite<sup>®</sup>, para remoção de impurezas insolúveis. A solução foi separada para a evaporação lenta do solvente. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida à temperatura ambiente. Cristais azuis de **3** foram verificados cerca de duas horas depois, na forma de agulhas finas, aptos à difração de raios-X. Rendimento dos cristais com base em **1** em pó: 23,8 mg (35,0%). Ponto de fusão: acima de 250°C. IV (cm<sup>-1</sup>): 690,05, 725,66, 746,18, 1070,13, 1655,01, 1438,64, 3075,00. Análise elementar calculada: C 44,20%, H 3,37%, N 4,69% Experimental: C 43,60%, H 2,84%, N 4,57%.

### 3.2.7 Síntese do composto [Cu(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], **4**

Em um pequeno frasco de vidro, 50 mg do composto amorfo **1**, de coloração azul-clara, foi misturado a 3 mL de água à temperatura ambiente, e a suspensão formada foi agitada por alguns minutos. Após, foram adicionadas 25 gotas de solução de aquosa concentrada de amônia e, instantaneamente, o sólido foi totalmente dissolvido formando uma solução límpida de coloração azul-escura. A agitação foi suspensa e a solução foi filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite<sup>®</sup>, para remoção de impurezas insolúveis. A solução foi separada para a evaporação lenta do solvente. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida à temperatura ambiente. Cristais azuis de **4**, do tipo blocos, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente após um dia. Rendimento dos cristais com base em **1**, em pó: 22,7 mg (33,4%). Ponto de fusão: acima de 250°C. IV (cm<sup>-1</sup>): 689,75, 727,14, 746,92, 1068,79, 1438,80, 3044,73, 3310,97, 3663,48. Análise elementar calculada: C 28,27%, H 3,95%, N 5,50%, Experimental: C 28,22%, H 3,25%, N 5,39%.

# **CAPÍTULO 4**

## ***Resultados e Discussão***

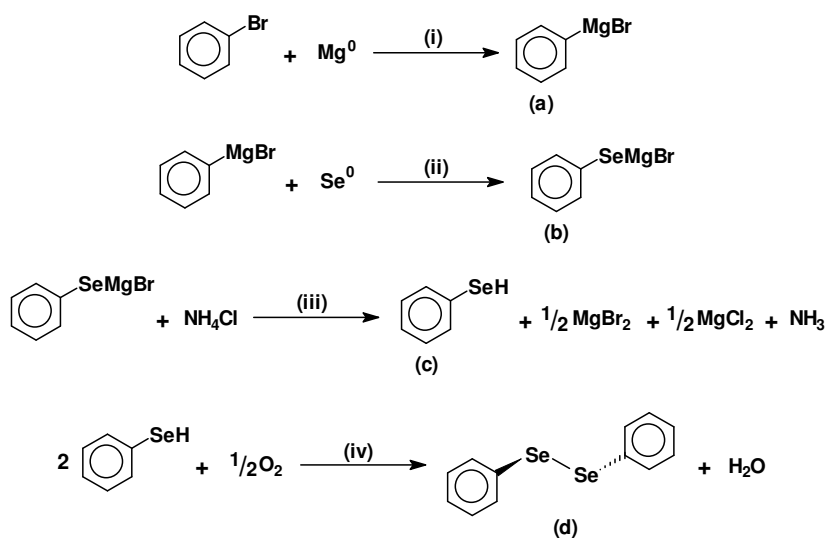
## CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 Metodologias sintéticas

Esta seção descreve brevemente as etapas envolvidas na síntese dos quatro novos compostos seleninatos de Cu(II). Detalhes das estruturas e das técnicas de caracterização dos compostos são descritos nas seções posteriores.

#### 4.1.1 Síntese do difenildisseleneto

A síntese do difenildisseleneto foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura,<sup>44</sup> sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas. Essa síntese e suas etapas estão resumidas no Esquema 4.1.



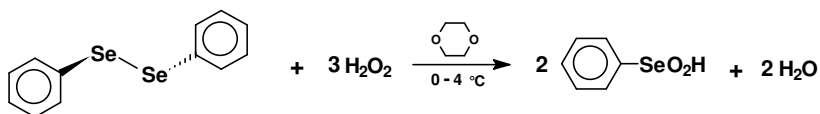
Esquema 4.1 Rota de síntese para o difenildisseleneto. (a) brometo de fenilmagnésio, (b) brometo de fenilselenetomagnésio, (c) fenilselenol, (d) difenildisseleneto; (i) éter etílico e iodo elementar, (ii) refluxo por 1 h em atmosfera de argônio, (iii) água, 0 - 4 °C, (iv) água, sistema aberto por 24 h.

A rota sintética iniciou-se com a síntese do reagente de Grignard (a), que de maneira geral são formados reagindo um haleto de alquila ou de arila com magnésio metálico. Devido à camada de óxido na superfície do magnésio metálico, foi necessário um prévio tratamento com solução de HCl, além da adição de pequena quanti-

dade catalítica de iodo elementar na reação de Grignard. O brometo de fenila foi adicionado lentamente ao sistema contendo magnésio, iodo e éter etílico, então a reação foi conduzida sob constante agitação magnética, refluxo e atmosfera inerte para evitar a hidrólise do brometo de fenilmagnésio formado. Após a verificação do consumo total de magnésio metálico, foi feita, de maneira lenta e sob agitação, a adição de selênio elementar para a formação do brometo de fenilselenetomagnésio (b). Essa etapa da reação foi conduzida por 1 h, a fim de se consumir todo o selênio adicionado. Então o sistema foi aberto para a acidificação da solução, etapa que formou o selenol (c). A adição de água e abertura do sistema provocou a oxidação do selenol a disseleneto (d), através de agitação da mistura por 24 horas. Ao final das etapas descritas, o disseleneto, muito solúvel em éter etílico, foi extraído da mistura com esse solvente. Quando o produto foi separado, o mesmo foi recristalizado em etanol e depois submetido à filtração a vácuo. A confirmação da formação do produto, de cor amarela, foi feita por ponto de fusão. PF: 63-65 °C.

#### 4.1.2 Síntese do ácido fenilselenínico

A síntese do pré-ligante ácido fenilselenínico foi realizada de acordo com metodologia sugerida pela literatura,<sup>39</sup> que consistiu na adição de peróxido de hidrogênio gota a gota, em sistema aberto e sob agitação, a uma solução de difenildisseleneto em dioxano, como mostra o Esquema 4.2. A reação, que é exotérmica, foi conduzida com resfriamento do sistema, na faixa de 0-4 °C, para que não ocorresse oxidação adicional e formação do ácido fenilselenônico. Após o término da adição do peróxido de hidrogênio, a reação foi mantida sob agitação por 1 h, para que ocorresse a completa oxidação. O produto, um sólido branco, foi submetido à filtração sob pressão reduzida, em um funil com placa porosa sinterizada, e então seco em desidsecador. A comprovação da formação do produto foi feita por técnicas de ponto de fusão e espectroscopia de infravermelho. PF: 106-108 °C. IV, em  $\text{cm}^{-1}$ : 739,44 ( $\nu_{\text{Se=O}}$ ), 747,58 ( $\nu_{\text{Se-OH}}$ ), 687,90 ( $\nu_{\text{Se-C}}$ ), 3415,09 ( $\nu_{\text{sO-H}}$ ).



Esquema 4.2 Reação de oxidação do disseleneto de difenila para a obtenção do difenildisseleneto.

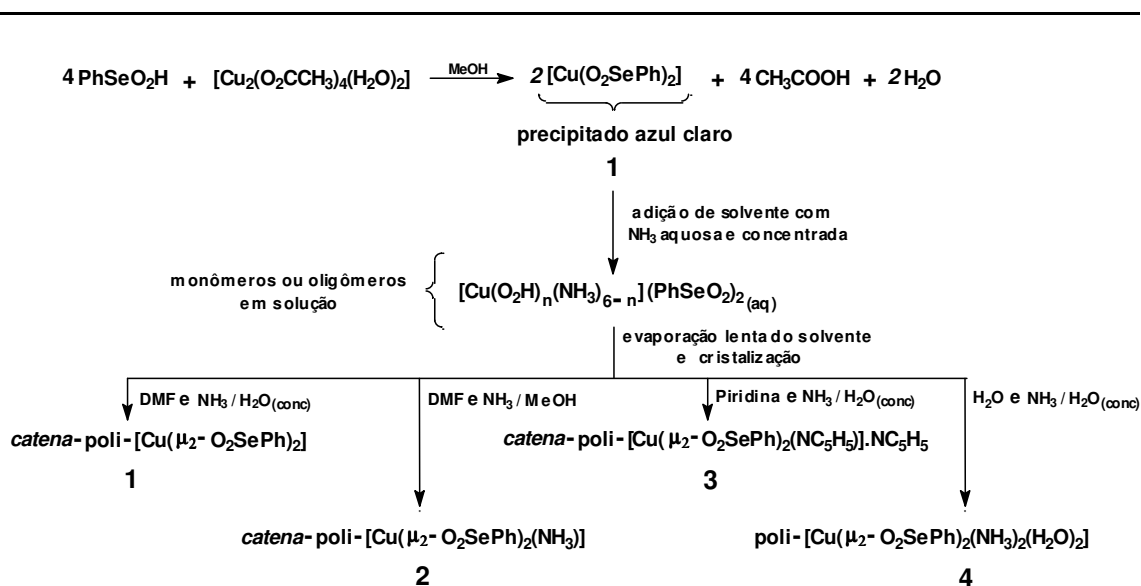
#### 4.1.3 Síntese dos compostos fenilseleninatos de Cu(II)

Quatro novos compostos de coordenação de fenilseleninato de Cu(II) foram sintetizados, *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], **1**, *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], **2**, *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **3** e [Cu(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], **4**. Inicialmente partiu-se da reação entre uma solução de acetato de Cu(II) monohidratado em metanol e uma solução de ácido fenilselenínico no mesmo solvente. A mistura dessas soluções, instantaneamente formou um precipitado de coloração azul-claro de **1**, que depois de filtrado sob pressão reduzida, em um funil com placa porosa sinterizada, foi seco a vácuo. O precipitado azul-claro de **1**, é um sólido com estrutura polimérica, característica essa verificada pela insolubilidade do mesmo em água e vários solventes orgânicos. A espectroscopia de infravermelho mostra bandas importantes na caracterização do composto, como as do grupamento seleninato (cm<sup>-1</sup>): 746,77 e 726,30 ( $\nu$ Se–O), 690,75 ( $\nu$ Se–C),<sup>50-52</sup> e as bandas referentes ao grupamento fenila (cm<sup>-1</sup>): 1070,79 ( $\delta$ C(Ph)–H), 1439,26 ( $\nu$ C=C) e 3047,48 ( $\nu$ C(Ph)–H<sub>in</sub>).<sup>48,49</sup>

A partir do composto **1**, na forma de pó, é que foi possível a obtenção dos compostos **2**, **3** e **4**. Inicialmente a mistura de **1** com solventes coordenantes não favoreceu a sua dissolução, mesmo em diferentes temperaturas. Foi obtido êxito com a preparação de pares de solventes, onde um deles, em quantidade muito pequena, era o hidróxido de amônio concentrado comercial (NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>(conc)</sub>), ou amônia gasosa dissolvida em metanol. Após a dissolução de **1**, com o par de solventes apropriado em cada caso, a solução resultante foi levada a dessecador para evaporação lenta do solvente e formação de cristais. Os pares de solventes usados foram: DMF e NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>(conc)</sub>, para a obtenção de cristais de **1**, metanol e NH<sub>3</sub>, para **2**, piridina e NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>(conc)</sub>, para **3**, água e NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>(conc)</sub>, para **4**. Em todos os casos, a amônia agiu como uma base de Lewis promovendo a quebra da cadeia polimérica de **1** em solução, formando monômeros ou oligômeros.<sup>53</sup> A saída lenta da amônia favore-

ceu a reestruturação do polímero, incorporando as moléculas de solvente na esfera de coordenação do metal e, finalizando com a cristalização do mesmo. O esquema 4.3 resume a metodologia sintética e de cristalização dos novos compostos de coordenação de fenilseleninato de Cu(II).

O processo de obtenção e cristalização, dos quatro novos compostos de coordenação de seleninatos de Cu(II), foi conduzido nas mesmas condições, em dessecadores fechados e mantidos a temperatura ambiente. A formação de cristais, aptos para difração de raios-X em monocristal, foi rápida, entre 24 e 48 h. A Figura 4.1 mostra as estruturas dos compostos obtidos.



Esquema 4.3 Reações a partir de acetato metálico de Cu(II) para obtenção de estruturas cristalinas de fenilseleninato de Cu(II).



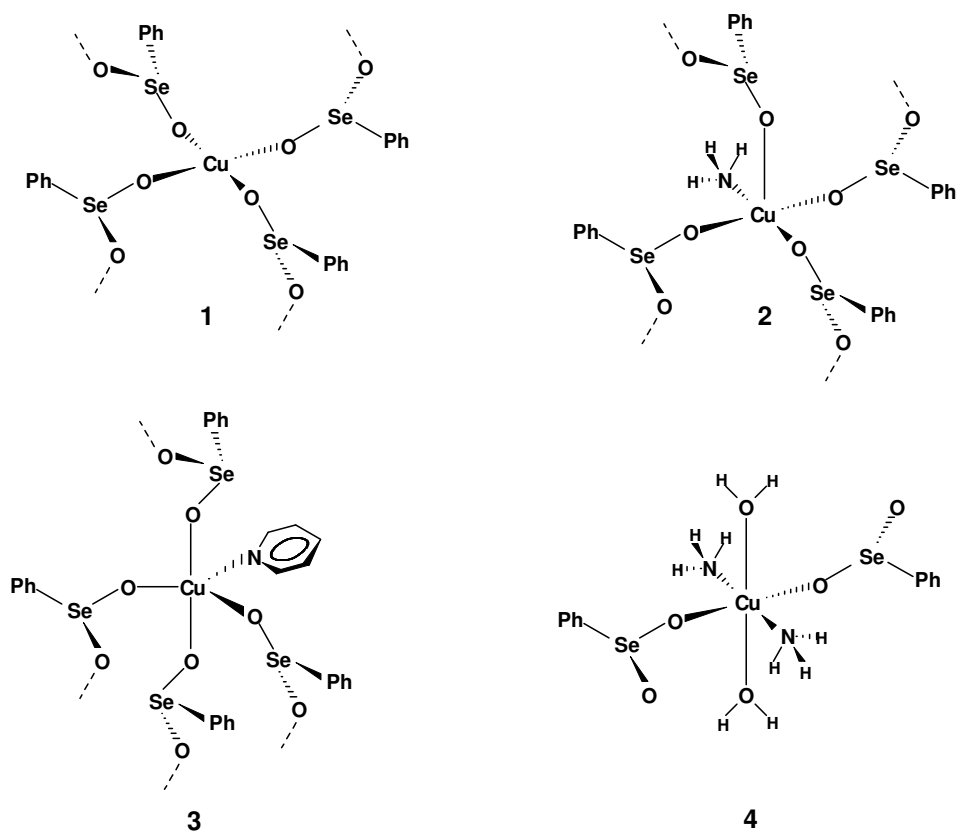


Figura 4.1 Compostos de coordenação do tipo fenilseleninato de Cu(II), obtidos neste trabalho, no qual Ph = fenila. **1** = *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], **2** = *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], **3** = *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **4** = [Cu(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

#### 4.2 Discussão do composto polimérico 1 – *Catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]

O composto **1**, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>CuO<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>, *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], é polimérico bi-dimensional em camadas com topologia de rede (4,4). É formado exclusivamente pelo ligante fenilseleninato e centro metálico de Cu(II) com geometria de coordenação quadrática plana. Sua síntese foi a partir da reação entre o ácido fenilselenínico e acetato de Cu(II) monoidratado, ambos dissolvidos em metanol. O precipitado obtido, após filtrado e seco, foi dissolvido em uma mistura de DMF e pequena quantidade de amônia aquosa e concentrada, seguida de evaporação lenta do solvente em dessecador, para obtenção de cristais. O espectro de infravermelho para os cristais evidencia as mesmas bandas já verificadas para a amostra na forma de pó, para o grupamento seleninato (cm<sup>-1</sup>): 745,86 e 725,25 (νSe–O), 690,48 (νSe–C),<sup>50-52</sup> e as

bandas referentes ao grupamento fenila ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1061,83 ( $\delta\text{C}(\text{Ph})\text{--H}$ ), 1438,84 ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ) e 3046,48 ( $\nu\text{C}(\text{Ph})\text{--H}_{\text{in}}$ ).<sup>48,49</sup>

A estrutura cristalina de **1** foi determinada no grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$  ( $n^\circ$  14 – International Tables of Crystallography).<sup>54</sup> Sua unidade assimétrica, mostrada na Figura 4.2, correspondente à metade da fórmula mínima,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CuO}_4\text{Se}_2$ , compreendido pela metade de um átomo de cobre e um ligante fenilseleninato. Isso ocorre porque o cobre encontra-se localizado sobre um centro de inversão.

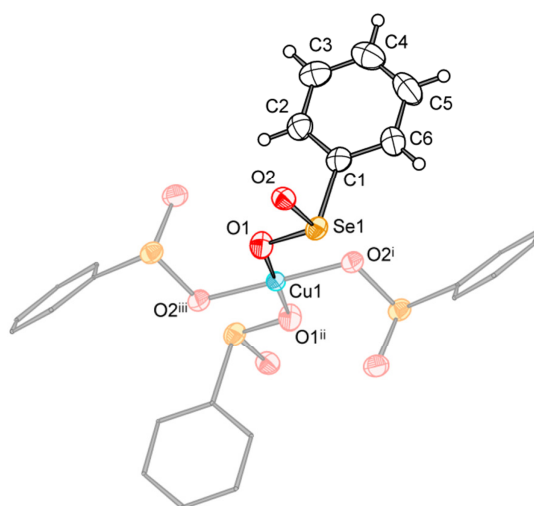


Figura 4.2 Projeção da unidade assimétrica do composto **1**, em cor destacada. Operadores de simetria: <sup>i</sup>:  $x, 1/2-y, -1/2+z$ ; <sup>ii</sup>:  $-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>iii</sup>:  $-x, 1/2+y, 3/2-z$ .

Em **1**, a geometria de coordenação do centro metálico de Cu(II) é um quadrado. Os ângulos entre as ligações Cu–O são valores muito próximos ao ângulo ideal para uma geometria quadrática plana, que é de  $90^\circ$ . Para o polímero **1**, esses ângulos são de  $89,12(13)^\circ$  e  $90,88(13)^\circ$ , sendo que a soma de todos os ângulos, formados pelas ligações Cu–O adjacentes, é igual a  $360(18)^\circ$ , conforme a Tabela 4.1. As distâncias de ligação Cu–O têm valores muito próximos,  $1,923(3)$  e  $1,924(3)$  Å, valores estes pouco abaixo da média das distâncias buscadas no estudo anterior no C.S.D.<sup>42</sup> (capítulo 2, seção 2.2, pág. 33), para compostos de cobre com geometria de coordenação similar, que é  $1,927(29)$  Å. Em relação ao ligante, a análise das distâncias das ligações efetuadas entre o selênio Se1 com os oxigênios O1 e O2, mostram valores de comprimento muito próximos, sendo considerados estatisticamente

iguais, evidenciando assim a deslocalização de carga nessas duas ligações do ligante fenilseleninato, em **1**.

Tabela 4.1 Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o polímero de coordenação **1**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo entre Ligações (°)	
Cu1–O1	1,923(3)	O1–Cu1–O2 <sup>i</sup>	89,12(13)
Cu1–O2	1,924(3)	O1–Cu1–O2 <sup>iii</sup>	90,88(13)
Se1–O1	1,700(3)	O1–Cu1–O1 <sup>ii</sup>	180,0
Se1–O2	1,710(3)	O2 <sup>i</sup> –Cu1–O2 <sup>iii</sup>	180,0
		O1–Se1–O2	100,08(16)
		O1–Se1–C1	101,27(19)
		O2–Se1–C1	94,61(17)

[Simetria: <sup>i</sup>:  $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$ ; <sup>ii</sup>:  $-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>iii</sup>:  $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$ ]

A cela unitária do composto **1** contém quatro metades da fórmula mínima  $C_{12}H_{10}CuO_4Se_2$ , conforme mostra a Figura 4.3. Essa figura evidencia dez átomos de cobre, sendo oito localizados nos vértices, cada um ocupando  $\frac{1}{8}$  de seu volume na cela, e outros dois átomos de cobre localizados em faces laterais opostas, cada um ocupando  $\frac{1}{2}$  de seu volume na cela, totalizando 2 átomos de cobre inteiros em uma cela unitária. A reprodução sistemática do conteúdo da cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na cela monoclinica do grupo  $P2_1/c$ , que são os eixos de rotação-translação  $2_1$  e os centros de inversão. Paralelo ao eixo *b*, existe um eixo de rotação-translação  $2_1$ , *glide* *c*, passando pelo ponto  $(0,0,\frac{1}{4})$ , característico do grupo espacial  $P2_1/c$ , onde um átomo de cobre na posição  $(0,0,0)$  pode sofrer rotação até o centro da aresta da cela *e*, seguida de uma translação em meia unidade na direção do eixo *c*, chega à posição do centro da face do plano *bc*, ponto  $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ , conforme a Figura 4.3. A projeção da cela unitária na direção cristalográfica  $[010]$ , conforme a Figura 4.4, evidencia a existência dos centros de inversão existentes nos vértices da face correspondente ao plano *ac*, no centro das arestas e no centro da face. Ainda evidencia-se a presença de eixos de rotação-translação  $2_1$ .

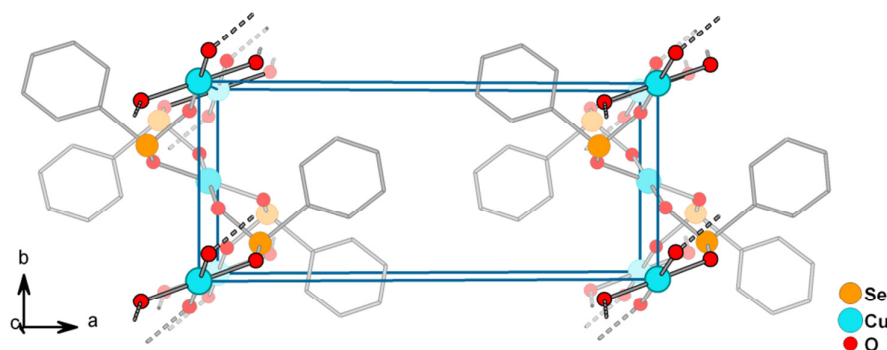


Figura 4.3 Projeção em perspectiva da cela unitária do composto **1**. Os centros metálicos de cobre(II) ocupam os vértices da cela e dois centros de face paralelos, correspondentes ao plano  $bc$ . A parte apolar, representada pelas fenilas, orienta-se para o interior da cela.

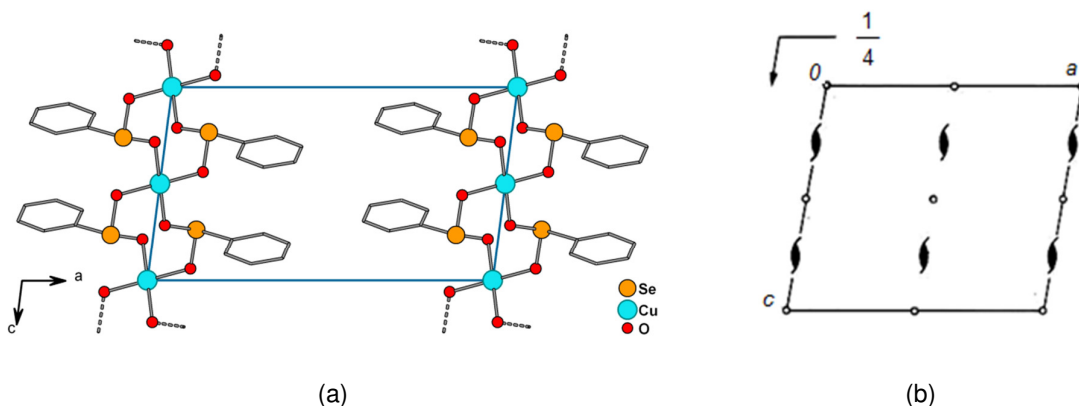


Figura 4.4 (a) Projeção da estrutura polimérica do composto **1** na direção do eixo  $b$  e (b) esquema com os operadores de simetria para o grupo espacial  $P2_1/c$ , também na direção do eixo  $b$ .

O polímero de coordenação referente ao composto **1** estende-se em uma rede bidimensional paralela ao plano cristalográfico  $bc$ , com seu conteúdo de cela reproduzido através dos operadores de simetria característicos do grupo espacial, anteriormente abordados. Os ligantes seleninato realizam pontes entre os centros metálicos de Cu(II) formando anéis de 16 membros que apresentam um centro de inversão no centro dos mesmos, como mostrado na Figura 4.5(a). Nessa rede, os quadrados planos formados pela geometria de coordenação do Cu(II) estão mostrados na Figura 4.5(b). Para o composto **1**, as redes poliméricas anteriormente abordadas, organizam-se sob a forma de camadas com os grupamentos fenila orientados para o espaço interplanar, com distância de 14,056(7) Å, conforme mostra a Figura 4.6, que também evidencia a topologia (4,4) da rede bidimensional. Os átomos

de cobre, constituindo os nós dessa topologia, formam quadrados que são unidos através das pontes do ligante fenilseleninato, e cada átomo de cobre é compartilhado por quatro quadrados adjacentes (Figura 4.7 (a)). A distância entre os átomos de cobre é de 5,033(4) Å em ambas as direções de extensão do polímero, e os quadrados formados são coplanares (Figura 4.7 (b)).

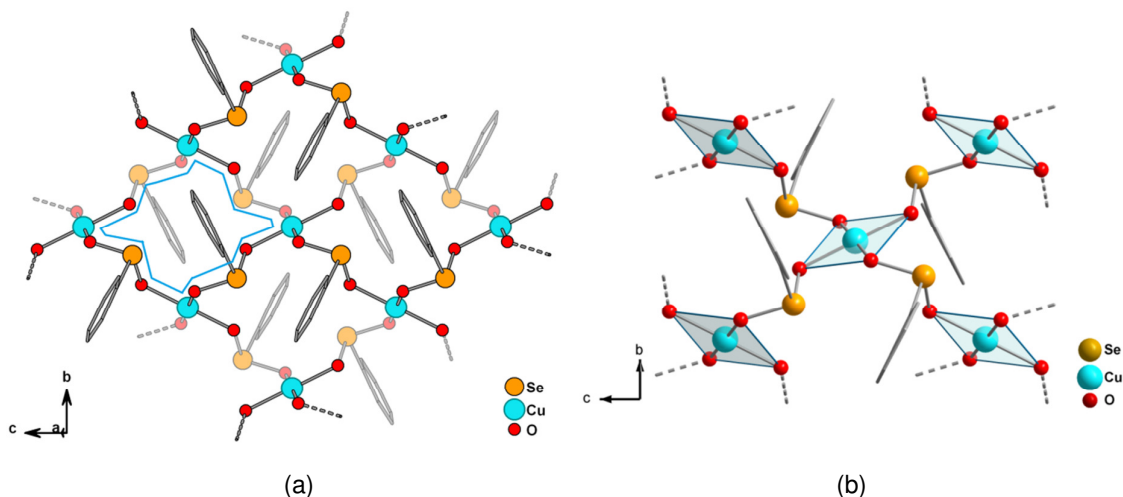


Figura 4.5 (a) *Projeção da rede polimérica de 1 visto na direção [100]. Um dos anéis de 16 membros está destacado em linha azul. Em (b) evidencia-se a geometria de coordenação, quadrática planar.*

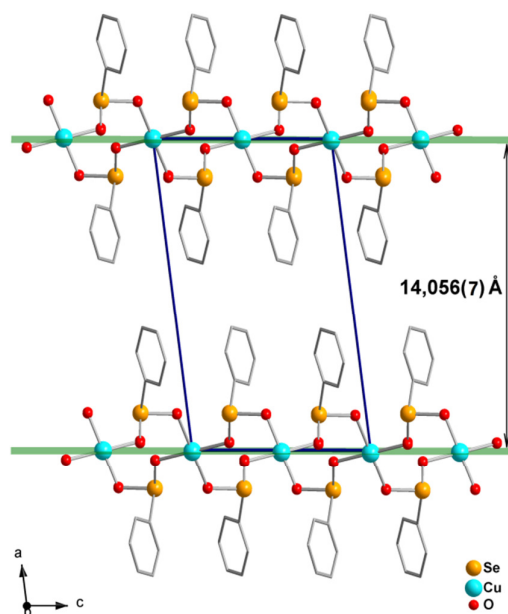


Figura 4.6 *Projeção da distância interplanar para o composto 1. As fenilas encontram-se orientadas para o interior das camadas. Os hidrogênios estão omitidos para maior clareza.*

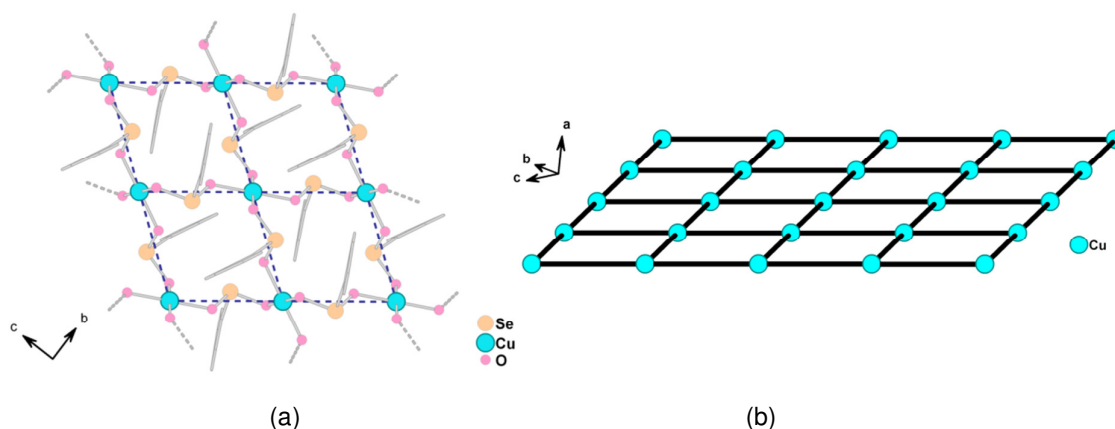


Figura 4.7 (a) Projeção de parte da rede polimérica do composto **1** visto na direção [100], onde os átomos de cobre, dos quadrados, são unidos por pontes do ligante seleninato. (b) Projeção da topologia (4,4) para o polímero, evidenciando que os quadrados formados são coplanares.

#### 4.3 Discussão do composto polimérico **2** – *Catena-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)]*

O composto **2**, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>CuNO<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>, *catena-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)]*, é polimérico unidimensional formado por centros metálicos de Cu(II) pentacoordenados a ligantes fenilseleninato e amônia. A presença do ligante NH<sub>3</sub> favorece o estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias unidimensionais, formando assim camadas bidimensionais com caráter supramolecular. Sua obtenção experimental foi realizada através da cristalização do composto **1** na forma de pó, após ser dissolvido em uma mistura de DMF e pequena quantidade de amônia concentrada em metanol (12% m/m), sendo seguida de evaporação lenta do solvente em dessecador. O espectro de infravermelho para os cristais de **2** evidenciam as principais bandas para o grupamento seleninato (cm<sup>-1</sup>): 744,26 ( $\nu$ Se–O), 688,50 ( $\nu$ Se–C);<sup>50-52</sup> bandas referentes ao grupamento fenila (cm<sup>-1</sup>): 1061,27 ( $\delta$ C(Ph)–H), 1439,12 ( $\nu$ C=C) e 3055,42 ( $\nu$ C(Ph)–H<sub>in</sub>),<sup>46,47</sup> e banda referente à amônia: 3371,79 ( $\nu$ <sub>s</sub>N–H).<sup>48,49</sup>

Através da técnica de difração de raios-X em monocristal, a estrutura cristalina desse polímero **2** foi determinada no grupo espacial triclinico *P*1 (nº 2 – International Tables of Crystallography).<sup>54</sup> A unidade assimétrica, nesse caso, corresponde a fórmula mínima, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>CuNO<sub>4</sub>Se<sub>2</sub>, formada por um átomo de cobre, dois ligantes fenilseleninato e um ligante NH<sub>3</sub> (Figura 4.8(a)).

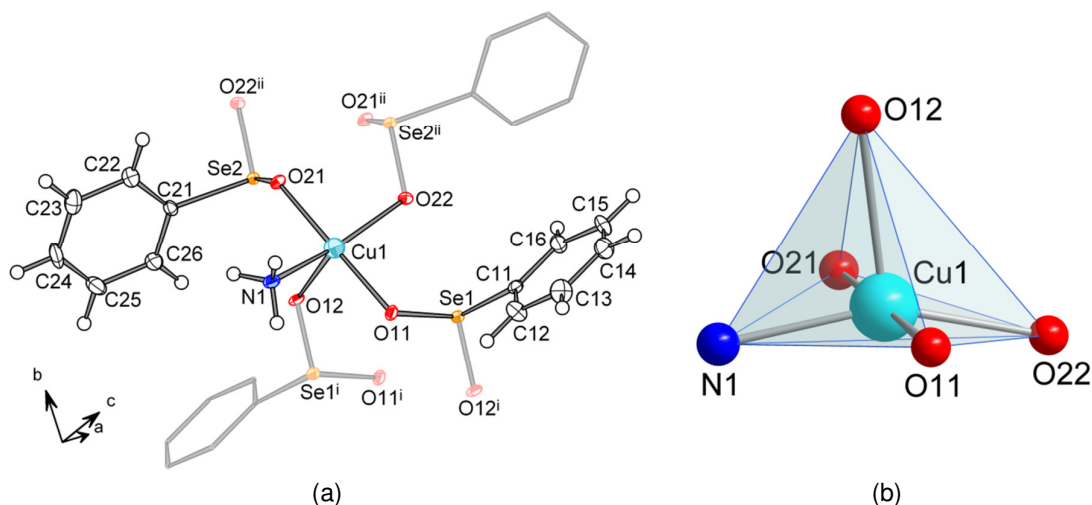


Figura 4.8 (a) *Projeção da unidade assimétrica do composto 2.* (b) *Projeção do poliedro piramidal quadrado distorcido formado pela coordenação do centro metálico de Cu(II) a quatro átomos de oxigênio e um átomo de nitrogênio, na composição do composto 2.* Operadores de simetria:<sup>i</sup>: 1-x, -y, -z; <sup>ii</sup>: 1-x, 1-y, -z.

A análise dos ângulos formados na esfera de coordenação do átomo de Cu1 pentacoordenado a quatro oxigênios e um nitrogênio, mostra um poliedro piramidal quadrático distorcido, como revela o parâmetro de trigonalidade,  $\tau = 0,347$  ( $178,70(6)^\circ$  para O21–Cu1–O11 e  $157,90(6)^\circ$  para N1–Cu1–O22), sendo que o valor  $\tau = 0$  refere-se à geometria piramidal quadrática ideal e  $\tau = 1$  refere-se à geometria bipiramidal trigonal ideal.<sup>30</sup> Em relação aos comprimentos de ligação, as distâncias Cu–O basais são valores próximos, variando de 1,9553(13) à 1,9954(13) Å, valores pouco acima da média das distâncias buscadas no estudo estatístico a partir de dados do C.S.D.<sup>42</sup> (Tabela 2.4, Capítulo 2), que é 1,951(34) Å. A distância Cu–N basal apresenta 1,9917(5) Å, valor pouco acima da média das distâncias buscadas no C.S.D.<sup>42</sup> para esse caso, que é 1,982(44) Å. A ligação Cu–O apical apresenta um comprimento significativamente maior que as outras distâncias na esfera de coordenação e igual a 2,2761(14), valor pouco abaixo da média das distâncias pesquisadas no C.S.D.<sup>42</sup> para esse caso, que é 2,289(67) Å. Essa variação verificada, entre o valor da distância apical e os valores das distâncias na base do poliedro, pode ser explicada pelo fato de o sistema  $d^9$  para o cobre(II) dispor os ligantes de maneira que se tenha um sistema energeticamente mais estável, como abordado no capítulo

1 desta dissertação. A Tabela 4.2 mostra os principais valores de comprimentos e ângulos entre ligações para o composto **2**.

Os ligantes seleninato coordenam aos centros metálicos em ponte, porém, a análise das distâncias de ligação Se–O e Cu–O mostra que essa coordenação ocorre de duas maneiras diferentes. Em um desses casos, o ligante faz ponte entre centros de Cu(II) e essas ligações são basais no poliedro de coordenação (Figura 4.9). As ligações Cu1–O21 e Cu1–O22, respectivamente 1,9722(13) e 1,9954(13) Å são valores diferentes porém próximos, sendo que isso também reflete nas distâncias desses oxigênios com o selênio, como em Se2–O21 e Se2–O22<sup>ii</sup>, respectivamente 1,7013(12) e 1,7005(13) Å, que são estatisticamente iguais, mantendo o sistema de ressonância para o ligante. O outro caso refere-se ao ligante seleninato que coordena-se a centros metálicos de Cu(II), porém uma ligação é basal em um poliedro e a outra é apical no outro poliedro (Figura 4.9). As ligações apicais, no composto **2**, são mais longas, evidenciando certo caráter iônico. A ligação Cu1–O12, que é apical, tem distância igual a 2,2761(14). Vinculado a isso, as ligações Se1–O11 e Se1–O12<sup>i</sup> no ligante, respectivamente, 1,7162(12) e 1,6702(13), apresentam uma maior diferença nas distâncias. Esses dois casos podem ser entendidos como um efeito de coordenação, pois para cada ligação Cu–O mais curta, mais fortalecida e com maior caráter covalente, existe uma ligação Se–O mais longa, mais enfraquecida e *vice-versa*. Os valores de ligação Se–O estão resumidos na Tabela 4.2.

A cadeia polimérica unidimensional de **2** é paralela ao eixo cristalográfico *b*, conforme mostra a Figura 4.10. As pontes estabelecidas pelos ligantes entre centros de cobre(II) formam anéis de oito membros com centro de inversão, conforme ilustra a Figura 4.10. Translações operadas por uma unidade reproduzem o conteúdo da cadeia na direção [010],  $(x, 1+y, z)$ .



Tabela 4.2 Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o polímero de coordenação **2**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo entre Ligações (°)	
Cu1–N1	1,9917(15)	N1–Cu1–O22	157,90(6)
Cu1–O11	1,9553(13)	N1–Cu1–O11	90,75(6)
Cu1–O12	2,2761(14)	N1–Cu1–O21	89,58(6)
Cu1–O21	1,9722(13)	N1–Cu1–O12	93,13(6)
Cu1–O22	1,9954(13)	O21–Cu1–O12	86,63(5)
Se1–O11	1,7162(12)	O21–Cu1–O22	90,53(5)
Se1–O12 <sup>i</sup>	1,6702(13)	O21–Cu1–O11	178,70(6)
Se2–O21	1,7013(12)	O12–Cu1–O22	108,93(5)
Se2–O22 <sup>ii</sup>	1,7005(13)	O12–Cu1–O11	94,61(5)
		O11–Cu1–O22	88,69(5)
		O12 <sup>i</sup> –Se1–O11	102,43(6)
		O12 <sup>i</sup> –Se1–C11	99,01(7)
		O11–Se1–C11	100,06(7)
		O22 <sup>ii</sup> –Se2–O21	100,80(6)
		O22 <sup>ii</sup> –Se2–C21	98,59(7)
		O21–Se2–C21	97,92(7)

[Simetria: <sup>i</sup>: 1-x, -y, -z; <sup>ii</sup>: 1-x, 1-y, -z.]

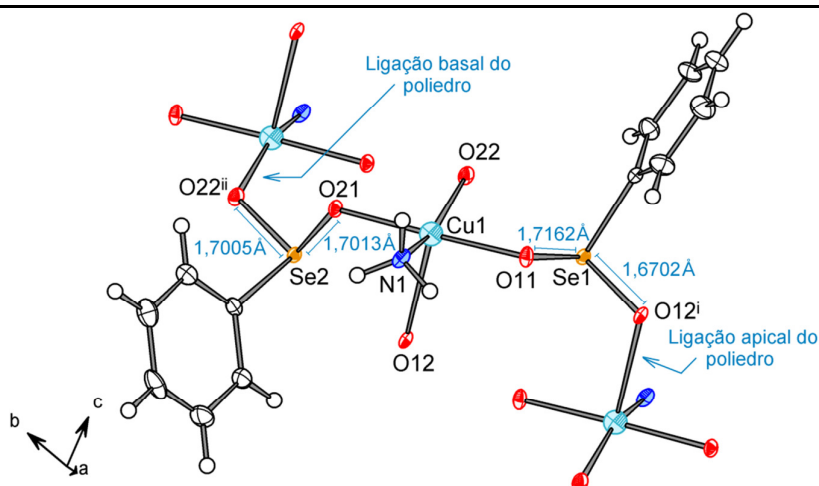


Figura 4.9 Representação de parte do composto polimérico **2** onde são evidenciadas as diferenças entre as distâncias de ligação Se–O. As ligações Se–O são mais curtas quando o oxigênio está coordenado a um átomo de cobre, referindo-se à ligação mais longa e apical do ambiente de coordenação piramidal quadrado do centro metálico. Operadores de simetria: <sup>i</sup>: 1-x, -y, -z; <sup>ii</sup>: 1-x, 1-y, -z.

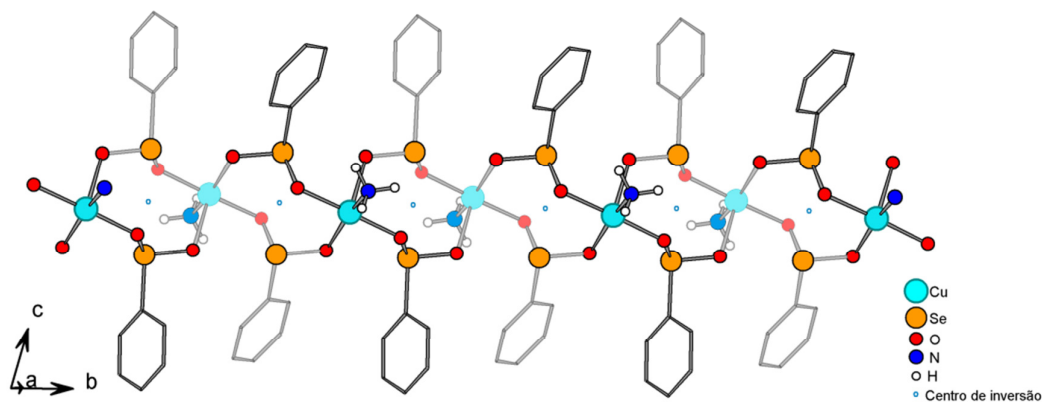


Figura 4.10 Projeção da cadeia unidimensional para o polímero **2**. São evidenciados os anéis de oito membros com centros de inversão.

Ligações de hidrogênio, na direção [100] são estabelecidas entre as cadeias unidimensionais, formando assim lamelas paralelas ao plano cristalográfico *ab*. Essa rede bidimensional apresenta caráter supramolecular, porque diferentemente do composto **1** que era bidimensional formado exclusivamente por ligações covalentes, o composto **2** é unido por ligações covalentes, paralelas à direção cristalográfica [010], e ligações de hidrogênio entre ligantes NH<sub>3</sub> de uma cadeia com oxigênios de ligantes fenilseleninato da cadeia adjacente, na direção [100] (Figura 4.11(a)). Os ligantes NH<sub>3</sub> apresentam dois de seus hidrogênios com ligações de hidrogênio, um

deles com interação bifurcada, como em  $O21^{iii}\cdots H1C\cdots O22^{iv}$ , e o outro hidrogênio com uma interação, como em  $H1A\cdots O11^v$  (Figura 4.11(b)). A Tabela 4.3 mostra os parâmetros das ligações de hidrogênio. Uma análise simples, baseada nas distâncias dessas interações, permite concluir que estas são fracas, de natureza eletrostática.<sup>11</sup>

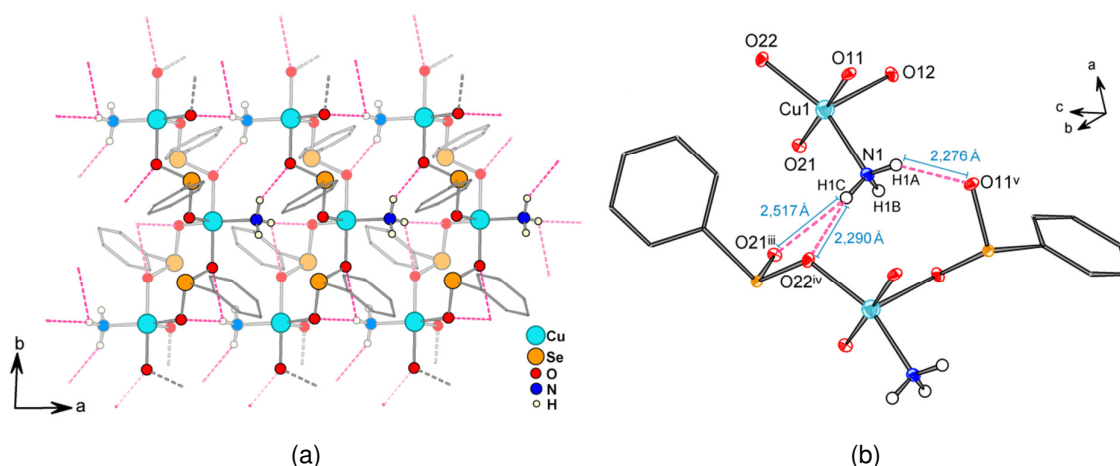


Figura 4.11 (a) *Projeção da rede bidimensional do polímero 2 paralelo ao plano cristalográfico ab, evidenciando as ligações de hidrogênio, em linha tracejada.* (b) *Tipos de ligação de hidrogênio estabelecidas pelo  $NH_3$  com oxigênios dos ligantes fenilseleninato de uma cadeia adjacente.* Simetria:  $^{iii}$ :  $-x, -y+1, -z$ ;  $^{iv}$ :  $x-1, y, z$ ;  $^{v}$ :  $-x, -y, -z$ .

Tabela 4.3 Principais comprimentos [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio para o polímero de coordenação **2**.

D-H $\cdots$ A	d(D-H)	d(H $\cdots$ A)	d(D $\cdots$ A)	$\angle$ (DHA)
N(1)-H(1C) $\cdots$ O(21) <sup>iii</sup>	0,91	2,51	3,109(2)	124,1
N(1)-H(1C) $\cdots$ O(22) <sup>iv</sup>	0,91	2,29	3,189(2)	168,1
N(1)-H(1A) $\cdots$ O(11) <sup>v</sup>	0,91	2,28	3,113(2)	152,9

[Simetria:  $^{iii}$ :  $-x, -y+1, -z$ ;  $^{iv}$ :  $x-1, y, z$ ;  $^{v}$ :  $-x, -y, -z$ ]

A Figura 4.12 mostra a distância entre as lamelas para **2**, que é de 14,8540(12) Å, valor estatisticamente igual a 14,8524(12) Å, correspondente ao eixo *c* da cela. Duas fórmulas mínimas  $C_{12}H_{13}CuNO_4Se_2$  constituem o conteúdo da cela unitária que apresenta  $\bar{1}$  como único operador de simetria na cela, conforme Figura 4.12(b). Considerando o composto **2** como um polímero bidimensional, a rede possui uma topologia (4,4) com nós constituídos pelos centros de Cu(II), conforme a Figura

4.13(a). Os quadriláteros formados apresentam lados opostos iguais e paralelos, formando assim uma rede de paralelogramos não coplanares (Figura 4.13(b)), diferente do caso da topologia (4,4) do composto **1**. A não coplanaridade do composto **2** pode ser atribuído ao fato de este ter número de coordenação 5, ou seja, as unidades  $\text{CuO}_4\text{N}$  formam poliedros, diferente das unidades  $\text{CuO}_4$  quadráticas no composto **1**.

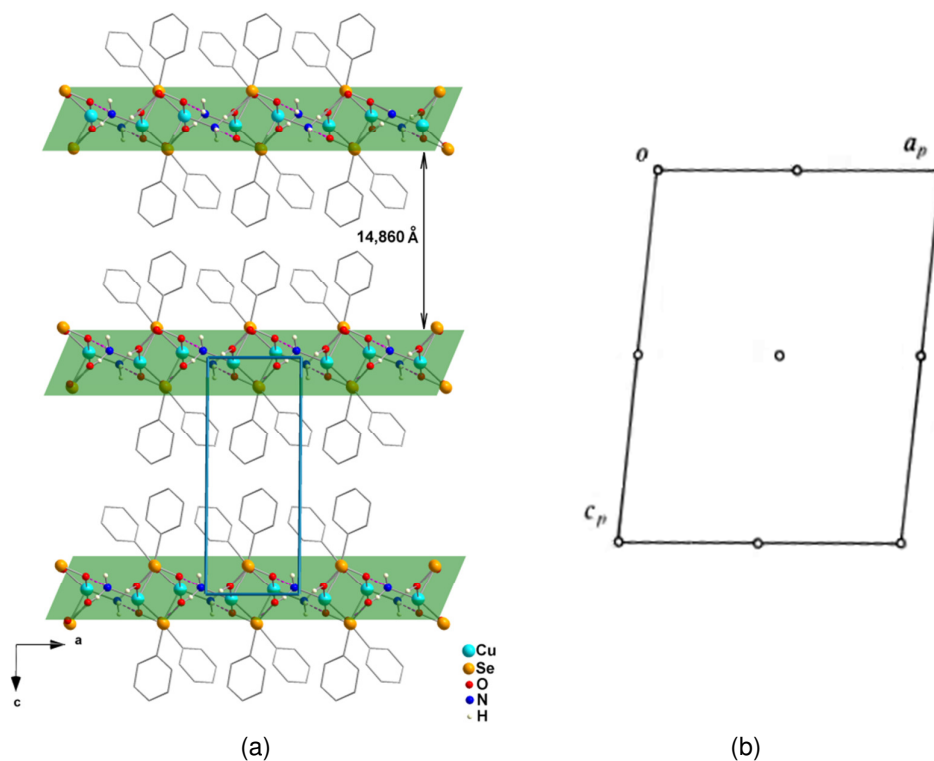


Figura 4.12 (a) *Projeção da cela unitária para o composto 2 entre duas lâminas contendo as cadeias unidimensionais.* (b) *Projeção dos operadores de simetria para o grupo espacial  $P1$ .*

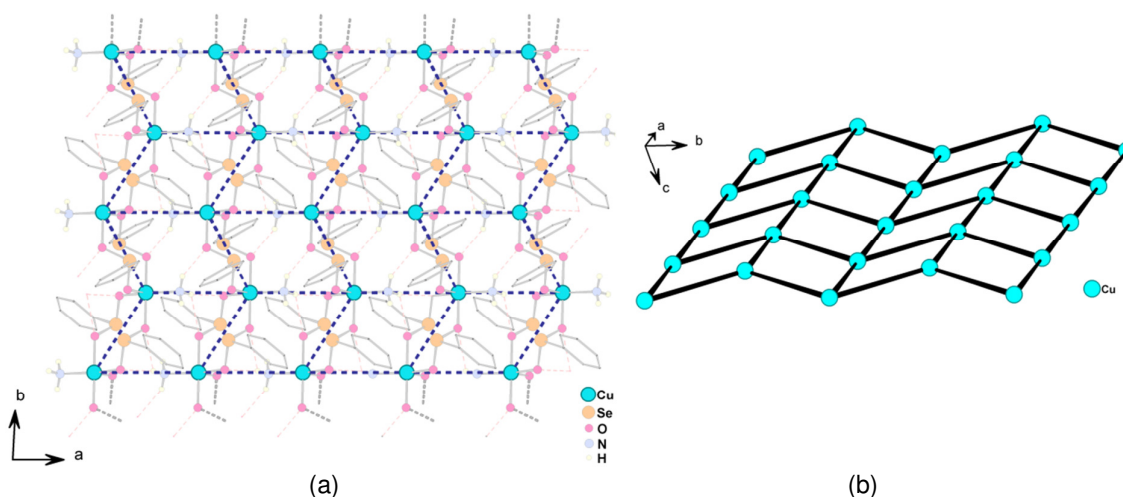


Figura 4.13 (a) *Projeção da rede bidimensional do polímero 2 evidenciando a conexão dos centros metálicos na rede com topologia (4,4).* (b) *Projeção da topologia (4,4) para o polímero, evidenciando que os paralelogramos formados não são coplanares.*

#### 4.4 Discussão do composto polimérico 3 – *Catena-poli-[Cu(μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>*

O composto **3**,  $C_{12}H_{20}CuN_2O_4Se_2$ , *catena-poli-[Cu(μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>*, é polimérico unidimensional formado por centros metálicos de Cu(II) pentacoordenados a ligantes fenilseleninato e piridina. A sua obtenção experimental foi realizada através da cristalização do composto **1** na forma de pó, após ser dissolvido em uma mistura de piridina e pequena quantidade de amônia aquosa concentrada (28% m/m), seguida de evaporação lenta do solvente em dessecador. O espectro de infravermelho para os cristais de **2** evidenciam as principais bandas para o grupamento seleninato ( $cm^{-1}$ ): 746,18 e 725,66 ( $\nu_{Se-O}$ ), 690,05 ( $\nu_{Se-C}$ ),<sup>50-52</sup> bandas referentes ao grupamento fenila ( $cm^{-1}$ ): 1070,13 ( $\delta_{C(Ph)-H}$ ), 1438,64 ( $\nu_{C=C}$ ) e 3075,00 ( $\nu_{C(Ph)-H_{in}}$ ); e banda referente à piridina: 1655,01 ( $\delta_{C-N}$ ).<sup>48,49</sup>

Por difração de raios-X em monocristal, o composto polimérico **3** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial monoclinico não-centrossimétrico *Pc* (nº 7 – International Tables of Crystallography).<sup>54</sup> O parâmetro Flack vale 0,250(6). A unidade assimétrica de **3** tem duas vezes o conteúdo da fórmula mínima,  $C_{12}H_{20}CuN_2O_4Se_2$ , o que corresponde a dois átomos de cobre, quatro ligantes fenilseleninato, dois ligantes piridina e duas moléculas de piridina como solvato, confor-

me ilustra a Figura 4.14 (a) e (b). A geometria de coordenação é bipiramidal trigonal distorcida ao fazer-se a análise dos ângulos formados pelas ligações dos átomos de oxigênio e nitrogênio ao centro metálico pentacoordenado. Para o poliedro com o Cu1, os ângulos variam de 103,53(9) à 132,70(9)° entre as ligações equatoriais, onde o ângulo ideal é 120°; de 88,19(9) à 92,57(8)° entre as ligações axiais-equatoriais, onde o ângulo ideal é de 90°; e o valor de 178,28(7)° entre as ligações axiais, onde o ângulo ideal é de 180°. Para o poliedro envolvendo o Cu2, as mesmas variações são de 99,26(8) à 131,46(8)° entre ligações equatoriais, de 87,44(8) à 94,42(8)° entre ligações axiais-equatoriais e 175,79(8)° entre ligações axiais. Os valores do parâmetro de trigonalidade ( $\tau$ ) para os poliedros envolvendo o Cu1 e Cu2, são respectivamente,  $\tau = 0,760$  (178,28(7)° para O22<sup>ii</sup>– Cu1–O12<sup>i</sup> e 132,70(9)° para O11– Cu1–N51) e  $\tau = 0,739$  (175,79(8)° para O32<sup>iii</sup>– Cu2–O42<sup>iv</sup> e 131,46(8)° para O31– Cu2–O41), sendo que o valor  $\tau = 0$  refere-se à geometria piramidal quadrática ideal e  $\tau = 1$  refere-se à geometria bipiramidal trigonal ideal.<sup>30</sup> A Figura 4.15 apresenta uma extração dos dois principais sítios de Cu1 e Cu2 a partir da unidade assimétrica evidenciando as ligações envolvidas no ambiente adjacente desses centros metálicos. A Tabela 4.4 resume os principais valores de ângulos e distâncias de ligação presentes na estrutura do polímero **3**.

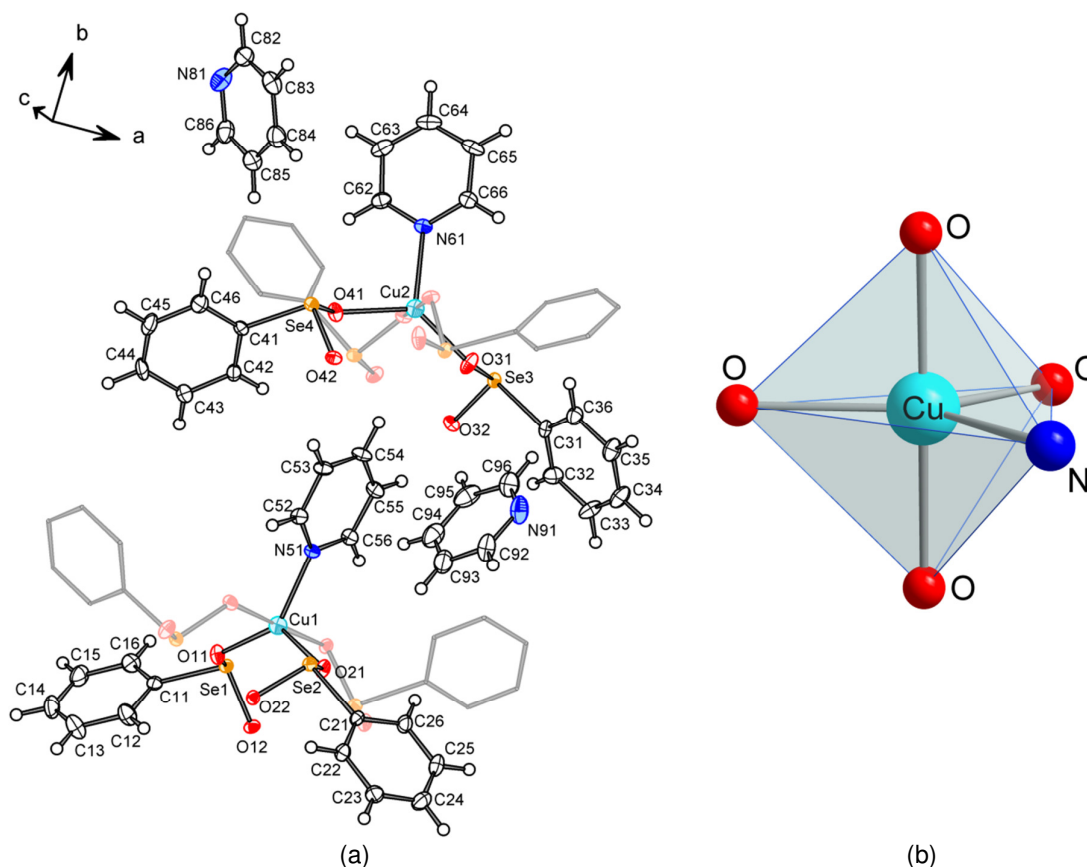


Figura 4.14 (a) *Projeção da unidade assimétrica para o composto polimérico 3.* (b) *Projeção genérica para a geometria de coordenação bipiramidal trigonal do centro metálico de Cu(II) no polímero.*

As distâncias de ligação Cu–O equatoriais apresentam variações entre 1,985(2) e 2,087(2) Å, valores dentro do padrão quando comparadas com as médias das distâncias, buscadas no estudo anterior ao C.S.D.,<sup>42</sup> para ligações Cu–O equatoriais em geometria bipiramidal trigonal de compostos de coordenação de cobre, que é 2,011(104) Å. As ligações Cu–O axiais variam de 1,9408(18) à 1,9541(18), valores também dentro do padrão quando comparadas com as médias das distâncias, buscadas no estudo ao C.S.D.<sup>42</sup> para ligações Cu–O em compostos de coordenação com dois oxigênios axiais coordenados ao cobre com geometria bipiramidal trigonal, que é 1,986(79) Å. As ligações em posição equatorial Cu1–N51 e Cu2–N61 são, respectivamente, 2,115(2) e 2,169(2) Å, valores dentro do padrão quando comparadas com as médias das distâncias, buscadas no estudo ao C.S.D.<sup>42</sup> para compostos de coordenação de cobre com apenas um nitrogênio em posição equatorial e

geometria bipiramidal trigonal, que é 2,107(112) Å. Para o grupamento seleninato, verifica-se que as ligações do Se1 com os átomos O11 e O12, respectivamente 1,6962(19) e 1,7039(19), são estatisticamente iguais, assim como o caso das ligações do Se3 com os átomos O31 e O32, respectivamente 1,7024(19) e 1,7047(19). (Figura 4.15) Essa ponte simétrica evidencia um certo grau de ressonância no grupamento seleninato.

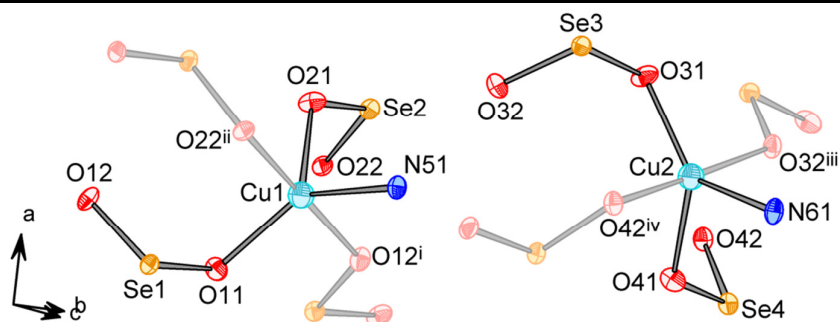


Figura 4.15 Projeção de parte da unidade assimétrica para o composto polimérico **3**.

Tabela 4.4 Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o polímero de coordenação **3**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo entre Ligações (°)	
Cu1–N51	2,115(2)	O11–Cu1–N51	132,70(9)
Cu1–O11	1,994(2)	O11–Cu1–O21	123,76(8)
Cu1–O12 <sup>i</sup>	1,9482(18)	O11–Cu1–O22 <sup>ii</sup>	91,56(8)
Cu1–O21	2,087(2)	O11–Cu1–O12 <sup>i</sup>	89,06(8)
Cu1–O22 <sup>ii</sup>	1,9541(18)	N51–Cu1–O21	103,53(9)
Cu2–N61	2,169(2)	N51–Cu1–O22 <sup>ii</sup>	90,22(9)
Cu2–O31	1,985(2)	N51–Cu1–O12 <sup>i</sup>	88,19(9)
Cu2–O32 <sup>iii</sup>	1,9408(18)	O21–Cu1–O22 <sup>ii</sup>	88,43(8)
Cu2–O41	2,077(2)	O21–Cu1–O12 <sup>i</sup>	92,57(8)
Cu2–O42 <sup>iv</sup>	1,9429(19)	O22 <sup>ii</sup> –Cu1–O12 <sup>i</sup>	178,28(7)
Se1–O11	1,6962(19)	O31–Cu2–N61	129,00(10)



Se1–O12	1,7039(19)	O31–Cu2–O41	131,46(8)
Se2–O21	1,6886(18)	O31–Cu2–O32 <sup>iii</sup>	88,32(8)
Se2–O22	1,7070(19)	O31–Cu2–O42 <sup>iv</sup>	91,26(8)
Se3–O31	1,7024(19)	N61–Cu2–O41	99,51(9)
Se3–O32	1,7047(19)	N61–Cu2–O32 <sup>iii</sup>	89,57(8)
Se4–O41	1,6879(19)	N61–Cu2–O42 <sup>iv</sup>	87,44(8)
Se4–O42	1,708(2)	O41–Cu2–O32 <sup>iii</sup>	94,42(8)
		O41–Cu2–O42 <sup>iv</sup>	88,99(8)
		O32 <sup>iii</sup> –Cu2–O42 <sup>iv</sup>	175,79(8)

[Simetria: <sup>i</sup>: x, -y, 1/2+z; <sup>ii</sup>: x, -y, -1/2+z; <sup>iii</sup>: x, 1-y, 1/2+z; <sup>iv</sup>: x, 1-y, -1/2+z]

O composto polimérico **3** desenvolve-se a partir da reprodução sistemática da unidade assimétrica feita pelo operador de simetria característico do grupo espacial *Pc*, espelhamento-translação. Desse modo, são geradas cadeias unidimensionais paralelas à direção cristalográfica [001], conforme ilustra a Figura 4.16. Nessa figura também se verifica a formação de anéis de oito membros e ao longo das cadeias, os centros metálicos são conectados por pontes duplas do ligante fenilseleninato, formando anéis de oito membros, semelhantes aos do polímero de coordenação **2**. Apesar da semelhança estrutural das unidades pentacoordenadas de Cu(II) dos polímeros **2** e **3**, uma explicação para a unidimensionalidade do polímero **3** é que, além das pontes duplas dos ligantes fenilseleninato em ambos os compostos poliméricos, a amônia no composto **2** estabelece ligações de hidrogênio com os oxigênios de cadeias vizinhas, o que é ausente no polímero **3**, com a piridina.

Três planos especulares encontram-se paralelos ao plano cristalográfico *ac*, interceptando o eixo *b* nos pontos (0,0,0), (0,1/2,0) e (0,1,0), conforme a Figura 4.17.

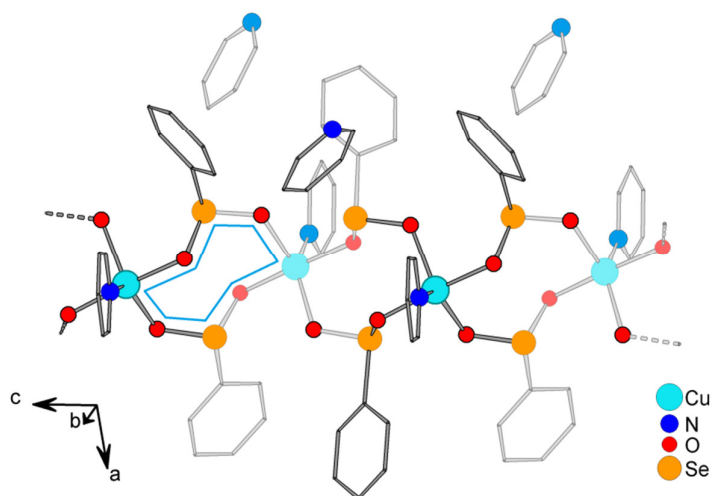


Figura 4.16 Projeção de parte da cadeia unidimensional para o composto polimérico **3**.

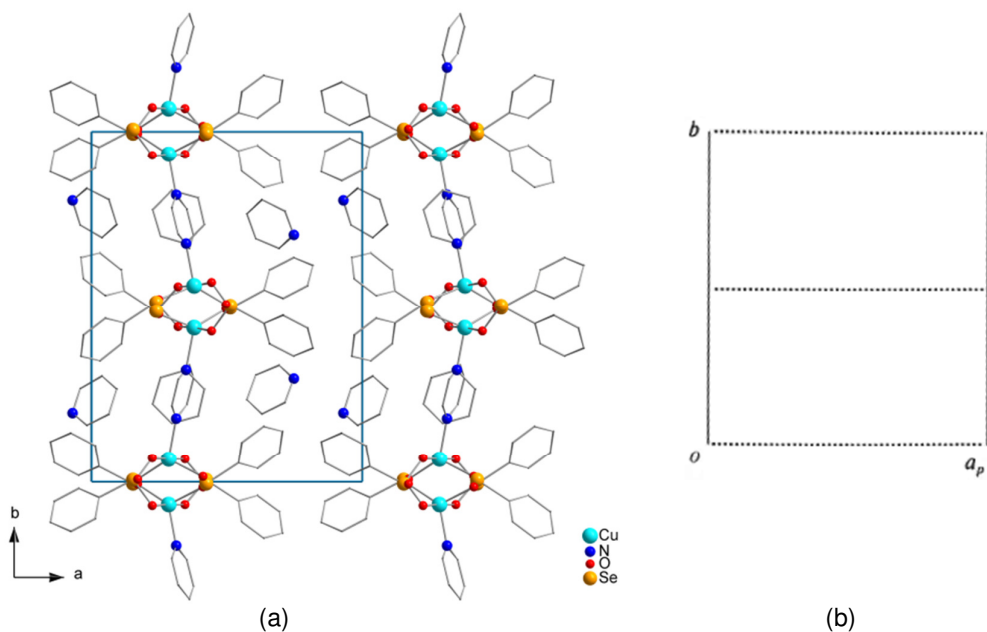


Figura 4.17 (a) Projeção de parte do polímero **3**. (b) Operadores de simetria para o grupo  $Pc$ .

A Figura 4.18(a) mostra as cadeias unidimensionais do polímero **3** que se estendem na direção  $[001]$ , a orientação das fenilas entre essas cadeias, além das moléculas de piridina solvato. A mesma figura também ilustra a disposição dos poliedros bipiramidais trigonais distorcidos. Os operadores espelhamento-translação são novamente ilustrados na Figura 4.18(b), porém vistos da direção  $[100]$ .

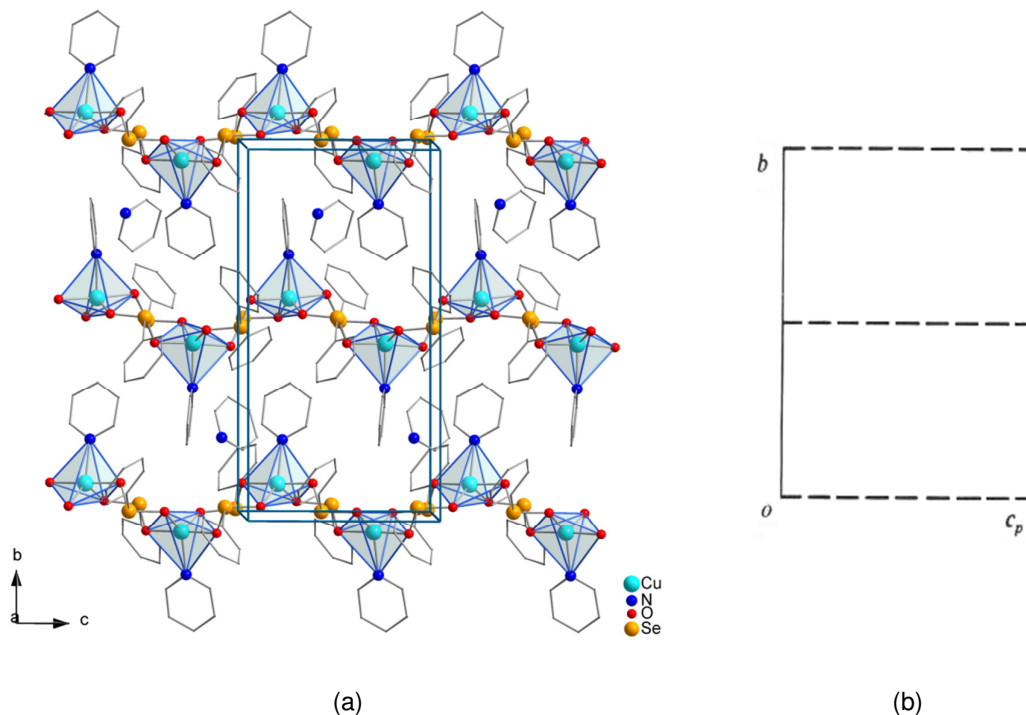


Figura 4.18 (a) *Projeção da cela unitária e dos poliedros nas cadeias unidimensionais do polímero 3.* (b) *Operadores de simetria espelhamento-translação  $c$ , para o grupo espacial monoclinico  $Pc$ .*

#### 4.5 Discussão do composto molecular 4 – $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

O composto **4**,  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{CuN}_2\text{O}_6\text{Se}_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , é formado por unidades moleculares de Cu(II) hexacoordenadas a dois ligantes fenilseleninato, dois ligantes  $\text{NH}_3$  e dois ligantes  $\text{H}_2\text{O}$ . Essas unidades estabelecem ligações de hidrogênio em duas direções para formar camadas bidimensionais, de caráter supramolecular. Sua síntese foi realizada mediante a cristalização do composto **1** na forma de pó, após ser dissolvido em uma mistura de água e pequena quantidade de amônia aquosa concentrada (28% m/m), seguida de evaporação lenta do solvente em dessecador. O espectro de infravermelho para os cristais de **4** evidenciam as principais bandas para o grupamento seleninato ( $\text{cm}^{-1}$ ): 746,92 e 727,14 ( $\nu_{\text{Se-O}}$ ), 689,75 ( $\nu_{\text{Se-C}}$ );<sup>50-52</sup> bandas referentes ao grupamento fenila ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1068,79 ( $\delta_{\text{C(Ph)-H}}$ ), 1438,80 ( $\nu_{\text{C=C}}$ ) e 3044,73 ( $\nu_{\text{C(Ph)-H}_{\text{in}}}$ ); banda referente à água: 3310,97 ( $\nu_{\text{sO-H}}$ ); e banda referente à amônia: 3663,48 ( $\nu_{\text{sN-H}}$ ).<sup>48,49</sup>

A difração de raios-X em monocristal foi usada para o composto **4**, que teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial ortorrômbico  $Pca2_1$  (n° 29 – International Tables of Crystallography).<sup>54</sup> O parâmetro Flack verificado vale 0,479(11), o qual indica que se trata de uma geminação racêmica. A Figura 4.19 mostra a unidade assimétrica, a qual corresponde à fórmula mínima  $C_{12}H_{20}CuN_2O_6Se_2$ , constituída pelo centro metálico de Cu(II), com número de coordenação igual a seis e geometria tetragonal, duas moléculas de água, duas moléculas de amônia e dois ligantes fenilseleninato. Diferentemente dos polímeros de coordenação **1**, **2** e **3**, na estrutura cristalina de **4** as unidades do ligante fenilseleninato não estabelecem pontes entre dois centros metálicos e, desse modo, são formadas unidades do composto molecular tetragonal representado na Figura 4.19.

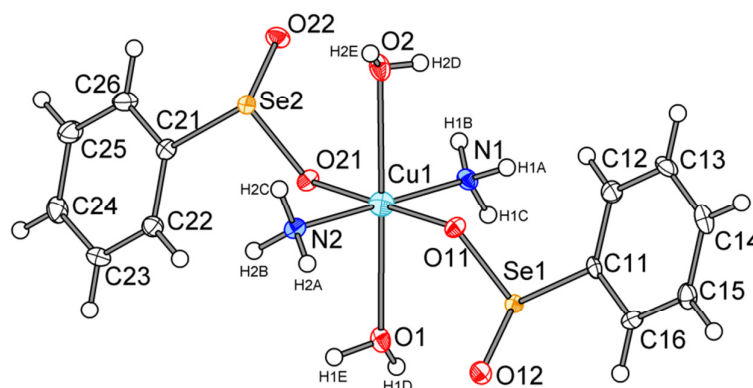


Figura 4.19 Projeção da unidade assimétrica para **4**, evidenciando a geometria tetragonal formado a partir das seis ligações estabelecidas pelo centro metálico.

A geometria tetragonal formada pelo centro metálico apresenta uma pequena distorção em relação aos ângulos ideais. Uma análise desses valores para o composto **4**, revela que os ângulos formados entre ligações axiais-equatoriais variam de 84,27(14) à 95,62(13)°; entre as ligações axiais o valor é de 178,90(13); as ligações *cis* equatoriais variam de 88,70(13) à 91,31(14)° e para ligações *trans* equatoriais os dois valores são 179,53(19) à 179,98(17)°. Os principais valores de ângulos e distâncias de ligações para o composto **4** encontram-se na Tabela 3.5. A análise dessa tabela mostra que os valores para as duas distâncias de ligação Cu–O equatoriais, 2,024(3) e 2,019(3) Å, são estatisticamente iguais, o que também ocorre para as duas ligações Cu–N equatoriais, 1,996(4) e 2,000(4) Å. Esses valores, tanto para Cu–O

quanto para Cu–N, encontram-se dentro do padrão quando comparadas com as médias das distâncias buscadas no estudo ao C.S.D.,<sup>42</sup> que são, respectivamente, 1,996(70) e 2,010(48) Å. No polímero **4**, as duas ligações Cu–O situadas em posição axial no ambiente de coordenação do Cu(II), apresentam-se mais longas que as ligações Cu–O equatoriais. Essa diferença confirma o efeito *Jahn-Teller*, comum em compostos com sistema  $d^9$ , e evidencia, segundo a teoria do campo cristalino, que os ligantes H<sub>2</sub>O estão efetuando ligação com o orbital  $dz^2$  do centro metálico.

Para o ligante fenilseleninato, as distâncias de ligação Se–O possuem valores diferentes. As distâncias de ligação Se1–O11 e Se1–O12 são, respectivamente, 1,700(3) e 1,679(3) Å e as ligações Se2–O21 e Se2–O22 são, respectivamente, 1,706(3) e 1,680(3) Å, evidenciando certo grau de ligação simples e dupla, respectivamente. As ligações Se–O mais longas são formadas quando o oxigênio correspondente coordena ao metal com uma ligação mais curta, tendo maior caráter covalente, trata-se assim de um efeito de coordenação já verificado em **2** e **3**. A Tabela 4.5 mostra os principais comprimentos de ligação e ângulos de ligação para o polímero de coordenação **4**.

O composto polimérico **4** é gerado a partir da reprodução sistemática da unidade assimétrica, feita através dos operadores de simetria característicos do grupo espacial  $Pca2_1$ , espelhamentos-translação ( $a$  e  $c$ ) e eixos de rotação-translação  $2_1$ . A Figura 4.20 mostra a cela unitária, vista na direção [010], e evidencia os eixos de rotação-translação  $2_1$  paralelos ao eixo  $c$  da cela, além dos planos de espelhamento-translação  $c$  perpendiculares ao plano de projeção. A Figura 4.21 mostra a projeção da rede bidimensional paralela ao plano  $ab$ . As unidades moleculares estão representadas pelos poliedros onde também é evidenciada a rede de ligações de hidrogênio que unem essas unidades na lâmina supramolecular. São mostrados os eixos de rotação-translação  $2_1$  na cela, podendo ser visualizada a geração do átomo de Cu1<sup>i</sup>, a partir do Cu1, através da operação do eixo  $2_1$  localizado no ponto  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ , onde primeiramente ocorre uma rotação de 180° seguida de uma translação em meia unidade na direção [100].

Tabela 4.5 Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o polímero de coordenação **4**.

Comprimento de Ligação (Å)		Ângulo entre Ligações (°)	
Cu1–O1	2,449(3)	O2–Cu1–N1	85,22(14)
Cu1–O2	2,451(3)	O2–Cu1–N2	94,88(15)
Cu1–O11	2,024(3)	O2–Cu1–O11	93,74(11)
Cu1–O21	2,019(3)	O2–Cu1–O21	86,27(11)
Cu1–N1	1,996(4)	O2–Cu1–O1	178,90(13)
Cu1–N2	2,000(4)	O1–Cu1–N1	95,62(13)
Se1–O11	1,700(3)	O1–Cu1–N2	84,27(14)
Se1–O12	1,679(3)	O1–Cu1–O11	86,96(10)
Se2–O21	1,706(3)	O1–Cu1–O21	93,03(11)
Se2–O22	1,680(3)	N1–Cu1–O21	88,70(13)
		N2–Cu1–O21	90,84(14)
		N2–Cu1–O11	89,14(13)
		N1–Cu1–O11	91,31(14)
		N1–Cu1–N2	179,53(19)
		O11–Cu1–O21	179,98(17)
		O12–Se1–O11	107,57(13)
		O12–Se1–C11	96,80(15)
		O11–Se1–C11	97,26(15)

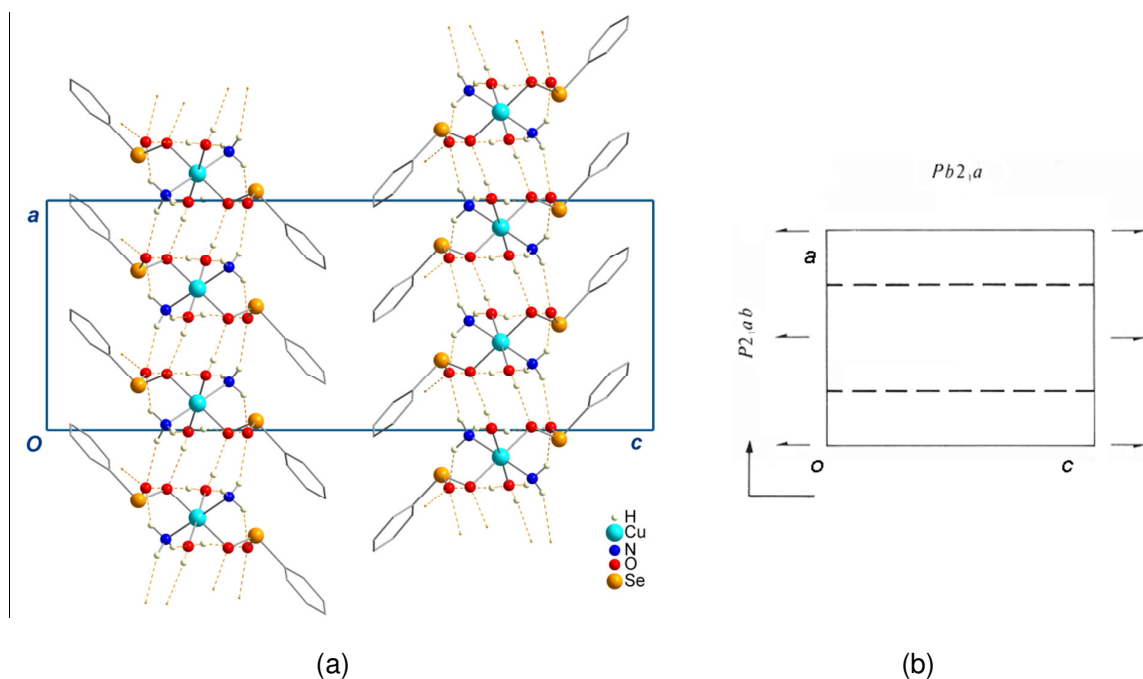


Figura 4.20 (a) *Projeção da cela unitária ortorrômbica e seu conteúdo visualizado na direção [010] para o composto 4. Os hidrogênios das fenilas estão omitidos para maior clareza.* (b) *Representação padrão da cela ortorrômbica do grupo espacial  $Pca2_1$  vista na direção [010].*

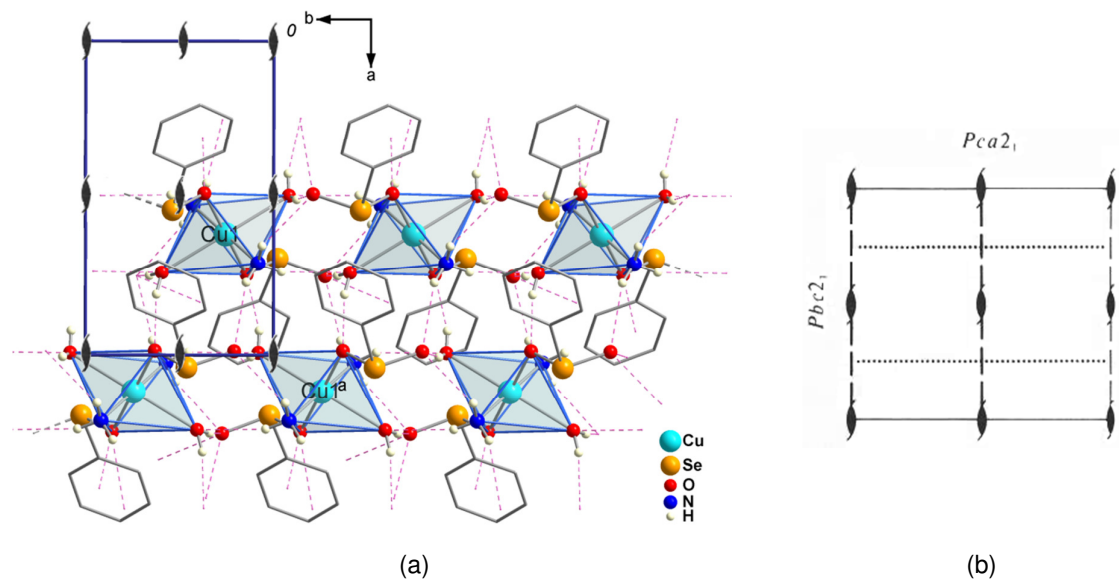


Figura 4.21 (a) *Projeção da estrutura de 4, visualizada na direção [001]. A cela projetada na rede supramolecular evidencia os eixos de rotação-translação  $2_1$ .* (b) *Projeção dos operadores de simetria para o grupo espacial  $Pca2_1$ . Simetria:  $a: (\frac{1}{2}+x, 2-y, z)$*

O composto supramolecular **4** apresenta estrutura em camadas. As lâminas inorgânicas apresentam distância interplanar de 13,481(3) Å. A parte apolar do polímero, representada pelas fenilas, orienta-se para o interior dos planos, conforme mostra a Figura 4.22.

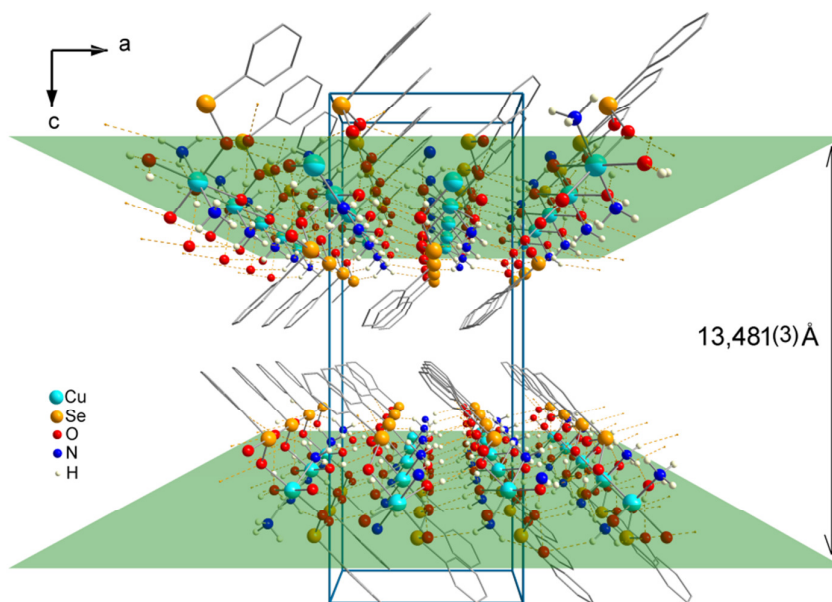


Figura 4.22 Projeção da estrutura cristalina para **4**, evidenciando as camadas e a cela ortorrômbica, em perspectiva. A distância interplanar apresenta o valor da metade do eixo *c* da cela. As fenilas apolares orientam-se para o interior das camadas.

As ligações de hidrogênio, que unem as unidades moleculares nas direções [100] e [010], representam interações relevantes na manutenção e estabilidade da estrutura cristalina do composto supramolecular **4**. Cada hidrogênio das moléculas de amônia estabelece uma ligação de hidrogênio com um oxigênio da unidade molecular vizinha, como as ligações H1A $\cdots$ O12<sup>i</sup> e H1B $\cdots$ O1<sup>i</sup>, com distâncias iguais a 2,37(4) e 2,37(5) Å, respectivamente. Cada átomo de oxigênio da molécula de água estabelece somente uma ligação de hidrogênio com um átomo de hidrogênio da molécula de amônia da unidade molecular vizinha, como a ligação O2 $\cdots$ H2A<sup>i</sup> com distância de 2,38(5) Å. Já os oxigênios do ligante fenilseleninato estabelecem esse tipo de interação diferentemente. O oxigênio que se encontra coordenado ao centro metálico forma somente uma ligação de hidrogênio, como a ligação O11 $\cdots$ H1D medindo 1,94(4) Å, enquanto que o oxigênio livre estabelece outras três interações desse tipo, como H1E<sup>i</sup> $\cdots$ O22 medindo 1,96(6) Å. A Figura 4.23 mostra as ligações de hi-



drogênio presentes na estrutura cristalina do polímero supramolecular **4**. A Tabela 4.6 mostra alguns dados a respeito dessas interações.

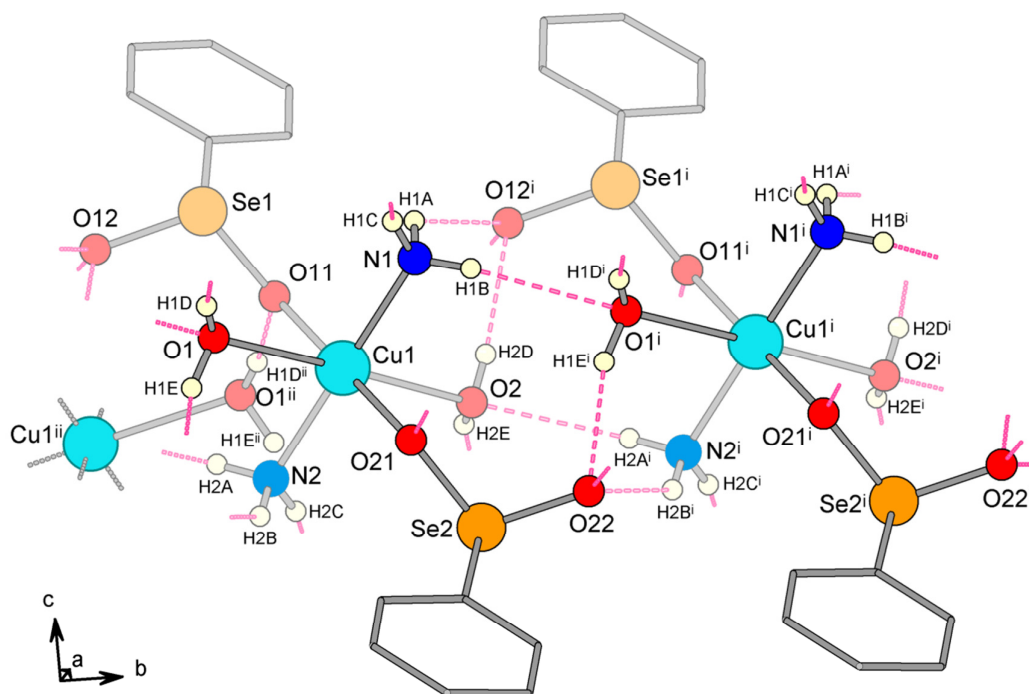


Figura 4.23 Projeção da estrutura cristalina para o polímero de coordenação **4**, evidenciando as ligações de hidrogênio presentes. Simetria: <sup>i</sup>:  $x, y+1, z$ ; <sup>ii</sup>:  $x-1/2, -y+1, z$ .

Tabela 4.6 Principais comprimentos [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio para o polímero supramolecular **4**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1-H1A...O12 <sup>i</sup>	0,88(5)	2,37(4)	3,003(5)	128(4)
N1-H1B...O1 <sup>i</sup>	0,85(5)	2,37(5)	3,190(5)	161(5)
N2 <sup>i</sup> -H2A <sup>i</sup> ...O2	0,86(6)	2,38(5)	3,185(5)	156(6)
O1 <sup>ii</sup> -H1D <sup>ii</sup> ...O11	0,81(4)	1,94(4)	2,733(4)	167(5)
O1 <sup>i</sup> -H1E <sup>i</sup> ...O22	0,86(5)	1,96(6)	2,789(4)	162(5)

[Simetria: <sup>i</sup>:  $x, y+1, z$ ; <sup>ii</sup>:  $x-1/2, -y+1, z$ ]

As unidades moleculares unidas por ligações de hidrogênio na rede bidimensional paralela ao plano  $ab$ , distribuem-se com uma topologia (4,4), semelhante àquelas adotadas pelos polímeros **1** e **2**, conforme mostra a Figura 4.24.

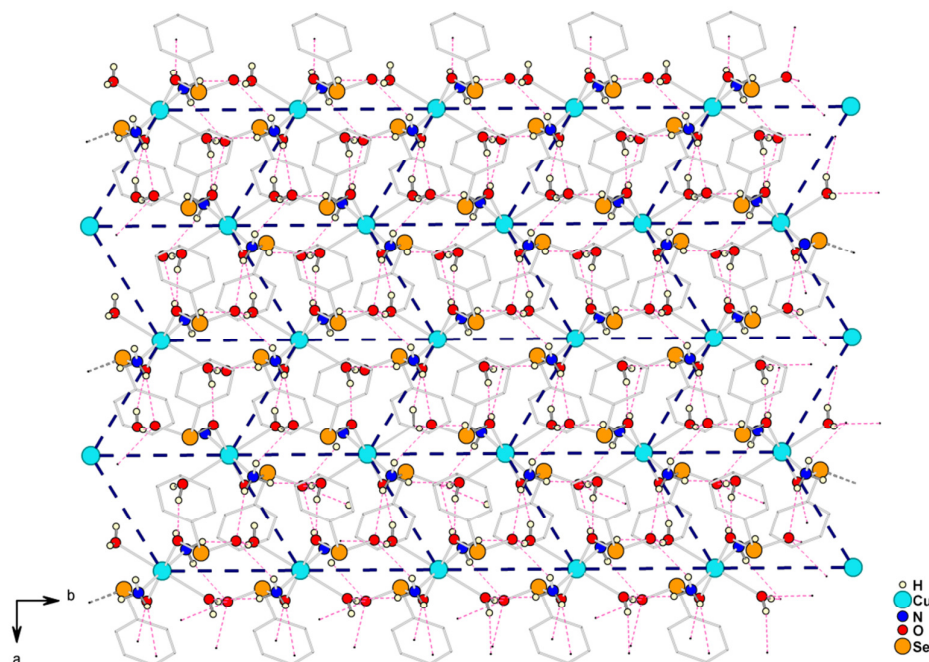


Figura 4.24 *Projeção da rede bidimensional do composto supramolecular 4 onde é mostrada a formação da topologia (4,4) dos centros metálicos. As unidades são conectadas por ligações de hidrogênio nas direções [100] e [010].*

Na topologia (4,4) do composto **4**, os quadriláteros formados são paralelogramos que apresentam lados adjacentes diferentes com valores de 6,129 e 6,004 Å. Na distribuição da rede, paralela ao plano  $ab$ , os paralelogramos são todos coplanares, conforme mostra a Figura 4.25.

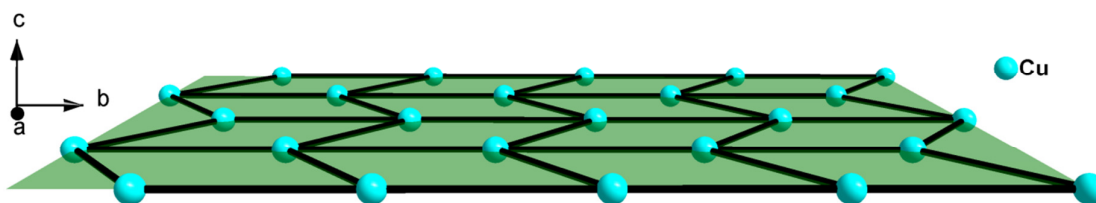


Figura 4.25 *Projeção da topologia (4,4) para o composto 4. A projeção feita em perspectiva evidencia que os paralelogramos, formados pelos centros de cobre nos vértices, são coplanares.*

#### 4.6 Generalidades sobre as estruturas cristalinas

Esta seção tem por objetivo fazer um levantamento comparativo de aspectos gerais, algumas interações e ligações particulares presentes nas estruturas cristalinas dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**. Através da elucidação das estruturas por difração de raios-X em monocristal, foi verificado que somente os compostos **2** e **4** apresentam ligações de hidrogênio, fundamentais na manutenção da estabilidade e caráter supramolecular das estruturas cristalinas, principalmente do composto **4**.

O composto polimérico **2** pode ser considerado bidimensional, apesar de o desenvolvimento da rede não ser feita por ligações covalentes em duas direções. A *Química além da molécula*, como abordado nos estudos de Lehn sobre a supramolecularidade<sup>4</sup>, exemplifica-se no composto **2** e afirma a relevância das ligações de hidrogênio na rede. Sem essas interações a distância entre as cadeias, que se desenvolvem por ligações covalentes na direção [010], seria grande o suficiente para considerar o composto como um polímero unidimensional. Também a topologia de rede (4,4) para o polímero **2**, discutida na seção 4.3, confirma a bidimensionalidade desse polímero, onde os paralelogramos formados apresentam os lados com valores próximos. A diferença entre os valores dos lados (distância Cu–Cu) para esse quadrilátero é de 0,465 Å, sendo que o lado maior é paralelo ao eixo cristalográfico [100], a mesma direção na qual as ligações de hidrogênio conectam as cadeias adjacentes. (Figura 4.26)

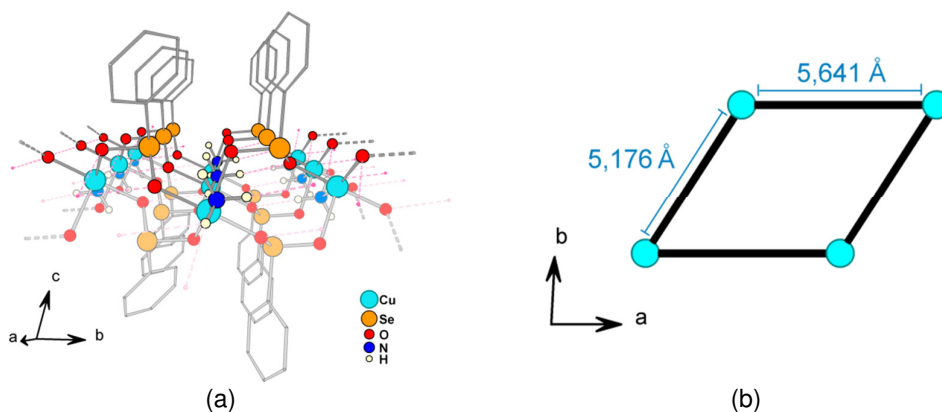


Figura 4.26 (a) *Projeção da estrutura cristalina do composto 2. Na direção [010] o polímero estende-se por ligações covalentes e as cadeias formadas são conectadas por ligações de hidrogênio na direção [100].* (b) *Distâncias Cu–Cu na topologia (4,4) da rede evidenciando que na direção [100] o lado do quadrilátero é maior, pois nessa direção as unidades conectam-se por ligações de hidrogênio.*

Com a mesma topologia (4,4) do composto polimérico **2**, o composto supramolecular **4** também apresenta paralelogramos com valores muito próximos para os lados. Esses valores são mais próximos entre si quando comparados ao do polímero **2** e ainda apresentam valores de distância maiores. A explicação para esse fato é que as unidades moleculares são conectadas por ligações de hidrogênio nas duas direções [100] e [010] e assim, as distâncias entre as unidades moleculares é maior, diferente de que se fossem conectadas por pontes do ligante fenilseleninato (Figura 4.27).

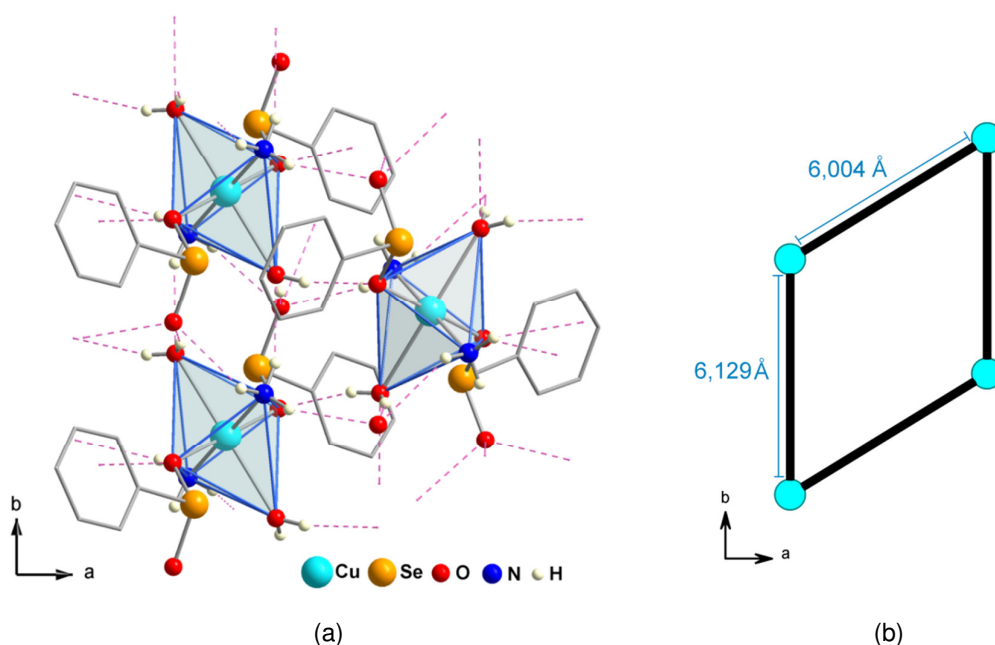


Figura 4.27 (a) *Projeção da estrutura cristalina do composto 4. A rede bidimensional supramolecular encontra-se paralela ao plano cristalográfico ab em que as unidades moleculares são conectadas por ligações de hidrogênio.* (b) *Distâncias Cu–Cu formando paralelogramos na topologia (4,4).*

As ligações de hidrogênio podem receber diferentes classificações. Essas interações são consideradas tanto mais fortes quanto menores forem as distâncias entre o átomo de hidrogênio e o átomo aceptor,  $H\cdots A$ , e mais próximo de  $180^\circ$  for o ângulo formado pelos átomos  $D-H\cdots A$ . A análise desses parâmetros, para as ligações de hidrogênio presentes nos compostos **2** e **4**, revelam dois casos para essas interações. Em maior quantidade estão os sistemas  $N-H\cdots O$ , variando as distâncias  $H\cdots O$  entre 2,21(5) e 2,51(7) Å, e ângulos  $N-H\cdots O$  entre  $124,1(4)$  e  $168,1(4)^\circ$ . O segundo caso envolve sistemas do tipo  $O-H\cdots O$  com distâncias variando entre 1,94(4)

e 2,02(5) Å, e ângulos entre 162,0(5) e 167,0(5)°. O confronto dos dados confirma a ideia de que a força de uma ligação de hidrogênio é proporcional a alta eletronegatividade dos átomos doador e aceptor. Os sistemas O-H...O apresentam ligações mais fortes por serem mais curtas e com ângulos mais perto de 180°, quando comparadas aos sistemas N-H...O. Ainda pode-se verificar que na estrutura do composto **2** ocorre um caso de ligação de hidrogênio bifurcada, onde dois oxigênios de um ligante seleninato estabelecem ligação de hidrogênio com o mesmo hidrogênio de uma molécula de amônia. A Figura 4.28 apresenta, em resumo, os casos das interações até agora discutidas.

O ligante fenilseleninato, presente nas estruturas dos compostos poliméricos envolvidos neste trabalho, apresenta somente dois modos de coordenação. O modo bidentado em ponte entre dois centros metálicos aparece nos compostos **1**, **2** e **3**, enquanto que o modo monodentado aparece no composto **4**. Além de o modo bidentado em ponte ser o caso em maior número para os compostos deste trabalho, verifica-se mais cinco ocorrências em polímeros com esse ligante, sintetizados por Vicenti<sup>26</sup> e Bessegá<sup>27</sup> (Capítulo 1, Seção 1.5). A mesma análise mostra somente uma ocorrência para o modo monodentado para o polímero catena-poli-[tetraaquamagnésio](fenilseleninato-κO), sintetizado também por Vicenti.<sup>26</sup> No modo bidentado em ponte para os compostos **1** e **4**, os oxigênios realizam exclusivamente ligações entre os metais, enquanto que para o composto **2**, apresentando o mesmo modo de coordenação, os oxigênios do ligante estabelecem ligações de hidrogênio com moléculas de amônia do ambiente de coordenação de unidades adjacentes. A Figura 4.29 ilustra os modos de coordenação adotados pelo ligante fenilseleninato presente nas estruturas discutidas neste trabalho.

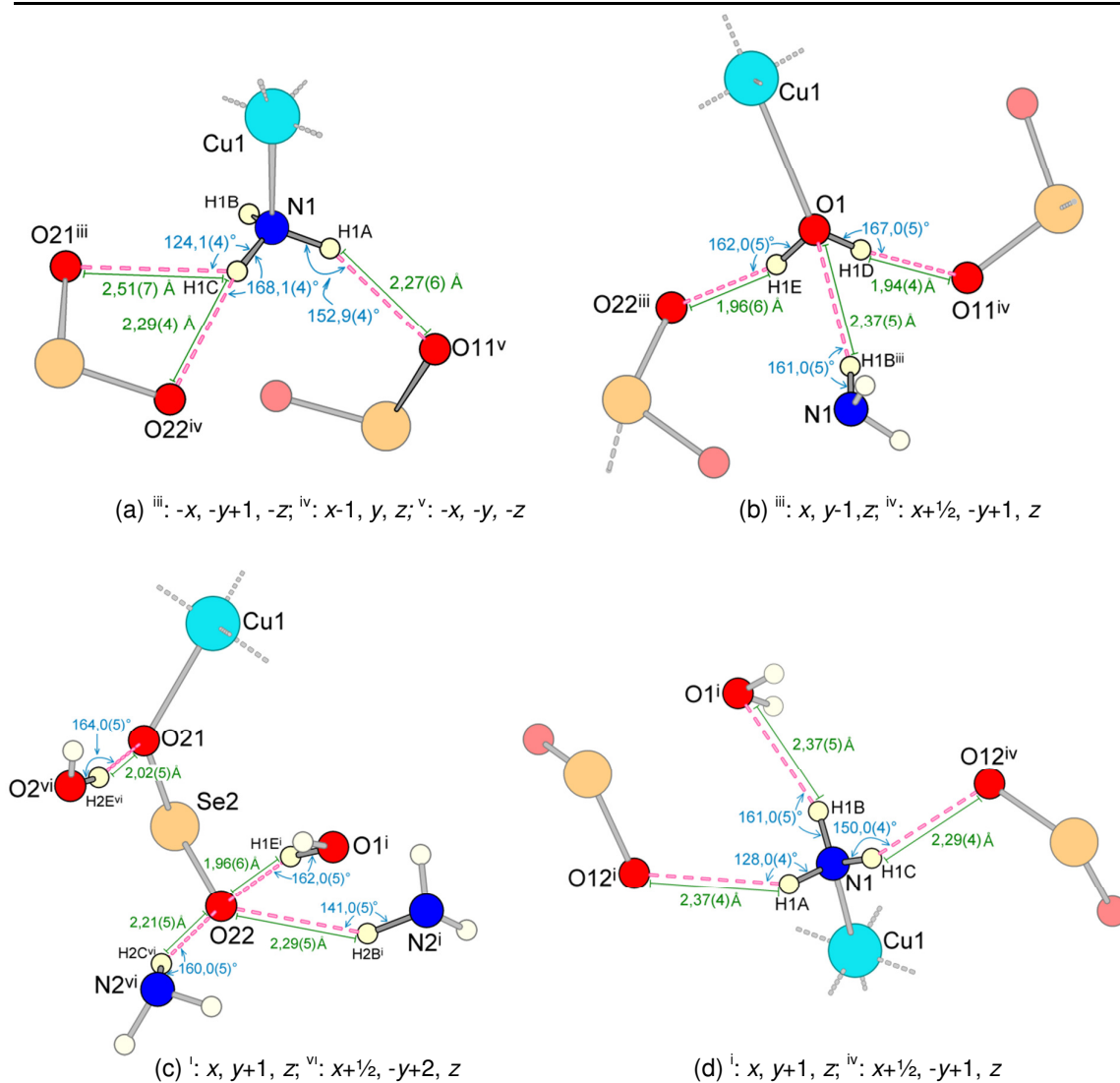


Figura 4.28 Ligações de hidrogênio e ângulos. (a) polímero 2. (b), (c) e (d) composto 4.

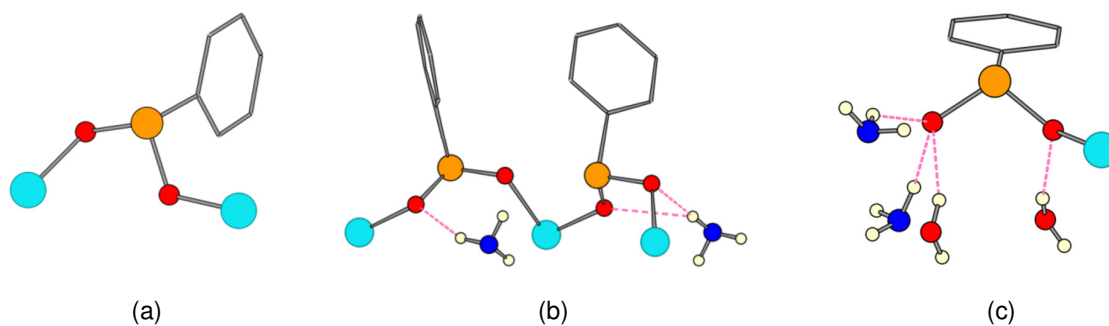


Figura 4.29 Modos de coordenação para o ligante fenilseleninato. (a) Modo bidentado em ponte, presente nos compostos 1 e 3. (b) Modo bidentado em ponte presente no composto 2. (c) Modo monodentado presente no composto 4.

#### 4.7 Espectroscopia de IV

A espectroscopia na região do infravermelho foi a primeira técnica empregada para a caracterização dos compostos **1**, **2**, **3** e **4** e assim foi possível fazer a verificação de que se houve alguma alteração em comparação com o espectro do ácido fenilselenínico. Foram observadas variações somente quanto à definição e formato de algumas bandas. Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , e a Tabela 4.7 apresenta as principais bandas de absorção observadas para o ácido fenilselenínico e os compostos **1**, **2**, **3** e **4**, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura. Essas principais bandas e suas frequências de vibração, expressas em número de onda, foram analisadas incluindo os modos vibracionais do anel aromático do ligante fenilseleninato,<sup>48,49</sup> grupo seleninato<sup>50-52</sup> e outros ligantes coordenados, como água, amônia e piridina<sup>48,49</sup>. Os espectros são mostrados no Anexo A.

Tabela 4.7 Principais bandas no espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico e dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**.

Atribuição	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência	Frequência
	<b>Ácido</b>	<b>1 - pó</b>	<b>1 - cristal</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
vSe–O	747,58 e	746,77 e	745,86 e	744,26	746,18 e	746,92 e
	739,44	726,30	725,25		725,66	727,14
vSe–C	687,90	690,75	690,48	688,50	690,05	689,75
$\delta\text{C(Ph)}\text{--H}$	1059,64	1070,79	1061,83	1061,27	1070,13	1068,79
vC=C	1437,26	1439,26	1438,84	1439,12	1438,64	1438,80
vC(Ph)–H <sub>in</sub>	3058,09	3047,48	3046,48	3055,42	3075,00	3044,73
$\delta\text{C--N}$	–	–	–	–	1655,01	–
v <sub>s</sub> O–H	3415,09	–	–	–	–	3310,97
v <sub>s</sub> N–H	–	–	–	3371,30	–	3663,48

Os dados mostrados da Tabela 4.7 evidenciam que os números de onda dos estiramentos e das deformações para os compostos poliméricos são muito similares. Vale ressaltar que a análise dos espectros de **1** na forma de pó e cristalina mostram as mesmas bandas, com variações desprezíveis de intensidade e números de onda, evidenciando que apresentam a mesma estrutura.

#### 4.8 Difração de raios-X de pó para o composto polimérico 1 – Catena-poli- [Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]

A técnica da difração de raios-X em pó foi útil para confirmar que o composto de partida na forma de pó, obtido pela reação de acetato de cobre(II) com ácido fenilselenínico, apresentava a mesma estrutura que o composto **1**, medido pelo método da difração de raios-X em monocristal. O método de refinamento dos dados usado foi o do método de Rietveld<sup>55</sup> que é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como: simetria do grupo espacial, posições atômicas, posições de ocupação e parâmetros de rede.

O padrão calculado ao se ajustar ao padrão observado fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração. O programa para aplicação do método de Rietveld utilizada neste trabalho foi executado no software Bruker-AXS Topas V3.

O resultado obtido neste trabalho para a estrutura refinada foi bastante satisfatório, tanto no que se refere aos parâmetros que definem a estrutura (Tabela 4.8), como na definição da forma do perfil do difratograma (Figura 4.30).

Tabela 4.8 Parâmetros de cela obtidos por difração de Raios-X de pó e os obtidos pela técnica de difração de Raios-X de monocristal, para **1**.

parâmetro	<i>raios-X pó</i>	<i>raios-X monocristal</i>
<i>Sistema cristalino</i>	monoclínico	monoclínico
<i>Grupo Espacial</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> (Å)	14,14440(76)	14,170(7)
<i>b</i> (Å)	6,04202(20)	6,050(2)
<i>c</i> (Å)	8,04349(24)	8,046(3)
$\beta$ (°)	97,2173(33)	97,272(16)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	681,957(48)	684,2(5)



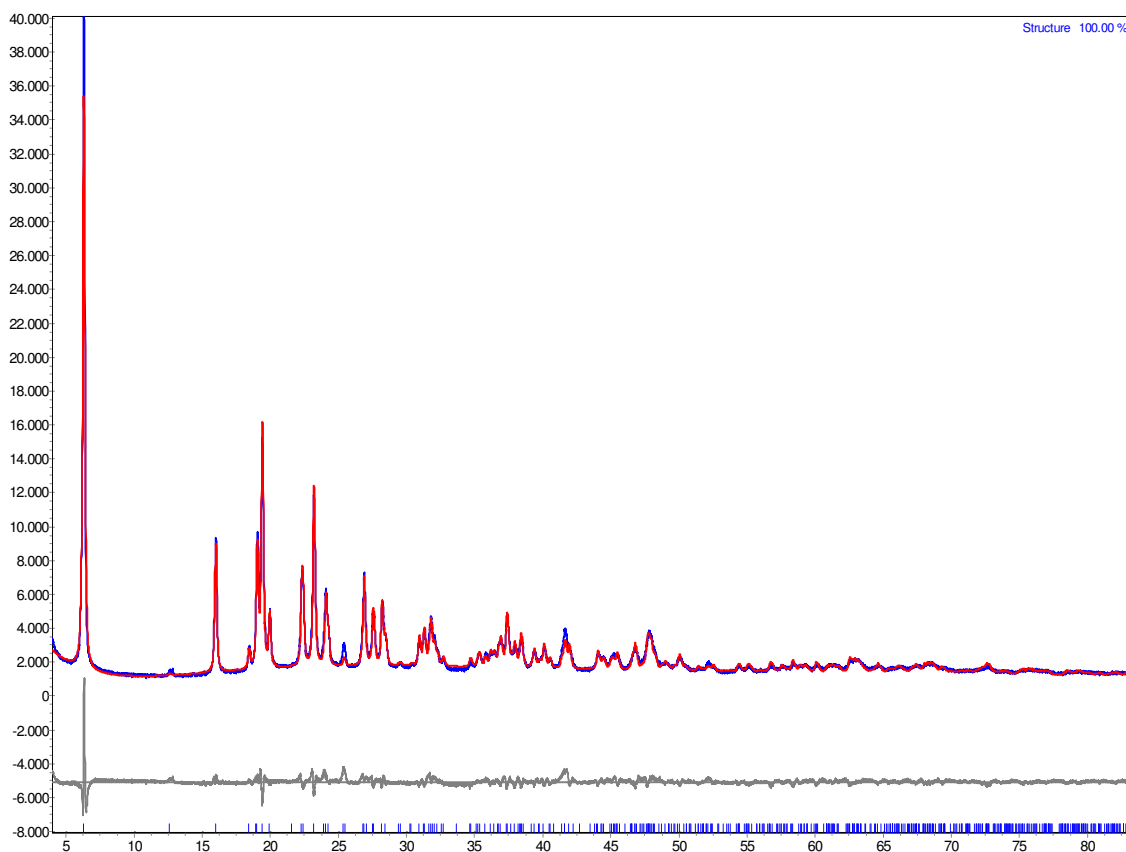


Figura 4.30 Difratograma de raio-X de pó de **1**, em vermelho, com sobreposição do padrão de difração de raios-X em monocristal, em azul.

#### 4.9 Análise termogravimétrica para **1** – Catena-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]

A análise termogravimétrica baseou-se no cálculo da contribuição de cada componente na massa molecular de **1**. Ocorreu um processo de decomposição que levou em conta a massa perdida com o aumento da temperatura.

A Figura 4.31 mostra o perfil da perda de massa obtido experimentalmente e a Tabela 4.9 mostra os dados referentes à análise realizada para o composto **1**. Inicialmente uma perda de massa de 69,16% foi associada à eliminação de um equivalente de difenildisseleneto, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Se<sub>2</sub>, ou a uma mistura deste e outros compostos orgânicos de selênio, como difenilseleneto, valor teórico de 70,98%. Uma segunda perda de massa de 11,96% foi associada à perda de 3/2 equivalente de oxigênio molecular (O<sub>2</sub>), valor teórico de 10,92%. Com isso o resíduo, do óxido CuO, corres-

ponde a 18,88% de massa, com valor teórico de 18,10%. O perfil da curva de TGA evidencia a não existência de qualquer outro tipo de solvente de coordenação, como água, amônia, fáceis de serem detectados pelo método.

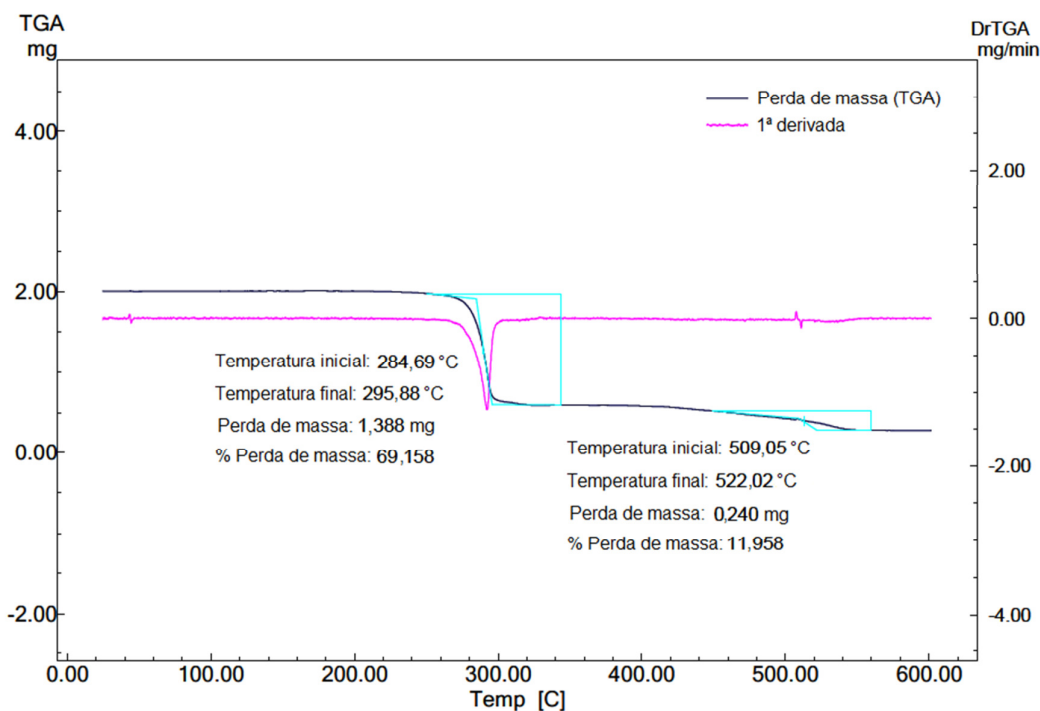


Figura 4.31 Perfil da perda de massa por termogravimetria para o composto polimérico 1.

Tabela 4.9 Dados de análise termogravimétrica para o composto 1.

<i>Possível perda</i>	<i>% calculada</i>	<i>% experimental</i>
$(C_6H_5)_2Se_2$	70,98	69,16
$3/2 O_2$	10,92	11,96
CuO (resíduo)	18,10	18,88

#### 4.10 Estudo magnético para o composto 1 – *Catena-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]*

As medidas de magnetismo foram obtidas a partir de um magnetômetro SQUID Cryogenic S600 (Figura 4.32(a)). Foi utilizada uma amostra de cristais do

composto **1**, *catena*-poli-[Cu( $\mu_2$ -O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], com quantidade ao redor de 10 mg. A amostra foi colocada dentro de um envelope de teflon, que então foi introduzida em um tubo de plástico pequeno. O conjunto foi preso a uma haste metálica e colocado dentro do aparelho, conforme a Figura 4.32(b). Foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura e da magnetização em função do campo, com dados interpretados utilizando a massa molar do composto **1**, que foi obtida a partir das análises químicas. O valor do diamagnetismo, necessário para correções de susceptibilidade, foi calculado a partir de tabelas de Pascal.

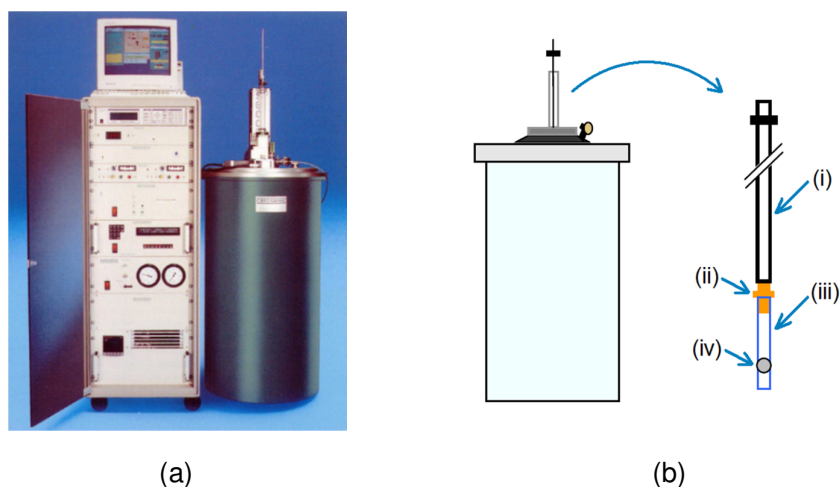


Figura 4.32 (a) Magnetômetro SQUID Cryogenic S600. (b) Esquema do porta-amostra para o SQUID S600. (i) tubo de medida em aço inoxidável; (ii) conector para fixação do canudo ao tubo; (iii) canudo de plástico; (iv) amostra.

Foram realizadas medidas da magnetização à temperatura constante, variando o campo magnético aplicado de 0 a 6 T e também variando a temperatura de 300 até 2,5 K, sob campo externo constante.

A isoterma de magnetização, representada no gráfico de  $M$  vs.  $H$  a 1,8 K, mostra um aumento da magnetização  $M$  com o aumento do campo  $H$  aplicado, até chegar a uma saturação da magnetização de  $5559,74 \text{ m(emu)·mol}^{-1}$ , em um campo de 6 T (Figura 4.33). Esse dado quantitativo, tendo  $g_{\text{Cu}}$  igual a 2, indica a existência de um cobre com spin  $S = 1/2$ , por unidade molecular. A saturação da magnetização molar esperada é de  $5585,0 \text{ m(emu)·mol}^{-1}$ , ou  $5,585 \text{ emu·mol}^{-1}$ , como segue:

$$M_{\text{sat. esperada}} = N \mu_B g S$$

$$M_{\text{sat. esperada}} = \mathbf{5,585 \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ \mu_B = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \\ g = 2 \\ S = \frac{1}{2} \end{array} \right.$$

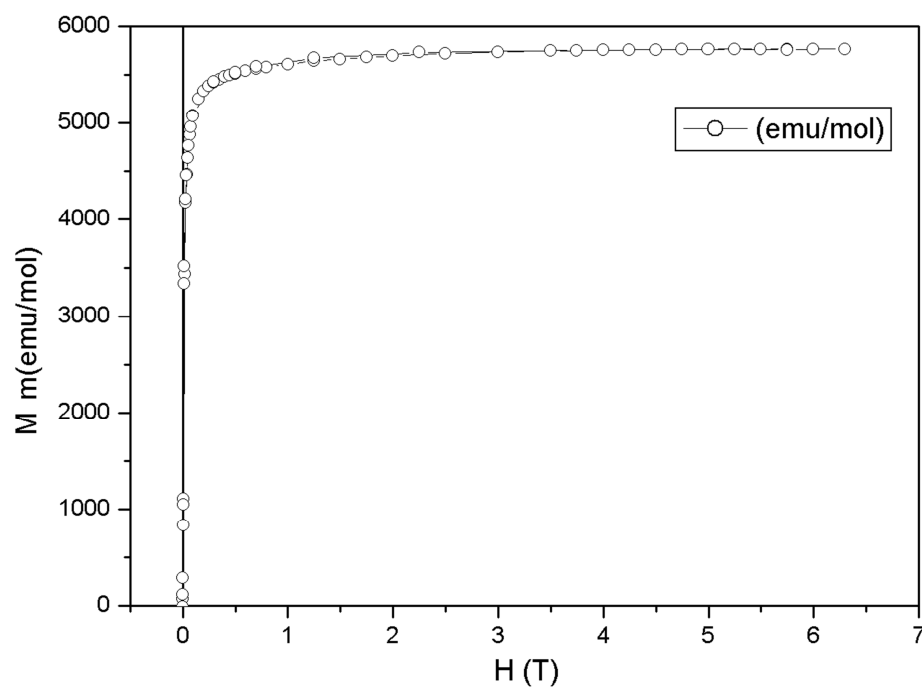


Figura 4.33 Gráfico de  $M$  vs.  $H$ , representando a saturação da magnetização para o composto **1**.

Para investigar possíveis interações entre os centros de Cu(II) e propriedades magnéticas no polímero **1**, foi estudada a variação do produto  $\chi_M T$  (Constante de Curie) em função da temperatura termodinâmica  $T$ . (Figura 4.34)

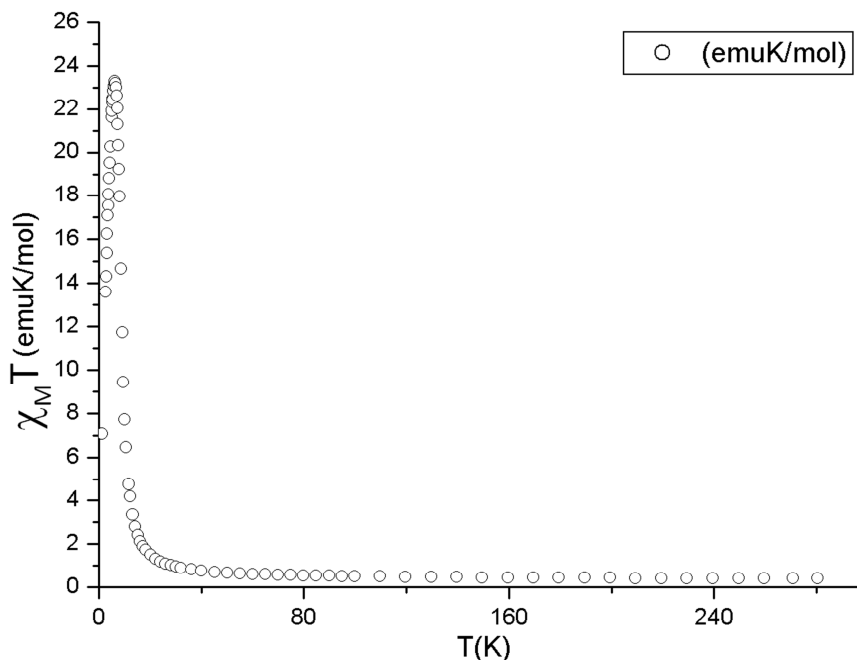


Figura 4.34 Gráfico de  $\chi_M T$  vs.  $T$ , representando a variação da Constante de Curie em função da temperatura, para 1.

Sob alta temperatura (acima de 200 K), o valor experimental do produto  $\chi_M T$  é de  $0,415 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  e naquele estado os spins mantêm-se isolados, sem interação. Teoricamente, o valor calculado para o produto  $\chi_M T$ , considerando  $g = 2$  e um spin  $\frac{1}{2}$  por unidade molecular, é mostrado a seguir:

$$\chi_M T \text{ esperado (240 K)} = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B T} S(S+1) = \mathbf{0,4996 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Com a diminuição da temperatura, abaixo de 10 K ocorre uma rápida subida nos valores do produto  $\chi_M T$ , alcançando o valor máximo de  $23,282 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , registrado na temperatura de 6,3 K. Esse comportamento é reflexo de um ordenamento de curto alcance do tipo ferromagnético entre centros de Cu(II) em um mesmo plano (Figura 4.35). Na temperatura de 6,3 K ocorre uma transição de fase atribuída ao estabelecimento de fracas interações antiferromagnéticas entre os diferentes planos, nos quais existem grandes domínios ferromagnéticos.

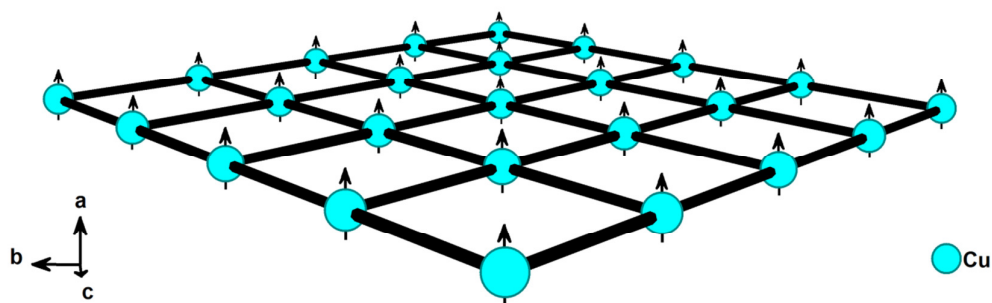


Figura 4.35 Representação do acoplamento ferromagnético entre os centros metálicos de Cu(II) em um mesmo plano do composto **1**, estabelecido a temperaturas entre 50 e 6 K.

A temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) para o composto polimérico **1** também foi determinada. Para isso um gráfico do inverso da susceptibilidade magnética ( $1/\chi$ ) versus temperatura termodinâmica (T) foi montado. A curva de Curie-Weiss obtida estima uma temperatura de Curie-Weiss ( $\theta_{CW}$ ) de 32 K. Esse valor positivo indica a existência de interações ferromagnéticas no composto. (Figura 4.36).

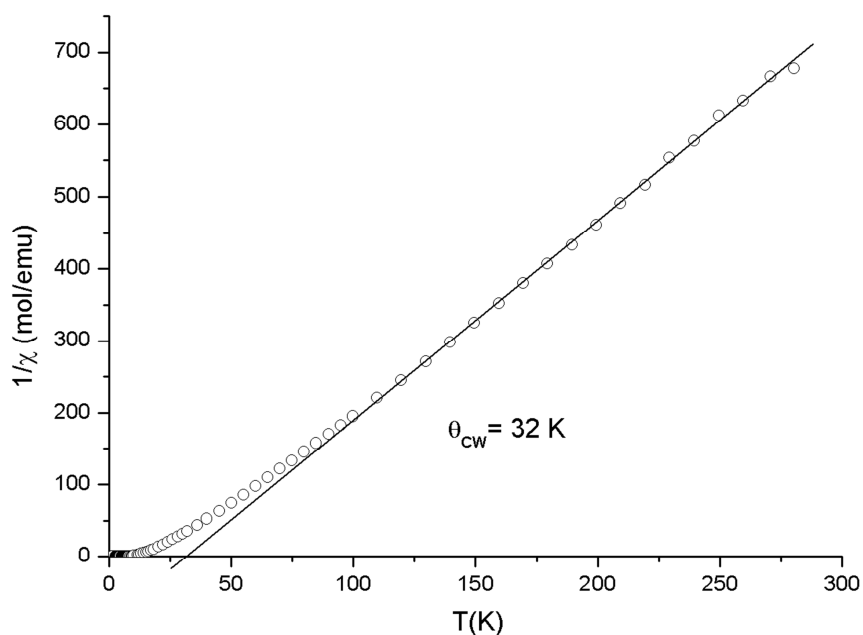


Figura 4.36 Representação  $1/\chi$  vs. T para o composto **1**. (○) Dados experimentais, (—) curva de Curie-Weiss.

# **CAPÍTULO 5**

## ***Conclusões***

De acordo com os objetivos iniciais deste trabalho e com os resultados obtidos no mesmo, conclui-se que:

I – O trabalho experimental desenvolvido permitiu a síntese e a elucidação de quatro estruturas inéditas de compostos de coordenação de fenilseleninato de Cu(II) com natureza molecular, supramolecular e polimérica. A reação do ácido fenilselenínico com acetato de Cu(II) monoidratado, em metanol, formou o composto de coordenação polimérico **1** na forma de pó microcristalino de coloração azul-clara, e a partir da solubilização deste em diferentes combinações de solventes, obtiveram-se cristais dos compostos **1**, **2**, **3** e **4**;

II – Os compostos **1**, **2**, **3** e **4**, na forma cristalina, tiveram suas estruturas determinadas pela técnica de difração de raios-X em monocristal. Os resultados permitiram a análise estrutural dos novos compostos, destacando a rede polimérica bidimensional de **1**, o composto **2** como um polímero unidimensional com caráter supramolecular devido à ligações de hidrogênio entre cadeias paralelas, o composto **3** como um polímero unidimensional e o composto **4** com caráter supramolecular no qual suas unidades moleculares estabelecem uma rede de ligações de hidrogênio. Foi possível também verificar diferentes geometrias de coordenação para o centro de Cu(II), os modos de coordenação do ligante fenilseleninato e as topologias para redes bidimensionais.

III – Com o auxílio de outras técnicas de análises, como espectroscopia de infravermelho, análise elementar e análise termogravimétrica, foi possível complementar a caracterização dos compostos a qual não está presente na literatura;

IV – Investigou-se as propriedades magnéticas para o composto polimérico **1** a baixa temperatura, com o auxílio de um magnetômetro do tipo SQUID, em que foi observado acoplamento ferromagnético entre os centros de Cu(II) em um mesmo plano, entre 10 e 6,3 K, e interações antiferromagnéticas entre planos paralelos abaixo de 6,3 K.



**Referências Bibliográficas**

1. Benfey, O. T. *From vital force to structural formulas*. Filadélfia: Beckman Center for the History of Chemistry, **1992**.
2. James, L. K. (Editor). *Nobel laureates in chemistry 1901-1992*. Salem: American Chemical Society and The Chemical Heritage Foundation, **1993**.
3. A. Vioux, J. Lê Bideau, H. Mutin e D. Leclercq. *Top Curr. Chem.*, **232**, 145-174, **2004**.
4. Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*. Germany. VHC Verlagsgesellschaft, **1995**.
5. Toma, H. E.; *Quím. Nova*, 14(3),189, **1991**.
6. Desiraju, G. R.; *J. Mol. Struc.*, (374), 191, **1996**
7. Beer, P. D.; Gale, P. A.; Smith, D. K.; *Supramolecular Chemistry*. New York, Oxford University Press, **1999**.
8. Wang, X-Q.; Cheng, J-K.; Wen, Y-H.; Zhang, J.; Li, Z-J.; Yao, Y-G.; *Inorg. Chem. Comm.*, **8**, 897-899, **2005**.
9. Desiraju, G.R.; Steiner, T.; *The Weak Hydrogen Bond*; Oxford, New York, 5-23, **1999**.
10. Schneider, H. J.; Yatsimirsky, A. K.; *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. England, John Wiley & Sons, LTD, **2000**.
11. Jeffrey, G. A; *An Introduction to Hydrogen Bonding*; Oxford University Press: Inc, **1997**.
12. Emsley, J.; *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 91, **1980**.
13. Braga, D.; Grepioni, F.; *Acc. Chem. Res.*; **33**, 601–608, **2000**.
14. Desiraju, G. R.; *Nature*; 412, 397–400, **2001**.
15. Zaworotko, M. J.; *Chem. Comm.*, 1–9, **2001**.
16. Batten, S. R.; Robson, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **37**, 1460–1494, **1998**.
17. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Oxford, 2ª Edição, **1998**.
18. Mugesh, G.; Singh H. B.; *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 347–357, **2000**.
19. Bryden, J. H.; McCullough, J. D. *Acta Cryst.*, **7**, 833-838, **1954**.

20. Shimizu, T.; Nakashima, Y.; Watanabe, I.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2151-2155, **2002**.
21. Shimizu, T.; Kamigata, N.; *Rev. Heteroat. Chem.*, 18, 11, **1998**.
22. Shimizu, T.; Kamigata, N.; *Org. Prep. Proced. Int.*, 29, 603, **1997**.
23. Patai, S., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, 1, An Interscience Publication, Jerusalem, **1986**.
24. Hambley, T. W.; Hocking, R. K.; *Dalton Trans.*, 969-978, **2005**.
25. Machado, A., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
26. Vicenti, J. R., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2007**.
27. Bessega, T., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2009**.
28. Shriver; Atkins, *Química Inorgânica*, Bookman, 4<sup>a</sup> Ed., Porto Alegre – RS, **2008**.
29. Farias, R.F., *Química de Coordenação – fundamentos e atualidades*, Editora Átomo, Campinas – SP, **2005**.
30. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Redi, J. K.; van Riju, J.; Vershoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1349-1356, **1984**.
31. Geim, A. K., *Physics Today*, 51, 36; **1998**.
32. Geim, A. K., Simon, M. D., Boamfa, M. I., Heflinger, L. O., *Nature*, 400,323, **1999**.
33. Kahn, O., *Molecular magnetism*, VCH: New York, **1993**.
34. Carlin, R. L., In *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, **1986**.
35. Gatteschi, D., Sessoli, R., Villain, J., *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
36. Rosenberg, H. M., *The Solid State*, 3<sup>a</sup> Ed., Oxford, New York, **1988**.
37. Walker, H. R.; *Fundamentos de Física*, vol. 3, 7<sup>a</sup> Ed., Editora LTC, São Paulo, **2008**.
38. Atkins, P.; Paula, J. de; *Físico-Química*, vol. 2, 8<sup>a</sup> Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, **2008**.
39. McCullough, J. D., Gould, E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 674-676, **1949**.
40. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **1960**.
41. Smith, R., *Conquering Chemistry*, McGraw Hill, Sydney, Australia, **1987**.
42. Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, **2002**.

43. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals", Ed. 3ª, Pergamom Press, **1988**.
44. McCullough, J. D.; Campbell, T. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1965-1966, **1945**.
45. BRUKER AXS Inc., SAINT V7.34A, Bruker Nonius area detector scaling and absorption correction, Madison wisconsin, 5371-5373, **2005**.
46. Sheldrick, G. M.; SADABS, Program for Empirical Absorption correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
47. Brandenburg, K., *Diamond*. Release 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
48. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, vol. 1 e vol. 2, 5ª Ed., Oxford University Press, Oxford, **1984**.
49. Colthup, N. B.; Daly, L. H. e Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3ª Ed., Academic Press, San Diego, **1990**.
50. Preti, C.; Tosi, G.; De Filippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 2203-2207, **1974**.
51. Preti, C.; Tosi, G. *Spectrochim. Acta*, **31A**, 1139-1142, **1975**.
52. Preti, C.; Tosi, G.; Zanini, P. *J. Coord. Chem.*, **10**, 143-147, **1980**.
53. Siqueira, M. R.; Tonetto, T. C.; Rizzatti, M. R.; Lang, E. S.; Ellena, J.; Burrow, R. A., *Inorg. Chem. Comm.*, **9**, 537-540, **2006**.
54. Hahn, T.; *International Tables of Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
55. Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71, **1969**.

---

# ANEXO A

---

## *Espectros de Infravermelho*

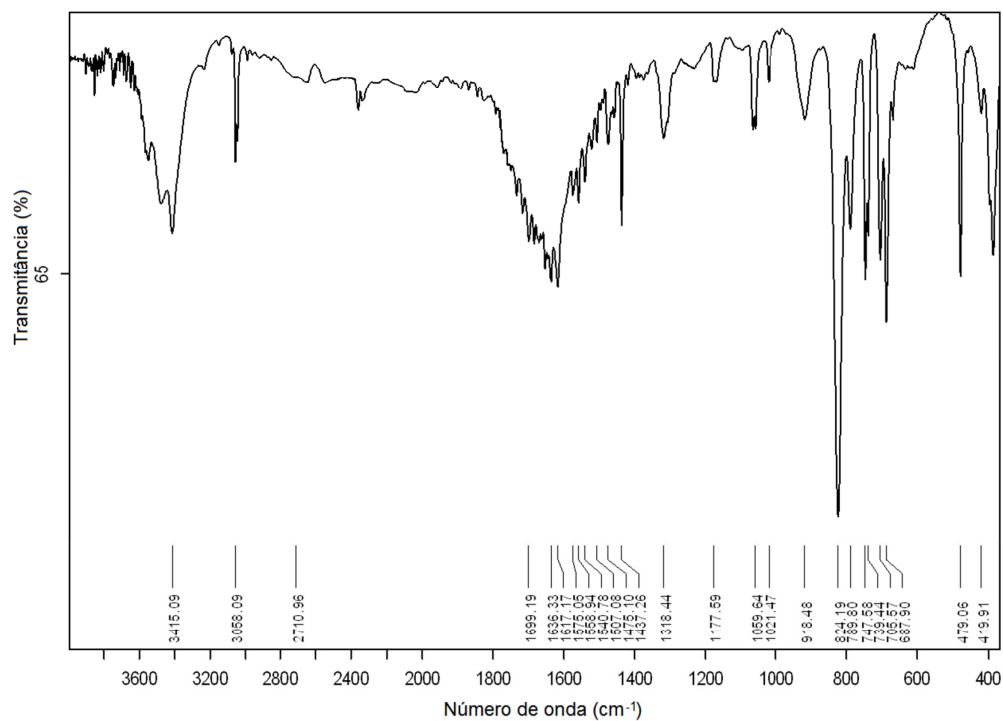


Figura 1.A Espectro de infravermelho: ácido fenilselenínico.

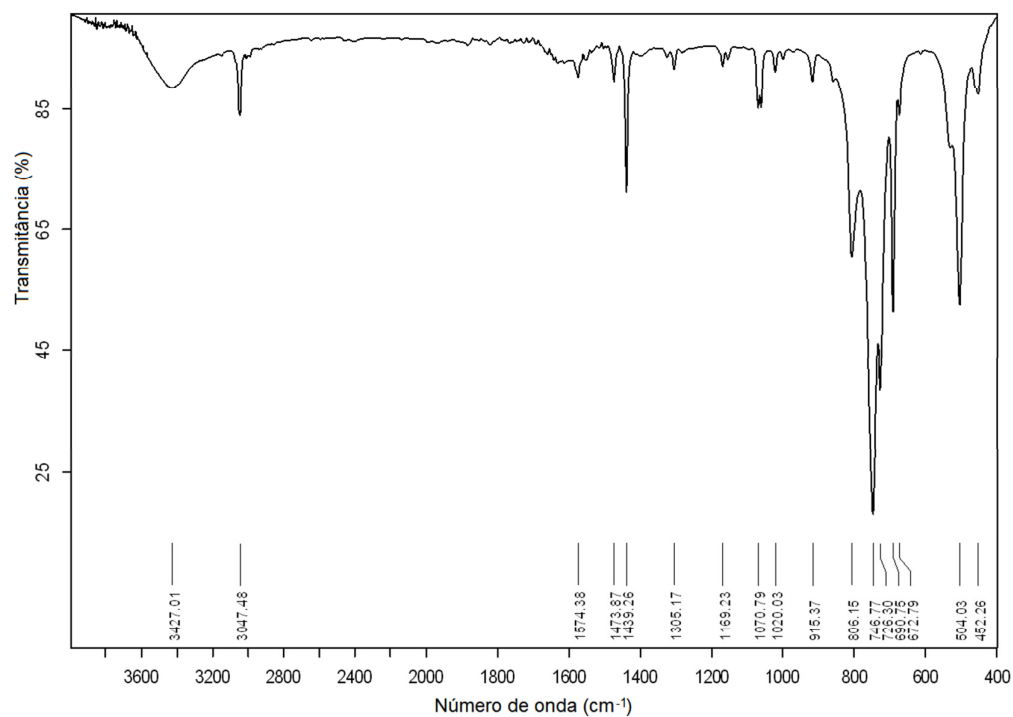


Figura 2.A Espectro de infravermelho: *catena*-poli-[Cu(μ₂-O₂SePh)₂], 1 – pó.

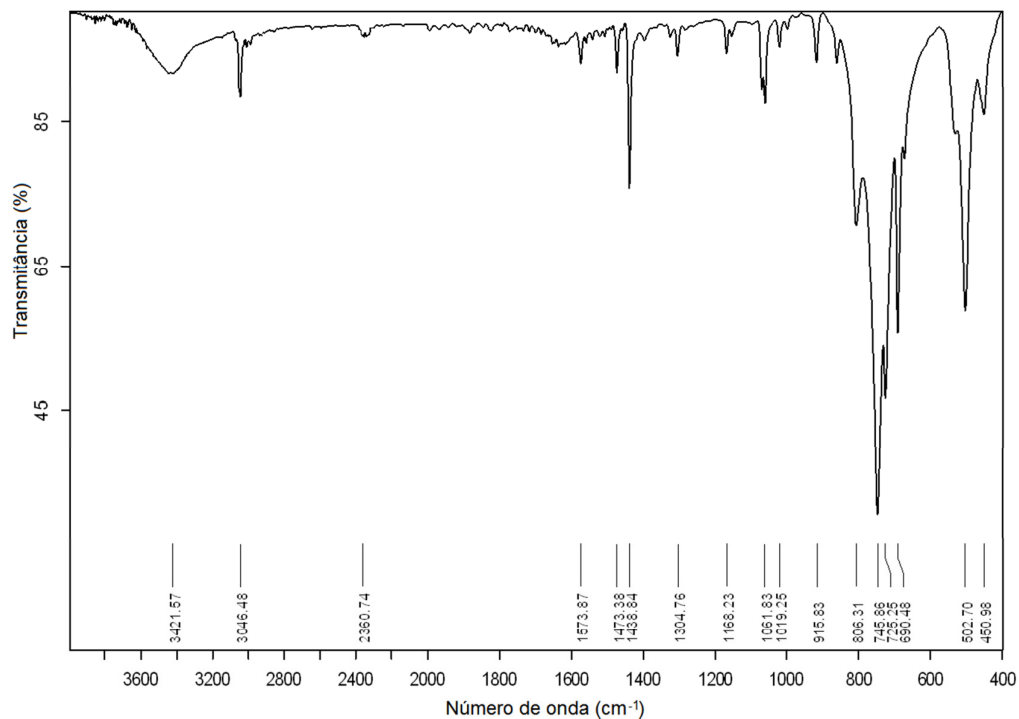


Figura 3.A Espectro de infravermelho: cristais de *catena*-poli-[Cu(μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], 1.

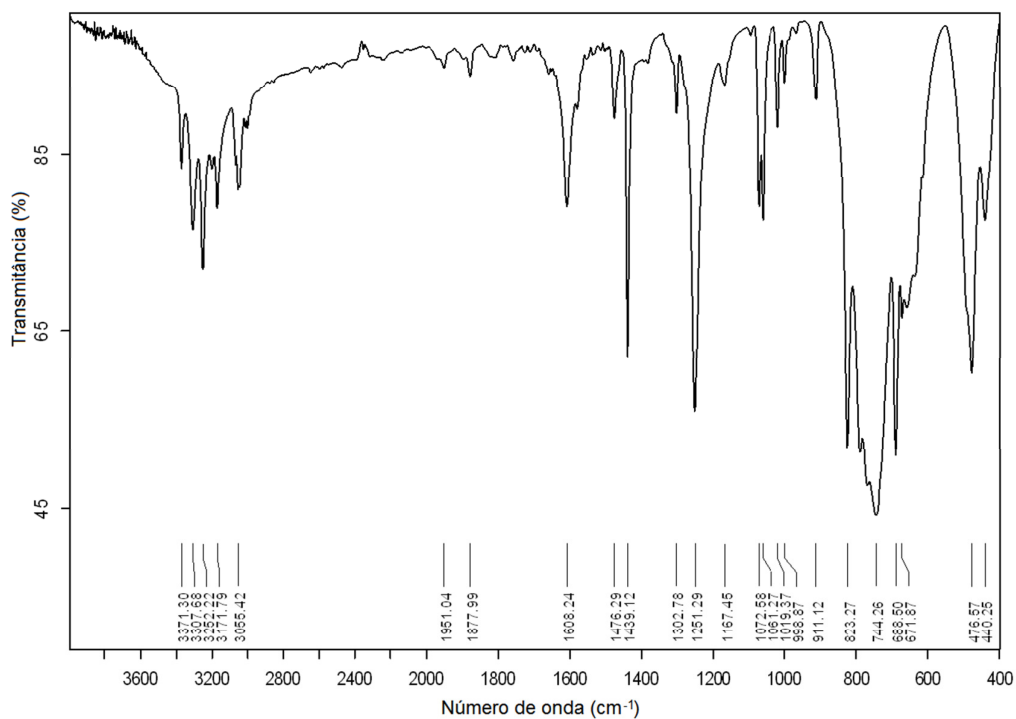


Figura 4.A Espectro de infravermelho: *catena*-poli-[Cu(μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], 2.

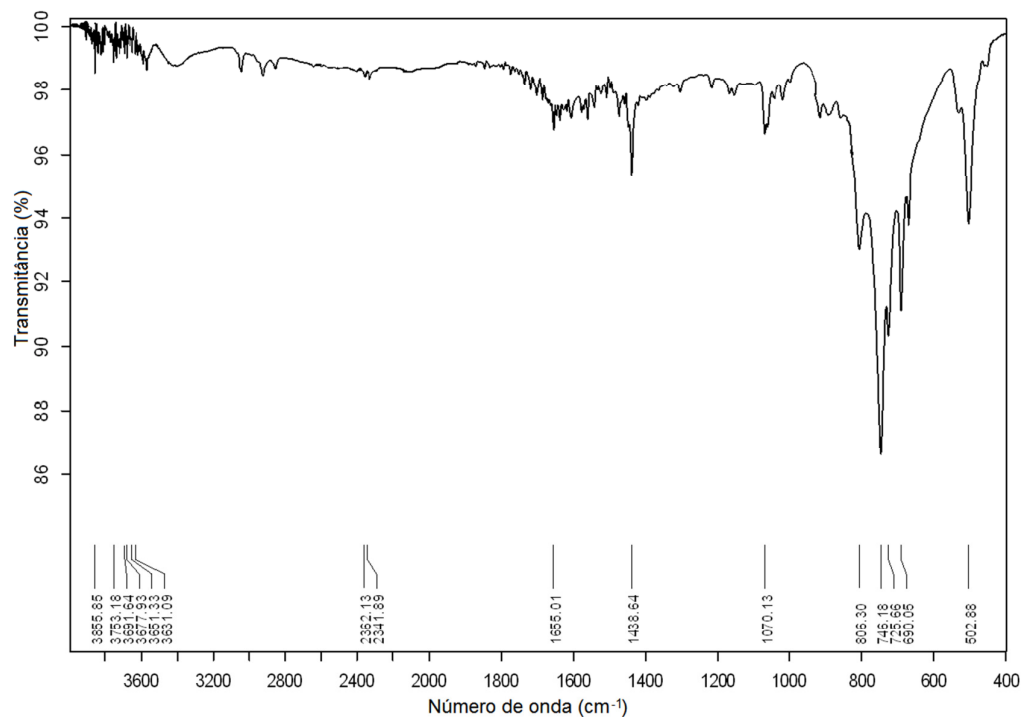


Figura 5.A Espectro de infravermelho: *catena*-poli-[Cu(μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>SePh)(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)]·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, **3**.

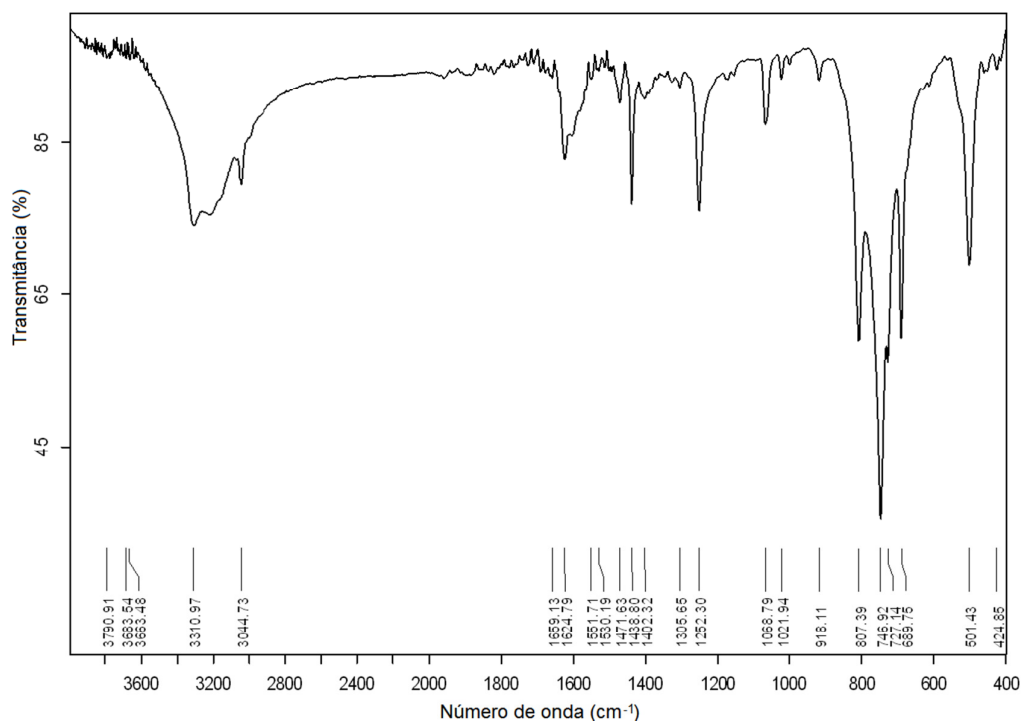


Figura 6.A Espectro de infravermelho: poli-[Cu(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], **4**.

---

# ANEXO B

---

## ***Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos Compostos***



**Observações:**

- ◆ O parâmetro de deslocamento isotrópico ( $U_{eq}$ ) corresponde a um terço do traço do tensor  $U^{ij}$  ortogonalizado.
- ◆ O fator exponencial de deslocamento termal anisotrópico ( $U^{ij}$ ) é dado pela expressão:  $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$ .
- ◆ As incertezas estimadas estão entre parênteses.

**B.1. Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento termal isotrópicos equivalentes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides do composto 1.**

	x	y	z	$U_{eq}$
Se(1)	1228(1)	1785(1)	7369(1)	30(1)
Cu(1)	0	5000	5000	28(1)
C(1)	2290(3)	3781(8)	7887(6)	34(1)
C(2)	2151(4)	5804(8)	8644(6)	40(1)
C(6)	3189(4)	3135(9)	7578(7)	45(1)
C(4)	3825(4)	6469(10)	8879(8)	57(2)
C(5)	3963(4)	4504(12)	8083(9)	63(2)
C(3)	2936(4)	7138(9)	9150(8)	50(1)
O(2)	1203(2)	985(5)	9402(4)	32(1)
O(1)	298(2)	3582(5)	7141(4)	36(1)

**B.2. Parâmetros de deslocamentos termal anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para os átomos não hidrogenóides do composto 1.**

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Se(1)	35(1)	32(1)	22(1)	0(1)	5(1)	2(1)
Cu(1)	31(1)	30(1)	23(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(1)	41(3)	38(2)	23(2)	7(2)	5(2)	-2(2)
C(2)	43(3)	44(3)	34(3)	3(2)	8(2)	0(2)
C(6)	39(3)	49(3)	47(3)	1(2)	10(2)	4(2)
C(4)	47(3)	66(4)	56(4)	7(3)	0(3)	-15(3)
C(5)	34(3)	82(4)	73(5)	6(4)	9(3)	-2(3)
C(3)	58(4)	44(3)	45(3)	-3(2)	1(3)	-10(2)
O(2)	31(2)	41(2)	24(2)	5(1)	1(1)	-2(1)
O(1)	37(2)	42(2)	30(2)	5(1)	5(1)	10(1)

**B.3.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides do composto **2**.

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	2737(1)	2511(1)	207(1)	8(1)
Se(1)	5549(1)	-524(1)	1261(1)	8(1)
Se(2)	4564(1)	5488(1)	-1217(1)	8(1)
C(22)	406(3)	6969(2)	-2316(2)	16(1)
C(21)	2361(3)	5949(2)	-2268(1)	11(1)
C(24)	-842(4)	6410(3)	-3724(2)	24(1)
C(23)	-1208(3)	7198(3)	-3049(2)	22(1)
C(26)	2733(4)	5168(2)	-2944(2)	17(1)
C(25)	1113(4)	5406(3)	-3676(2)	24(1)
O(21)	2604(2)	4761(1)	-355(1)	9(1)
O(11)	2857(2)	287(2)	791(1)	11(1)
O(22)	5244(2)	2696(2)	1106(1)	11(1)
O(12)	4495(2)	2310(2)	-1141(1)	11(1)
N(1)	-521(3)	2434(2)	-283(1)	12(1)
C(11)	4834(3)	-963(2)	2581(1)	11(1)
C(15)	6064(4)	-959(3)	4124(2)	21(1)
C(16)	6443(3)	-578(2)	3171(2)	17(1)
C(14)	4059(4)	-1723(3)	4486(2)	22(1)
C(13)	2441(4)	-2103(3)	3897(2)	23(1)
C(12)	2820(3)	-1726(2)	2940(2)	19(1)

**B.4.** Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para os átomos não hidrogenóides do composto **2**.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cu(1)	8(1)	6(1)	11(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
Se(1)	9(1)	7(1)	10(1)	-3(1)	-1(1)	0(1)
Se(2)	9(1)	6(1)	9(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(22)	15(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	0(1)	-1(1)
C(21)	13(1)	10(1)	11(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
C(24)	25(1)	29(1)	14(1)	2(1)	-11(1)	-7(1)
C(23)	14(1)	24(1)	22(1)	1(1)	-5(1)	0(1)
C(26)	24(1)	13(1)	15(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
C(25)	36(1)	20(1)	16(1)	-7(1)	-7(1)	-6(1)
O(21)	10(1)	6(1)	11(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
O(11)	10(1)	7(1)	14(1)	-1(1)	-5(1)	0(1)
O(22)	13(1)	7(1)	14(1)	-3(1)	-3(1)	-2(1)
O(12)	16(1)	5(1)	13(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
N(1)	12(1)	9(1)	18(1)	-5(1)	-2(1)	1(1)
C(11)	14(1)	8(1)	11(1)	-3(1)	-1(1)	2(1)
C(15)	29(1)	23(1)	12(1)	-6(1)	-6(1)	-2(1)
C(16)	17(1)	18(1)	14(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
C(14)	31(1)	22(1)	12(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
C(13)	23(1)	26(1)	19(1)	-4(1)	6(1)	-4(1)
C(12)	18(1)	23(1)	17(1)	-7(1)	1(1)	-5(1)

**B.5.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides do composto **3**.

	x	y	z	U(eq)
C(11)	283(2)	-443(2)	-797(3)	15(1)
C(12)	144(3)	-1050(2)	93(3)	26(1)
C(13)	-753(3)	-1409(2)	-23(4)	32(1)
C(14)	-1510(3)	-1156(2)	-1046(4)	30(1)
C(15)	-1368(3)	-555(2)	-1949(4)	29(1)
C(16)	-469(3)	-189(2)	-1827(3)	22(1)
C(21)	5432(2)	-544(2)	5248(3)	14(1)
C(22)	5556(2)	-1136(2)	6230(3)	18(1)
C(23)	6362(2)	-1597(2)	6247(3)	22(1)
C(24)	7056(3)	-1458(2)	5319(4)	26(1)
C(25)	6942(3)	-847(2)	4365(3)	26(1)
C(26)	6135(2)	-389(2)	4322(3)	20(1)
C(31)	6379(2)	4516(2)	833(3)	16(1)
C(32)	6574(3)	3943(2)	-114(3)	23(1)
C(33)	7471(3)	3591(2)	79(4)	29(1)
C(34)	8179(3)	3813(2)	1200(4)	29(1)
C(35)	7983(3)	4389(2)	2142(4)	27(1)
C(36)	7080(2)	4748(2)	1947(3)	20(1)
C(41)	1211(2)	4533(2)	5130(3)	13(1)
C(42)	1108(2)	3938(2)	4148(3)	18(1)
C(43)	318(3)	3457(2)	4132(4)	24(1)
C(44)	-385(2)	3586(2)	5067(3)	24(1)
C(45)	-291(3)	4190(2)	6016(3)	26(1)
C(46)	518(3)	4666(2)	6062(3)	23(1)
C(52)	2970(2)	2180(2)	3695(3)	17(1)
C(53)	3207(2)	2928(2)	3948(3)	17(1)
C(54)	3617(3)	3333(2)	2890(3)	19(1)
C(55)	3775(2)	2967(2)	1604(3)	18(1)
C(56)	3525(2)	2217(2)	1436(3)	16(1)
C(62)	2559(3)	7016(2)	2647(3)	20(1)
C(63)	2266(3)	7766(2)	2485(3)	25(1)
C(64)	2970(3)	8313(2)	2480(3)	24(1)
C(65)	3942(3)	8106(2)	2651(3)	24(1)
C(66)	4172(2)	7344(2)	2824(3)	18(1)
C(82)	-166(3)	8371(2)	5221(3)	27(1)
C(83)	648(3)	8056(2)	6016(4)	28(1)
C(84)	936(3)	7344(2)	5643(4)	29(1)
C(85)	391(3)	6975(2)	4516(4)	29(1)
C(86)	-412(3)	7332(2)	3780(4)	28(1)
C(92)	7149(3)	2277(2)	6558(4)	33(1)
C(93)	6299(3)	1952(2)	5882(4)	34(1)
C(94)	5744(3)	2354(2)	4780(4)	37(1)
C(95)	6071(3)	3053(2)	4402(4)	36(1)
C(96)	6931(3)	3330(2)	5142(4)	32(1)
Cu(1)	2851(1)	650(1)	2199(1)	12(1)
Cu(2)	3791(1)	5606(1)	2846(1)	13(1)
N(51)	3129(2)	1816(1)	2458(2)	13(1)
N(61)	3492(2)	6805(1)	2810(2)	15(1)
N(81)	-698(2)	8026(2)	4106(3)	31(1)
N(91)	7473(2)	2951(2)	6202(3)	34(1)
O(11)	1706(2)	70(1)	1256(2)	17(1)
O(12)	2243(2)	-680(1)	-1003(2)	14(1)

O(21)	4118(2)	151(1)	3242(2)	15(1)
O(22)	3454(2)	-652(1)	5389(2)	13(1)
O(31)	4964(2)	5067(1)	2343(2)	20(1)
O(32)	4435(2)	4298(1)	-168(2)	14(1)
O(41)	2489(2)	5213(1)	3476(2)	16(1)
O(42)	3197(2)	4424(1)	5822(2)	14(1)
Se(1)	1534(1)	57(1)	-599(1)	12(1)
Se(2)	4240(1)	55(1)	5079(1)	12(1)
Se(3)	5129(1)	5034(1)	544(1)	12(1)
Se(4)	2392(1)	5128(1)	5276(1)	12(1)

**B.6.** Parâmetros de deslocamentos termais anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para os átomos não hidrogenóides do composto **3**.

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(11)	16(2)	15(2)	15(1)	-6(1)	2(1)	-1(1)
C(12)	24(2)	26(2)	27(2)	5(1)	-3(1)	-6(2)
C(13)	31(2)	30(2)	33(2)	5(1)	0(2)	-12(2)
C(14)	18(2)	38(2)	36(2)	-11(2)	5(2)	-10(2)
C(15)	16(2)	34(2)	34(2)	-8(2)	-4(1)	2(2)
C(16)	22(2)	24(2)	19(1)	-3(1)	-1(1)	-1(2)
C(21)	11(2)	16(2)	13(1)	-4(1)	0(1)	1(1)
C(22)	17(2)	21(2)	15(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(23)	19(2)	19(2)	28(2)	4(1)	0(1)	3(1)
C(24)	20(2)	27(2)	30(2)	-2(1)	2(2)	7(2)
C(25)	17(2)	33(2)	29(2)	0(1)	10(1)	0(2)
C(26)	17(2)	21(2)	22(2)	4(1)	7(1)	1(1)
C(31)	11(2)	22(2)	14(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(32)	25(2)	21(2)	22(2)	-2(1)	1(1)	2(1)
C(33)	26(2)	29(2)	31(2)	-2(1)	4(2)	14(2)
C(34)	18(2)	36(2)	34(2)	4(2)	1(2)	12(2)
C(35)	17(2)	39(2)	26(2)	2(2)	-2(1)	3(2)
C(36)	16(2)	24(2)	20(2)	-4(1)	2(1)	0(1)
C(41)	16(2)	11(1)	12(1)	4(1)	1(1)	-1(1)
C(42)	14(2)	20(2)	20(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(43)	18(2)	22(2)	32(2)	-3(1)	2(1)	-4(1)
C(44)	12(2)	28(2)	30(2)	5(1)	-1(1)	-8(1)
C(45)	19(2)	34(2)	28(2)	6(1)	12(1)	4(2)
C(46)	22(2)	24(2)	22(2)	-1(1)	6(1)	0(1)
C(52)	22(2)	17(2)	13(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(53)	26(2)	14(1)	12(1)	-4(1)	1(1)	0(1)
C(54)	27(2)	11(1)	17(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
C(55)	24(2)	15(1)	14(1)	5(1)	2(1)	-2(1)
C(56)	21(2)	16(1)	11(1)	2(1)	2(1)	-1(1)
C(62)	24(2)	18(2)	17(2)	1(1)	2(1)	5(1)
C(63)	32(2)	25(2)	20(2)	5(1)	9(1)	12(2)
C(64)	46(3)	15(1)	11(2)	2(1)	7(2)	7(2)
C(65)	42(2)	13(2)	16(2)	-2(1)	5(1)	-6(1)
C(66)	23(2)	18(2)	14(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
C(82)	28(2)	26(2)	29(2)	-4(1)	10(2)	-1(2)
C(83)	30(2)	30(2)	25(2)	2(1)	4(2)	-9(2)
C(84)	24(2)	29(2)	34(2)	11(1)	1(2)	-2(2)
C(85)	28(2)	25(2)	34(2)	-1(1)	9(2)	-4(2)
C(86)	23(2)	38(2)	24(2)	-5(1)	7(1)	-4(2)

C(92)	20(2)	50(2)	29(2)	7(2)	4(2)	-1(2)
C(93)	24(2)	41(2)	38(2)	-7(2)	8(2)	-4(2)
C(94)	22(2)	48(2)	40(2)	-18(2)	-4(2)	3(2)
C(95)	33(2)	44(2)	27(2)	-6(2)	-5(2)	17(2)
C(96)	25(2)	41(2)	31(2)	1(2)	2(2)	-1(2)
Cu(1)	15(1)	13(1)	9(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
Cu(2)	15(1)	13(1)	9(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
N(51)	18(2)	11(1)	10(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
N(61)	22(2)	13(1)	9(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
N(81)	25(2)	41(2)	27(2)	-4(1)	4(1)	6(1)
N(91)	20(2)	50(2)	31(2)	7(1)	0(1)	-5(2)
O(11)	17(1)	25(1)	9(1)	-2(1)	4(1)	-5(1)
O(12)	19(1)	13(1)	12(1)	0(1)	7(1)	3(1)
O(21)	14(1)	22(1)	11(1)	7(1)	4(1)	3(1)
O(22)	13(1)	15(1)	11(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
O(31)	16(1)	35(1)	10(1)	-1(1)	3(1)	7(1)
O(32)	17(1)	13(1)	11(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
O(41)	16(1)	21(1)	11(1)	5(1)	1(1)	-3(1)
O(42)	17(1)	11(1)	12(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Se(1)	13(1)	12(1)	10(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
Se(2)	14(1)	12(1)	10(1)	1(1)	3(1)	0(1)
Se(3)	12(1)	15(1)	10(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Se(4)	14(1)	12(1)	11(1)	1(1)	1(1)	-1(1)

**B.7.** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamento termais isotrópicos equivalentes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides do composto **4**.

	x	y	z	U(eq)
C(11)	4027(4)	5295(6)	3929(1)	12(1)
C(12)	3506(4)	7368(7)	3961(2)	16(1)
C(13)	2477(4)	7770(7)	4290(2)	16(1)
C(14)	2022(4)	6096(7)	4591(2)	18(1)
C(15)	2575(4)	4030(7)	4564(2)	16(1)
C(16)	3578(4)	3621(6)	4232(2)	15(1)
C(21)	8274(4)	9278(6)	1035(1)	12(1)
C(22)	8712(4)	7145(6)	1029(1)	14(1)
C(23)	9721(4)	6574(7)	710(2)	17(1)
C(24)	10262(4)	8115(8)	392(2)	20(1)
C(25)	9797(4)	10229(7)	393(2)	20(1)
C(26)	8796(4)	10823(7)	716(2)	17(1)
Cu(1)	6157(1)	7440(1)	2485(1)	10(1)
N(1)	7089(3)	9165(6)	3004(2)	13(1)
N(2)	5236(4)	5714(6)	1961(2)	13(1)
O(2)	4929(3)	10806(6)	2332(1)	17(1)
O(1)	7386(3)	4064(5)	2620(1)	15(1)
O(11)	4862(3)	6309(4)	2990(1)	12(1)
O(12)	4879(3)	2091(4)	3311(1)	15(1)
O(21)	7450(3)	8568(4)	1980(1)	13(1)
O(22)	7501(3)	12728(4)	1632(1)	16(1)
Se(1)	5392(1)	4623(1)	3448(1)	10(1)
Se(2)	6936(1)	10213(1)	1509(1)	11(1)

**B.8.** Parâmetros de deslocamentos termiais anisotrópicos ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) para os átomos não hidrogenóides do composto **4**.

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(11)	13(2)	14(2)	8(2)	-4(1)	-1(1)	0(1)
C(12)	20(2)	14(2)	14(2)	0(2)	1(2)	-1(2)
C(13)	16(2)	16(2)	18(2)	-6(2)	-2(2)	8(2)
C(14)	16(2)	25(2)	14(2)	-8(2)	2(2)	-3(2)
C(15)	19(2)	17(2)	12(2)	-1(2)	4(2)	-7(2)
C(16)	20(2)	12(2)	14(2)	3(2)	1(2)	3(2)
C(21)	9(2)	14(2)	12(2)	1(2)	-2(1)	-1(1)
C(22)	16(2)	12(2)	14(2)	0(2)	-1(2)	-1(1)
C(23)	20(2)	11(2)	19(2)	-1(2)	1(2)	3(2)
C(24)	16(2)	28(3)	15(2)	-1(2)	6(2)	5(2)
C(25)	22(2)	19(2)	19(2)	6(2)	6(2)	5(2)
C(26)	17(2)	14(2)	20(2)	2(2)	1(2)	3(2)
Cu(1)	10(1)	11(1)	9(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
N(1)	11(2)	14(2)	14(2)	-2(2)	0(1)	2(1)
N(2)	12(2)	12(2)	14(2)	1(1)	-2(1)	-2(1)
O(2)	13(2)	24(2)	15(2)	-4(1)	1(1)	3(1)
O(1)	11(2)	20(2)	14(2)	-4(1)	-4(1)	1(1)
O(11)	11(1)	14(2)	12(1)	3(1)	0(1)	0(1)
O(12)	17(1)	13(1)	15(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
O(21)	10(1)	14(2)	14(1)	3(1)	0(1)	-2(1)
O(22)	18(1)	11(1)	19(2)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Se(1)	10(1)	11(1)	11(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Se(2)	10(1)	11(1)	10(1)	0(1)	0(1)	-1(1)