

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E
CARACTERIZAÇÃO DE SELENINATOS DE
MANGANÊS(II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Giancarlo Zuchetto Belmonte

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E CARACTERIZAÇÃO DE SELENINATOS DE MANGANÊS(II)

Giancarlo Zuchetto Belmonte

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa 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
2012**

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

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

**SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E CARACTERIZAÇÃO DE
SELENINATOS DE MANGANÊS(II)**

elaborada por
Giancarlo Zuchetto Belmonte

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Robert Alan Burrow
Departamento de Química – UFSM

Prof. Dr. Cristiano Giacomelli
Departamento de Química – UFSM

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim
Instituto de Química – UNESP

Santa Maria, 09 de março de 2012.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e oportunidades que me concedeu;

A minha família, Jerusa, Helena e Vicente, pelo apoio e compreensão nesses longos períodos afastado de sua essencial companhia;

Aos familiares e amigos de Santiago/RS que tanto apoio e força deram-me nas dificuldades que enfrentei;

Aos colegas e amigos do Lab. 1441 e da Química – Cristina, Juliano, Daiane, Cati, Rafael, Joice, César, Ricardo, Valéria, Augusto, Paulinho, Aline, Fran, Gugu – pelo companheirismo, amizade, estudos em grupo, troca de ideias e momentos alegres e memoráveis no laboratório;

Ao prof. Dr. Robert Burrow pela orientação, incentivo e pelos conhecimentos transmitidos;

Aos professores, pela paciência, compreensão e conhecimento construído;

Aos professores da banca, Cristiano Giacomelli e Marco Cebim, por terem dedicado parte do tempo para examinarem meu trabalho e trazerem sugestões para melhorá-lo;

Aos funcionários da Química, Ademir e Valéria, pelo atendimento e disposição, em especial a Maria de Fátima e Rosângela pela amizade, pelo carinho e pelos cafezinhos revigorantes;

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM) da UFSM pelo auxílio na operação do difratômetro de raio X para pós;

Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

SÍNTESE, ANÁLISE ESTRUTURAL E CARACTERIZAÇÃO DE SELENINATOS DE MANGANÊS(II)

AUTOR: GIANCARLO ZUCHETTO BELMONTE

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERT ALAN BURROW

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 09 de março de 2012.

Neste trabalho três novos compostos foram sintetizados e caracterizados a partir dos pré-ligantes ácido fenilselenínico **1**, ácido 4-metilfenilselenínico **2**, ácido 4-clorofenilselenínico **3** e ácido 4-bromofenilselenínico **4**. As reações foram realizadas empregando-se sais de amônio dos ácidos selenínicos e o sal do metal Mn(II). Monocristais apropriados para difração de raio X foram obtidos através de síntese hidrotérmica ou a partir dos filtrados das reações. Dos compostos obtidos, dois são moleculares: $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2A** e $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A**; os demais são polímeros de coordenação: *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ **1B**, *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4B**, *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$ **1C**, *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2C**, *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3C** e *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4C**. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difração de raio X em pó, difração de raio X em monocristal, análise elementar e termogravimetria.

ABSTRACT

Master Course Dissertation
Graduation Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF MANGANESE(II) SELENINATES

AUTHOR: GIANCARLO ZUCHETTO BELMONTE

ADVISER: PROF. DR. ROBERT ALAN BURROW

Defense Place and Date: Santa Maria, March 9nd, 2012.

In this study three novel compounds were synthesized and characterized from pre-ligands phenylseleninic acid **1**, 4-methylphenylseleninic acid **2**, 4-chlorophenylseleninic acid **3** and 4-bromophenylseleninic acid **4**. The reactions were carried out using ammonium salts of seleninic acids and metal salt Mn(II). Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained by hydrothermal synthesis reactions or in the filtrates. Of the compounds obtained, two are molecular: $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2A** and $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A**, while the remaining are coordination polymers: *phyllo*-*poli*- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ **1B**, *phyllo*-*poli*- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4B**, *phyllo*-*poli*- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$ **1C**, *phyllo*-*poli*- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2C**, *phyllo*-*poli*- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3C** e *phyllo*-*poli*- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4C**. The products were characterized by infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, single-crystal X-ray diffraction, elemental analysis and thermogravimetric analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comparação entre valores de pKa, em água, para o ácido fenilselenínico e seus correspondentes oxiácidos de S e C	15
Figura 2. Exemplos dos modos de coordenação mais comuns do ligante fenilseleninato com um centro metálico genérico M.....	16
Figura 3. Projeção de empacotamento das moléculas do ácido fenilselenínico mostrando duas cadeias paralelas formadas na direção cristalográfica [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio.	24
Figura 4. Equilíbrios envolvendo compostos de selênio.....	25
Figura 5. Espectro de infravermelho do ácido 4-metilfenilselenínico 2	26
Figura 6. Sobreposição dos espectros de infravermelho dos ácidos fenilselenínico 1 e 4-clorofenilselenínico 3	27
Figura 7. Rota sintética geral para a obtenção dos compostos envolvendo seleninatos.	44
Figura 8. Rota de síntese para o difenildisseleneto.....	46
Figura 9. Reação de oxidação do difenildisseleneto para a obtenção do ácido fenilselenínico.....	47
Figura 10. Projeção da unidade assimétrica do composto 2	49
Figura 11. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo 3A evidenciando a geometria de coordenação do átomo de manganês	50
Figura 12. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo 1B evidenciando a geometria de coordenação do átomo de manganês	51
Figura 13. Camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico bc evidenciando a distância interplanar.	56
Figura 14. Projeção do plano cristalográfico <i>bc</i>	57
Figura 15. Difratogramas de raio X em pó dos compostos hidratados.....	59
Figura 16. Difratogramas de raio X em pó dos compostos desidratados.	61
Figura 17. Curvas termogravimétricas do 2A e 2C	64
Figura 18. Espectros de infravermelho dos compostos hidratados.	67
Figura 19. Espectros de infravermelho do pré-ligante 3 e do complexo 3A	68
Figura 20. Espectros de infravermelho dos compostos desidratados.	69
Figura 21. Espectros de infravermelho do 3A e do polímero desidratado 3C	70

Figura 22. Gráfico de temperatura de decomposição <i>versus</i> $\Delta v_{\text{Se-O}}$ para os compostos hidratados e desidratados com seus diferentes ligantes.....	73
Figura 23. Ácido bisfenilselenínico.....	76
Figura 24. Estruturas de $\text{Tl}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})$ e $\text{Tl}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Se})$ vistos (a) e (c) ao longo do eixo <i>b</i> , e (b) e (d) ao longo do eixo <i>c</i>	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas cristalinas anteriormente determinadas e relatadas na literatura	21
Tabela 2. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho para os pré-ligantes.....	26
Tabela 3. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas	30
Tabela 4. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas	31
Tabela 5. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para os complexos 1B , 2A e 3A	53
Tabela 6. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares (Å, °)	54
Tabela 7. Médias dos parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares (Å, °)	55
Tabela 8. Distâncias e ângulos de maior interesse verificados nas estruturas determinadas.....	57
Tabela 9. Distâncias (d_{hkl}) referentes aos picos [100] obtidos via difração de raio X dos pós.....	60
Tabela 10. Dados termogravimétricos relacionados à perda de massa do co-ligante	63
Tabela 11. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho.	66
Tabela 12. Resumo das bandas de estiramento simétrico e assimétrico Se–O relacionadas com as respectivas distâncias das ligações para os compostos com estruturas cristalinas determinadas (cm^{-1}).....	71
Tabela 13. Comprimentos de ligações Mn-O (Å)	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

C. S. D.	Cambridge Structural Database
v_s	estiramento axial simétrico
v_{as}	estiramento axial assimétrico
δ	deformação angular
Goof	goodness-of-fit (parâmetro de correlação)
V	volume da cela unitária
Z	número de fórmulas elementares por cela unitária
ρ_{calc}	densidade calculada
μ	coeficiente de absorção
T_{min}	transmissão mínima
T_{max}	transmissão máxima
R_{int} , R_{sig} , R_1 e wR_2	Índices de discordância
I	intensidade das reflexões coletadas

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução e Objetivos	14
1.1. Introdução	15
1.2. Objetivos	17
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1. Ácidos selenínicos e seleninatos metálicos	20
2.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	25
Capítulo 3. Parte Experimental.....	28
3.1. Materiais e Métodos.....	29
3.1.1. Solventes e reagentes.....	29
3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	29
3.1.3. Difração de raio X em monocristal.....	29
3.1.4. Análise termogravimétrica	32
3.1.5. Análise elementar.....	32
3.1.6. Difração de raio X em pó.....	32
3.1.7. Ponto de fusão	33
3.2. Procedimentos Experimentais	33
3.2.1. Síntese do disseleneto de difenila	33
3.2.2. Síntese do bis(4-metilfenil)disseleneto.....	34
3.2.3. Síntese do bis(4-clorofenil)disseleneto.....	34
3.2.4. Síntese do bis(4-bromofenil)disseleneto	35
3.2.5. Síntese do ácido fenilselenínico 1	35
3.2.6. Síntese do ácido 4-metilfenilselenínico 2	36
3.2.7. Síntese do ácido 4-clorofenilselenínico 3	36
3.2.8. Síntese do ácido 4-bromofenilselenínico 4	37
3.2.9. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[Mn(OH ₂) ₂ (O ₂ SePh) ₂] 1B	37
3.2.10. Síntese do composto [Mn(OH ₂) ₄ (O ₂ SeC ₆ H ₄ Me) ₂] 2A	38
3.2.11. Síntese do composto [Mn(OH ₂) ₄ (O ₂ SeC ₆ H ₄ Cl) ₂] 3A	39
3.2.12. Síntese do composto [Mn(OH ₂) ₂ (O ₂ SeC ₆ H ₄ Br) ₂] 4B	40
3.2.13. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[Mn(O ₂ SePh) ₂] 1C	40
3.2.14. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[Mn(O ₂ SeC ₆ H ₄ Me) ₂] 2C	41
3.2.15. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[Mn(O ₂ SeC ₆ H ₄ Cl) ₂] 3C	41

3.2.16. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[Mn(O ₂ SeC ₆ H ₄ Br) ₂] 4C	42
Capítulo 4. Resultados e Discussão	43
4.1. Generalidades	44
4.2. Metodologias sintéticas.....	45
4.2.1. Síntese do difenildisseleneto.....	45
4.2.2. Síntese do ácido fenilselenínico	47
4.2.3. Síntese dos compostos fenilseleninatos de Mn(II).....	47
4.3. Discussão das estruturas cristalinas dos pré-ligantes	48
4.4. Discussão dos compostos tetra hidratados [Mn(OH ₂) ₄ (O ₂ SeC ₆ H ₄ Me) ₂] 2A , [Mn(OH ₂) ₄ (O ₂ SeC ₆ H ₄ Cl) ₂] 3A , di hidratados <i>phyllo</i> -poli-[Mn(OH ₂) ₂ (O ₂ SePh) ₂] 1B , [Mn(OH ₂) ₂ (O ₂ SeC ₆ H ₄ Br) ₂] 4B e dos compostos desidratados <i>phyllo</i> -poli- [Mn(O ₂ SePh) ₂] 1C , <i>phyllo</i> -poli-[Mn(O ₂ SeC ₆ H ₄ Me) ₂] 2C , <i>phyllo</i> -poli- [Mn(O ₂ SeC ₆ H ₄ Cl) ₂] 3C e <i>phyllo</i> -poli- [Mn(O ₂ SeC ₆ H ₄ Br) ₂] 4C	49
4.4.1. Estruturas cristalinas dos compostos hidratados	50
4.4.2. Difração de raio X em pó.....	58
4.4.3. Análise termogravimétrica	63
4.4.4. Discussão de espectroscopia na região do infravermelho dos compostos 1B , 2A , 3A , 4B , e seus respectivos desidratados 1C , 2C , 3C e 4C	64
4.5. Discussão geral	70
Capítulo 5. Conclusões e Perspectivas Futuras	74
5.1. Conclusões	75
5.2. Perspectivas futuras	75
Capítulo 6. Referências	77

Capítulo 1.

Introdução e

Objetivos

1.1. Introdução

Ácidos selenínicos são compostos que apresentam fórmula geral $RSeO_2H$, onde R pode ser um grupo orgânico. Sendo R = fenila, tem-se o ácido fenilselenínico, importante neste trabalho. 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 $S > C > Se^1$ (Figura 1).

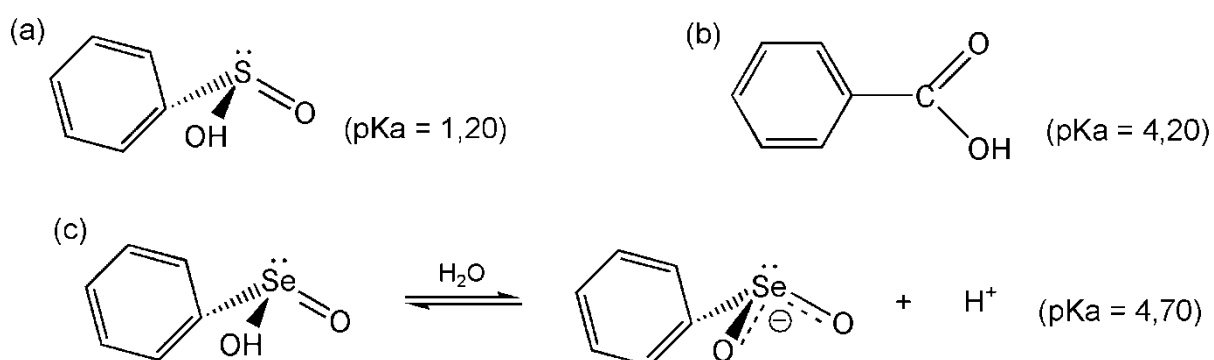


Figura 1. Comparação entre valores de pK_a , em água, para o ácido fenilselenínico e seus correspondentes oxiácidos de S e C, (a) ácido fenilsulfínico e (b) ácido benzoico. (c) Equação de ionização para o ácido fenilselenínico.

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 complexos¹ úteis no desenvolvimento de materiais funcionais avançados.^{2,3} 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, há a possibilidade em ponte (que favorece a extensão de uma cadeia polimérica) e quelato (Figura 2). Esses casos e outros particulares poderão ser verificados no levantamento das estruturas poliméricas com o ligante fenilseleninato no capítulo seguinte.

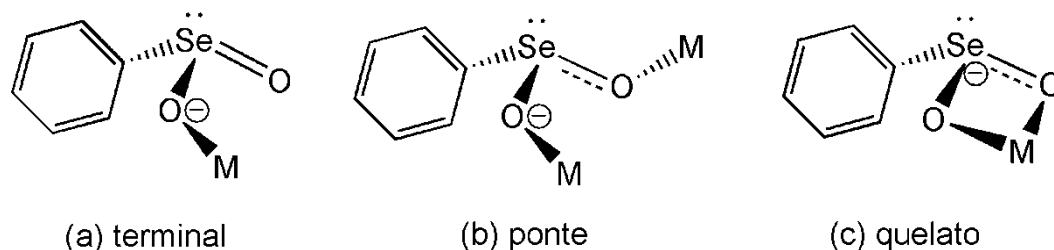


Figura 2. Exemplos dos modos de coordenação mais comuns do ligante fenilseleninato com um centro metálico genérico M.

As diferentes formas do 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,⁴ 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.¹

Neste trabalho, o manganês foi o metal de transição escolhido nas complexações. Os estados de oxidação do Mn são 2+, 3+, 4+, 6+ e 7+, sendo mais comuns os estados 2+, 4+ e 7+. O interesse desta pesquisa está associado ao íon na valência 2+ devido às propriedades ópticas associadas a ele. O Mn^{2+} é utilizado como dopante de diversas matrizes cristalinas devido à luminescência na região do visível.⁵ Essas emissões estão associadas à sensibilidade de transições do tipo d-d do Mn^{2+} no campo cristalino. O Mn^{2+} tem configuração eletrônica d^5 e as diferentes configurações eletrônicas possíveis para os estes elétrons dão origem a 16 termos espectroscópicos 6S , 4G , 4F , 4D , 4P , 2I , 2H , $2 \times ^2G$, $2 \times ^2F$, $3 \times ^2D$, 2P , 2S .

Inserindo-se o Mn^{2+} em um sólido como dopante, estes níveis de energia são alterados pela ação do campo cristalino. Na presença de um campo cristalino octaédrico fraco, a configuração de alto *spin* (*high spin*) é a adotada pelo Mn^{2+} e quando o campo cristalino é forte, a configuração de baixo *spin* (*low spin*) prevalece. Este fato pode ser entendido da seguinte forma:

- num campo octaédrico, os 5 orbitais 3d, que podem comportar até 10 elétrons, se separam em 2 grupos;
- os orbitais de menor energia são os orbitais $3d_{xz}$, $3d_{xy}$ e $3d_{yz}$, que na simbologia de Müllekin, são chamados de orbitais t_{2g} , e os orbitais de maior energia são os orbitais $3d_z^2$ e $3d_{x^2-y^2}$ conhecidos por e_g ;

- a diferença de energia entre os dois grupos de estados, chamada de $\Delta_{\text{oct}} = 10Dq$, é que define a intensidade do campo cristalino;
- no preenchimento dos estados, os três primeiros elétrons ocupam os três estados de menor energia t_{2g} ;
- os dois elétrons restantes podem tanto preencher dois orbitais t_{2g} , ou ocupar os dois orbitais e^2 ;
- no primeiro caso teremos a configuração de baixo *spin* ($S = 1/2$) e no segundo caso a configuração de alto *spin* ($S = 5/2$);
- a configuração de alto *spin* é, do ponto de vista da interação *spin*-órbita, energeticamente mais provável do que a configuração de baixo *spin*, e é a configuração escolhida pelo íon livre, por exemplo;
- para que o íon imerso num campo cristalino octaédrico possa ter a configuração de alto *spin* então, Δ_{oct} tem que ser menor do que a diferença de energia da interação *spin*-órbita, ou seja, o campo cristalino tem que ser fraco o suficiente para que Δ_{oct} seja pequeno perto da diferença entre as energias devido a interação *spin*-órbita dos estados com *spin* total $S = 5/2$ e $S = 1/2$.

Em resumo, para o caso de um campo cristalino octaédrico fraco, o estado fundamental do Mn^{2+} será o estado ${}^6A_{1g}(S)$, derivado da configuração 6S do íon livre, e para campo cristalino forte será o estado ${}^2T_{2g}(I)$, derivado do termo 2I do íon livre. A discussão se aplica a todos os possíveis estados excitados do Mn^{2+} , não somente ao estado fundamental, e foi sistematizado por Tanabe e Sugano.

1.2. Objetivos

A proposta deste trabalho é a síntese e a elucidação estrutural por difração de raio X em monocristal de novos complexos moleculares e um novo polímero de coordenação de manganês(II) envolvendo ligantes seleninatos.

São objetivos específicos deste trabalho os que se seguem:

- I. Caracterização dos novos compostos de coordenação sintetizados utilizando espectroscopia de infravermelho, ponto de fusão, difração de raio X em pó, termogravimetria e análise elementar;
- II. Verificação dos modos de coordenação que ocorrem entre os centros metálicos de Mn(II) e os ligantes;

- III. Obtenção de novos compostos supramoleculares e verificação dos tipos de interações no estado sólido.

Capítulo 2.

Revisão Bibliográfica

Compostos de seleninatos são escassos na literatura apesar das suas potenciais aplicabilidades no desenvolvimento de novos materiais⁶ e no desenvolvimento de materiais luminescentes envolvendo lantanídeos.³ Seleninatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos foram obtidos e caracterizados,⁷ apresentando a interessante propriedade de dinamismo estrutural.⁸ Esta propriedade consiste em transições de fase no estado sólido e ocorrem por exemplo quando o composto é submetido a aquecimento ou exposto à umidade. As transições podem ser acompanhadas através de difração de raio X em pó.⁹ Nesta primeira parte da revisão bibliográfica será apresentado um levantamento sobre compostos de seleninatos descritos na literatura, com ênfase em compostos envolvendo manganês(II), assim como os descritos nesta Dissertação e na segunda parte um levantamento sobre reações hidrotérmicas, importância e utilização em síntese ou crescimento de monocristais.

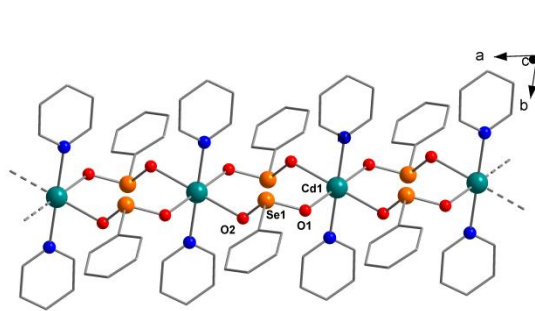
2.1. Ácidos selenínicos e seleninatos metálicos

As reações realizadas para obtenção de seleninatos metálicos envolvem o emprego de soluções aquosas dos sais de amônio do pré-ligante e o uso de um sal metálico, usualmente um nitrato, cloreto, ou acetato solúveis em água.⁷ A comparação estrutural entre os pré-ligantes (livres) ácidos selenínicos e os ligantes seleninatos é importante para caracterizar as interações ligação de hidrogênio existentes. Poucas estruturas cristalinas de seleninatos metálicos se encontram relatadas na literatura, conforme é descrito na Tabela 1.

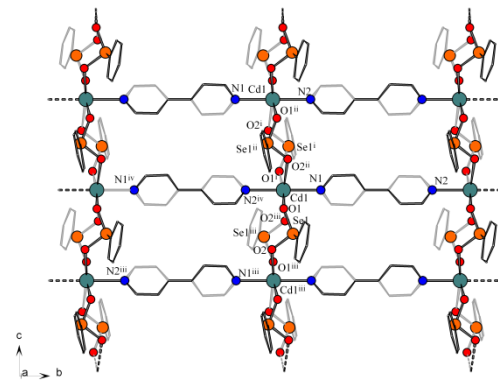
Tabela 1. Estruturas cristalinas anteriormente determinadas e relatadas na literatura

			<p>Chandrasekhar <i>et al</i> (1992) relata uma estrutura em que unidades trifenilestano(IV) são conectadas por pontes simples formadas pelo ligante fenilseleninato na direção cristalográfica [010]. Os centros Sn(IV) adotam uma geometria de coordenação trigonal bipiramidal distorcida.¹⁰</p>	
$\text{catena-poli-}[(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O,O})\text{trifenilestano(IV)}]^{10}$				
			<p>Chakov <i>et al</i> (2004) relata a estrutura de clusters heptanucleares onde se verifica valência mista para os centros metálicos com geometria de coordenação octaédrica distorcida. São os dois primeiros exemplos de clusters contendo metais de transição conectados pelo ligante fenilseleninato. Nas projeções, alguns dos grupamentos fenila foram omitidos para maior clareza.¹¹</p>	
$[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{CMe})(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{H}_2\text{O})]^{11}$	$[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_9(\text{H}_2\text{O})]^{11}$			
<p>Nesta nova estrutura descrita por Machado (2006) os centros metálicos de Ag(I) são conectados por pontes formadas pelo ligante fenilseleninato nas direções cristalográficas [100] e [010]. A geometria de coordenação observada para os átomos de Ag(I) é quadrática piramidal distorcida.¹²</p>				<p>Em 2008, Bessega relata uma nova estrutura polimérica unidimensional na direção cristalográfica [100], contendo centros metálicos Zn(II) em uma geometria de coordenação trigonal bipiramidal.¹³</p>
$\text{phyllo-poli-}[(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O,O}'\kappa^3\text{O,O}')\text{prata(I)}]^{12}$	$\text{catena-poli-}[(\text{aqua})\text{bis}(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O,O}')\text{zinco(II)}]^{13}$			

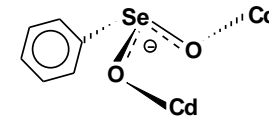
Continuação da Tabela 1.



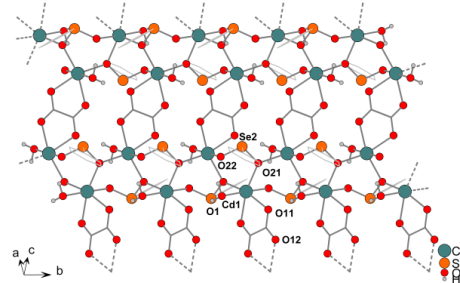
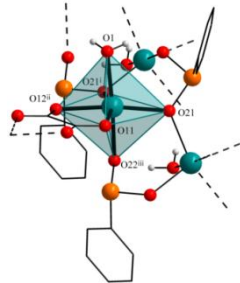
(a) *catena*-poli-[trans(dipiridin)bis(μ -fenilseleninato- κ^2O,O')cádmio(II)]¹³



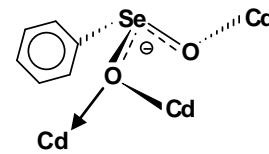
(b) *phyllo*-poli-[bis(μ -4,4'-bipiridina- κ^2N,N')bis(μ -fenilseleninato- κ^2O,O')cádmio(II)] diidratado¹³



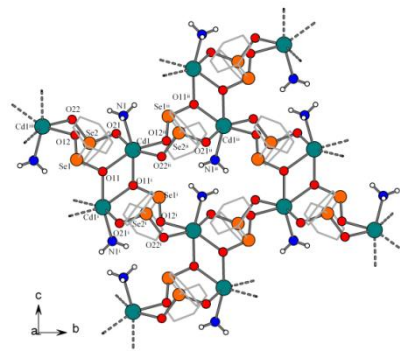
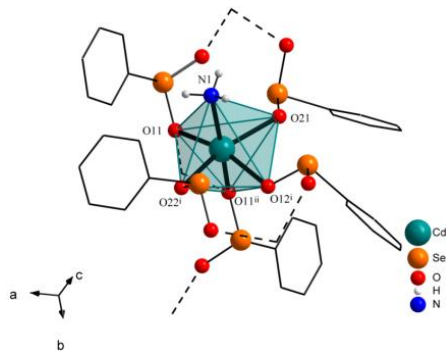
Quatro novas estruturas cristalinas poliméricas de seleninatos de Cd(II) foram relatadas por Bessega em 2008. (a) Quando piridina é usada, um polímero unidimensional é formado na direção [100]; (b) quando 4,4-bipiridina é empregada, um polímero bidimensional é observado no plano *bc*. A geometria de coordenação verificada para os centros metálicos Cd(II) é octaédrica em todas as estruturas determinadas.¹³



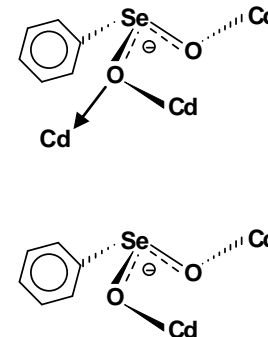
phyllo-poli-[(aqua)bis(μ -fenilseleninato- κ^2O,O')(μ -oxalato- κ^2O,O')dicádmio(II)]¹³



Neste polímero de coordenação bidimensional, os centros metálicos Cd(II) são interligados por pontes do ligante fenilseleninato na direção [010]. Conexões adicionais são realizadas na direção [001] através do ligante oxalato.¹³

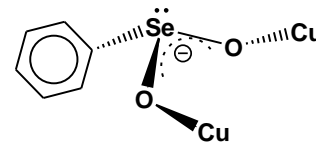
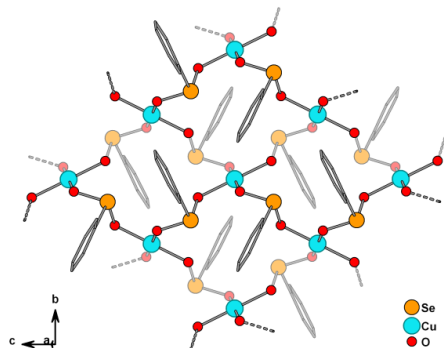
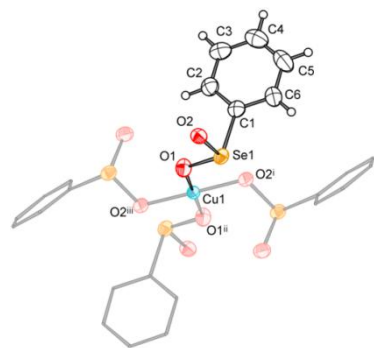


phyllo-poli-[(amin)bis(μ -fenilseleninato- κ^2O,O')cádmio(II)]¹³



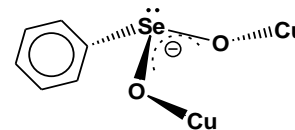
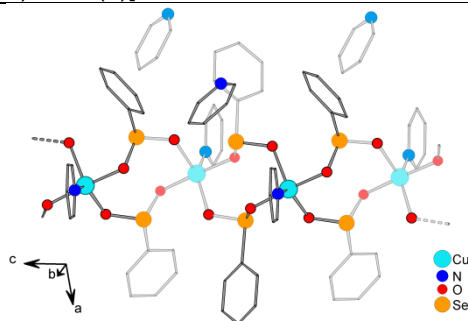
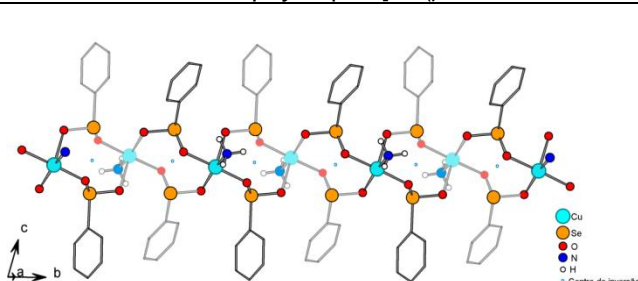
Este polímero de coordenação apresenta anéis contendo seis centros metálicos Cd(II). A rede bidimensional se expande no plano cristalográfico *bc* através de conexões em forma de pontes duplas realizadas pelo ligante fenilseleninato.¹³

Continuação da Tabela 1.



Em 2010, quatro novas estruturas cristalinas de fenilseleninatos de Cu(II) foram relatadas por Leal. Neste polímero de coordenação bidimensional, os centros metálicos Cu(II) se encontram conectados por pontes simples realizadas pelo ligante no plano cristalográfico *bc*. A geometria de coordenação quadrado planar é adotada pelos centros metálicos.¹⁴

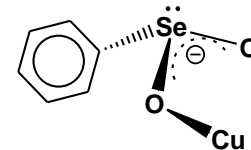
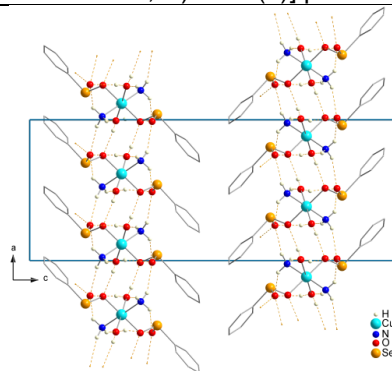
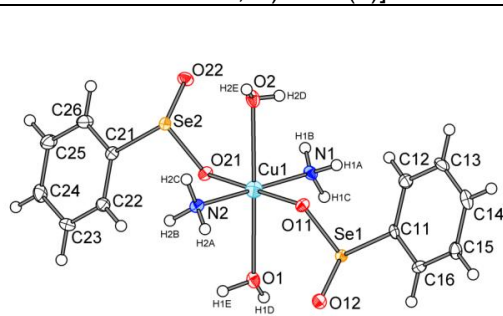
phyllo-poli-[bis(μ -fenilseleninato- κ^2 O,O')cobre(II)]¹⁴



Estes dois polímeros de coordenação são unidimensionais, onde os centros metálicos Cu(II) se encontram interligados por pontes duplas realizadas pelo ligante fenilseleninato. A geometria de coordenação dos centros Cu(II) em **(a)** é piramidal quadrática distorcida e em **(b)** é trigonal bipiramidal distorcida.¹⁴

(a) *catena*-poli-[(amin)bis(μ -fenilseleninato- κ^2 O,O')cobre(II)]¹⁴

(b) *catena*-poli-[(piridin)bis(μ -fenilseleninato- κ^2 O,O')cobre(II)] piridina solvato¹⁴



Neste composto molecular, análise estrutural revelou camadas supramoleculares que se expandem nas direções cristalográficas [100] e [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio. A geometria de coordenação dos centros metálicos de Cu(II) é octaédrica distorcida.¹⁴

[bis(amin)bis(aqua)bis(fenilseleninato- κ O)cobre(II)]¹⁴

As interações verificadas são responsáveis pela formação de estruturas em forma de cadeias poliméricas observadas no estado sólido (Figura 3).⁷

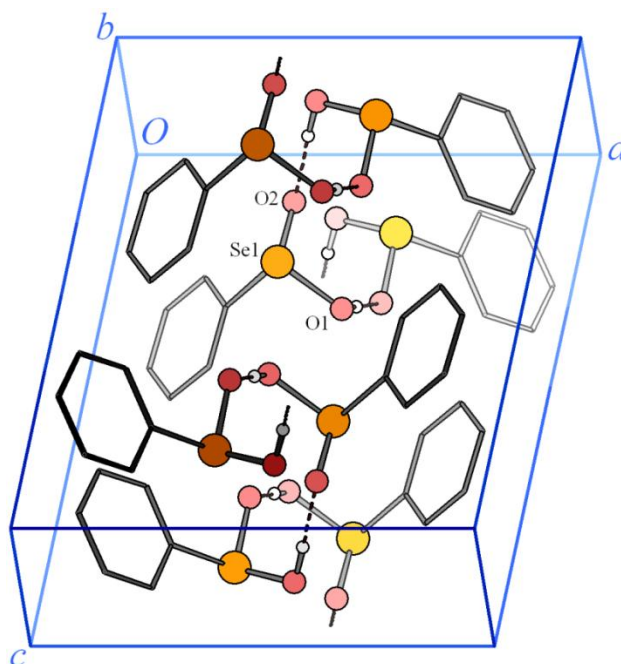


Figura 3. Projeção de empacotamento das moléculas do ácido fenilselenínico mostrando duas cadeias paralelas formadas na direção cristalográfica [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio.¹⁵

A presença de uma quantidade significativa de água em amostras do ácido fenilselenínico (aproximadamente 8%, de acordo com a análise termogravimétrica)⁷ é uma importante característica desse composto higroscópico. Esses compostos participam de complexos equilíbrios (Figura 4) sensíveis à adição ou remoção de água, dificultando sua secagem completa.¹⁶ Neste trabalho, os ácidos selenínicos sintetizados foram filtrados e levados ao dessecador entre 4-8 °C, mantendo-se o teor de 8% de umidade.

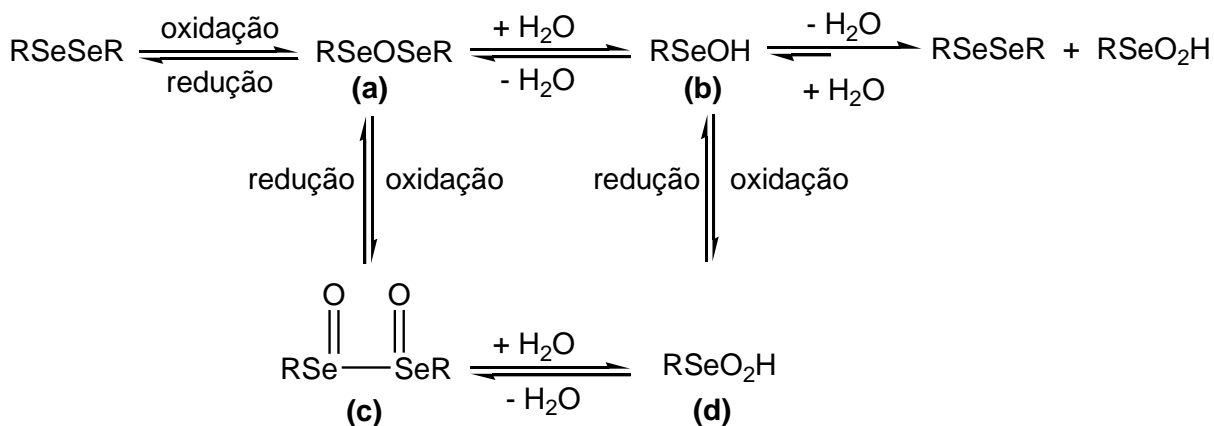


Figura 4. Equilíbrios envolvendo compostos de selênio.¹⁶

2.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A análise comparativa revela que em geral os quatro padrões de bandas dos pré-ligantes ácido fenilselenínico **1**, 4-metilfenilselenínico **2**, 4-clorofenilselenínico **3** e 4-bromofenilselenínico **4** são bastante similares. A presença de água anteriormente verificada por termogravimetria para o ácido fenilselenínico⁷ pode ser verificada nos quatro espectros próxima à 3400 cm^{-1} , mas a banda é sobreposta àquela referente ao estiramento O–H dos ácidos. Interações do tipo ligações de hidrogênio em ambos os ácidos dão origem a bandas alargadas nos respectivos espectros, situadas em $2701,2\text{ cm}^{-1}$, $2300,3\text{ cm}^{-1}$ e $1650,0\text{ cm}^{-1}$. A Tabela 2 resume as principais atribuições de bandas para os compostos **1**, **2**, **3** e **4** observadas no espectro da Figura 5.^{17,18} No Anexo A encontram-se os espectros individuais de cada composto, na região de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

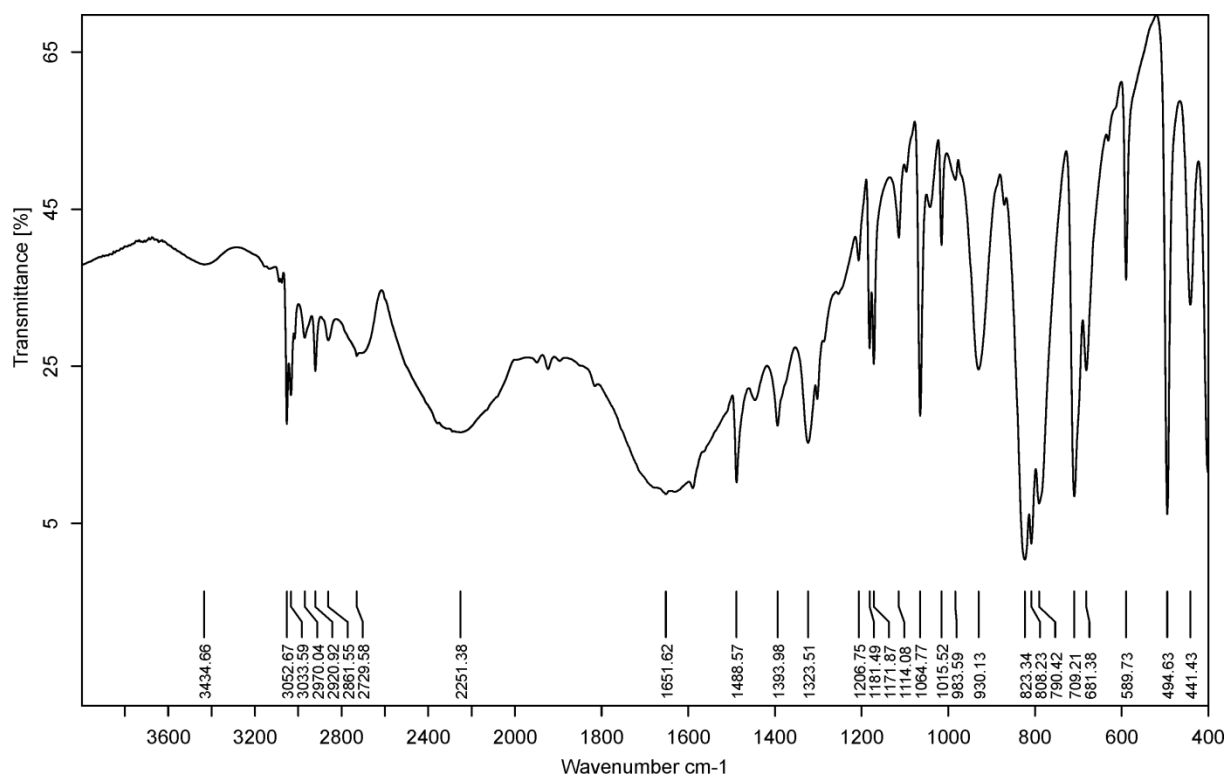


Figura 5. Espectro de infravermelho do ácido 4-metilfenilselenínico **2**.

Tabela 2. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho para os pré-ligantes¹⁸

Atribuição dos modos vibracionais	Número de onda (cm ⁻¹)			
	1	2	3	4
vO—H (ácido/água)	3405,63	3434,66	3448,57	3432,28
vC—H	3058,64	3052,67	3077,69	3075,67
	2853,72	2729,58		2727,05
vO—H(···O) (ligações de hidrogênio)	2362,08	2251,38	2702,30	2271,85
	1658,07	1651,62	2253,74	1644,58
vC=C	1444,09 e	1488,57	1469,2	1461,66 e
	1478,23			1475,91
vC—X	1068,82	1114,08	1084,84	1058,45
vSe=O	839,86	823,34 e	817,80 e	825,93 e
		790,42	788,21	791,27
vSe—O(H)	711,57	709,21	707,20	707,58

A banda referente ao estiramento C_{ar}—Cl (1100 cm⁻¹),¹¹ no caso dos compostos envolvendo o pré-ligante **3** é de difícil observação no espectro de infravermelho devido às interações com vibrações do anel aromático, assim como os demais estiramentos C_{ar}—X em geral (onde X representa F, Br ou I).^{17,18} Um exemplo

de vibração do grupamento fenila sensível à presença do átomo de cloro e que envolve o estiramento da ligação $C_{ar}-Cl$ aparece descrita na literatura em uma faixa de número de onda que varia de $1086-1080\text{ cm}^{-1}$ para benzenos *p*-substituídos.¹⁸ Entretanto, os dados registrados (Figura 6) não evidenciam de uma forma conclusiva a presença do estiramento $C_{ar}-Cl$ quando os espectros dos ácidos **1** e **3** são comparados por sobreposição.

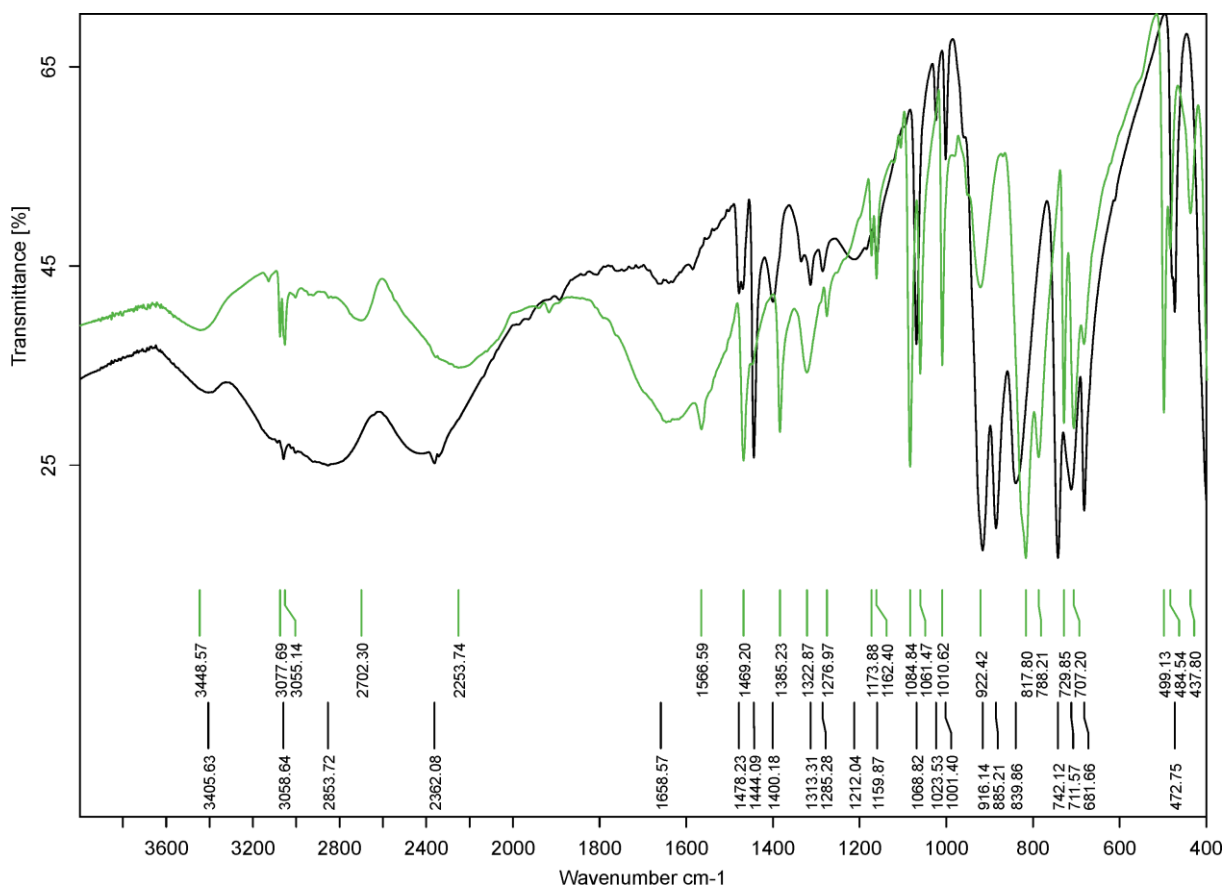


Figura 6. Sobreposição dos espectros de infravermelho dos ácidos fenilselenínico **1** (preto) e 4-clorofenilselenínico **3** (verde).

Capítulo 3.

Parte Experimental

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Solventes e reagentes

Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem prévia purificação, com exceção dos solventes éter etílico e metanol e dos acetatos metálicos, que foram secos antes do uso conforme técnicas usuais descritas na literatura¹⁹ (utilizando-se aquecimento em estufa a temperatura de 100 °C por uma hora para o acetato de manganês(II).

3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em pastilha sólida de brometo de potássio. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27. O estudo espectroscópico foi realizado utilizando-se os complexos na forma de pó e também na forma de cristais quando possível, sendo que os espectros foram registrados na região de 400 – 4000 cm^{-1} .

3.1.3. Difração de raio X em monocristal

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

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando o pacote de programas cristalográficos APEX2.²⁰ Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas dos

átomos de hidrogênio foram localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier. Para a estrutura cristalina do complexo **1B** a desordem dos átomos de hidrogênio das águas coordenadas ao centro metálico foi resolvida utilizando-se um grupo rígido para modelar essas moléculas no refinamento da estrutura.

Os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados - Tabela 3 e Tabela 4. O programa DIAMOND²¹ foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas determinadas neste trabalho.

Tabela 3. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas

	2	3
Fórmula	C ₇ H ₈ O ₂ Se	C ₆ H ₅ O ₂ ClSe
Massa Molecular	203,09	223,51
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/c</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> (Å)	12,2823(7)	12,1348(8)
<i>b</i> (Å)	5,12853	5,09783
<i>c</i> (Å)	12,5321(6)	12,5124(7)
α (°)	90	90
β (°)	111,6822	111,1424
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	733,54(7)	721,93(8)
<i>Z</i>	4	4
ρ_{cal} (Mg m ⁻³)	1,839	2,056
μ (mm ⁻¹)	5,050	5,499
<i>F</i> (000)	400	432
Tamanho do cristal (mm)	0,07 x 0,14 x 0,27	0,05 x 0,15 x 0,16
Temperatura (K)	296	294
Faixa de θ (°)	1,78 – 30,40	1,80 – 30,62
Reflexões coletadas	14953	9763
Reflexões independentes	2200	2204
<i>R</i> _{int}	0,0275	0,0688
<i>R</i> _{sig}	0,0228	0,0732
Goof sobre <i>F</i> ²	1,031	0,958
<i>R</i> finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ : 0,0262 <i>wR</i> ₂ : 0,0612	<i>R</i> ₁ : 0,0402 <i>wR</i> ₂ : 0,0784
<i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> ₁ : 0,0433 <i>wR</i> ₂ : 0,0669	<i>R</i> ₁ : 0,0978 <i>wR</i> ₂ : 0,0959

T_{\min}	0,3458	0,4658
T_{\max}	0,7316	0,7668
Correção de absorção	Numérico	numérico

Tabela 4. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas

	1B	2A	3A
Fórmula	$C_{12}H_{14}O_6MnSe_2$	$C_{14}H_{22}O_8MnSe_2$	$C_{12}H_{16}O_8Cl_2MnSe_2$
Massa Molecular	467,09	531,18	572,01
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a (Å)	15,4616(7)	16,3762(12)	16,2618(8)
b (Å)	9,9537(4)	5,0673(3)	5,0711(2)
c (Å)	10,5260(4)	12,0269(8)	12,0100(6)
α (°)	90	90	90
β (°)	108,8422	109,2084	108,7762
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	1533,14(11)	942,47(11)	937,70(8)
Z	4	2	2
ρ_{cal} (Mg m ⁻³)	2,024	1,872	2,026
μ (mm ⁻¹)	5,631	4,600	4,906
$F(000)$	908	526,0	558
Tamanho do cristal (mm)	0,36 x 0,24 x 0,05	0,31 x 0,15 x 0,01	0,57 x 0,37 x 0,03
Temperatura (K)	296	296	296
Faixa de θ (°)	2,47 – 30,59	2,63 – 30,60	2,65 – 30,55
Reflexões coletadas	10658	4462	13958
Reflexões independentes	10664	4462	2823
R_{int}	0,0768	0,0672	0,0251
R_{sig}	0,0639	0,0657	0,0183
Goof sobre F^2	1,020	1,048	1,039
R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 : 0,0483 wR_2 : 0,0942	R_1 : 0,0452 wR_2 : 0,0858	R_1 : 0,0194 wR_2 : 0,0486
R (todos os dados)	R_1 : 0,0887 wR_2 : 0,1115	R_1 : 0,0790 wR_2 : 0,0958	R_1 : 0,0234 wR_2 : 0,0506
T_{\min}	0,452	0,76	0,1660
T_{\max}	0,746	0,94	0,8509
Correção de absorção	multi-scan	multi-scan	numérico

3.1.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica para as amostras **1B**, **1C**, **2A**, **2C**, **4B** e **4C** foi realizada em um equipamento TGA Q5000 da marca TA Instruments Inc. na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), utilizando-se 10 °C por minuto como taxa de aquecimento e atmosfera inerte de N₂ (50 mL min⁻¹) para todos os complexos analisados. Dependendo da amostra, a análise foi conduzida até 700 °C ou até 900 °C. As amostras **3A** e **3C** foram analisadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP) em um equipamento TA HR 2950 da marca Universal Instruments. Para estas amostras foram empregadas as mesmas condições anteriormente descritas.

3.1.5. Análise elementar

Os complexos foram analisados na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP) quanto aos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio em um equipamento Analisador Elementar modelo CHN 2400 da marca Perkin–Elmer. Como substância padrão utilizada para calibrar o equipamento foi empregada a acetanilida (C₈H₉ON) que apresenta 71,09% de C, 6,71% de H e 10,36% de N. As amostras foram analisadas em duplicatas.

3.1.6. Difração de raio X em pó

Os dados referentes à difração de raio X em pó foram coletados em um difratômetro da marca Bruker, modelo X8-Advance, com tubo de cobre e radiação K α = 1,540598 Å (uso de filtro de Ni ou espelho de Göbel) no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os dados foram coletados na faixa de 4–60° para 2 θ com passo igual a 0,01° e velocidade de 1 s por passo, empregando-se 40 kV e 30 mA.

3.1.7. Ponto de fusão

A análise do ponto de fusão foi realizada utilizando-se um equipamento da marca MEL–TEMP II na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

3.2. Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais descritos a seguir foram utilizados na síntese dos pré-ligantes ácidos selenínicos e dos complexos de coordenação. Incluíram-se também aqui os resultados de análises básicas referentes a rendimentos de reações, ponto de fusão realizado para cada produto e dados provenientes de análise elementar.

3.2.1. Síntese do disseleneto de difenila

A síntese do disseleneto de difenila foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura,²⁵ sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas. Inicialmente, para a obtenção do brometo de fenilmagnésio, adicionaram-se a um balão de três entradas 1,550 g (63,77 mmols) de magnésio (previamente tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ e seco à vácuo) juntamente com uma quantidade catalítica de iodo. Foram acoplados como acessórios ao balão, um funil de adição de líquidos e um funil de adição de sólidos. O sistema foi então preenchido com argônio.

A transferência de éter etílico (previamente seco) para dentro do balão foi realizada com o auxílio de uma cânula metálica e de um funil de adição de líquidos a fim de evitar a entrada de água no sistema. Após a adição de quase todo o éter etílico, adicionaram-se 10 mL (95 mmols) de bromobenzeno previamente destilado ao funil de adição de líquidos com o uso de uma seringa graduada. O bromobenzeno foi adicionado lentamente ao balão contendo os demais reagentes e manteve-se a mistura reacional sob refluxo em banho de água quente e sob atmosfera de argônio por uma hora a partir do momento em que foi observado o consumo total do magnésio.

Após a formação do brometo de fenilmagnésio, adicionaram-se 5,000 g (63,32 mmols) de selênio elementar ao balão utilizando-se um funil de adição de sólidos. Após a adição de todo o selênio manteve-se o sistema sob refluxo e atmosfera de argônio por uma hora. Em seguida, abriu-se o sistema e deixou-se resfriar até temperatura ambiente. Adicionou-se gota-a-gota 12,5 mL de ácido clorídrico concentrado (para hidrolisação) mantendo-se a mistura em banho de gelo. Após cerca de 24 horas procedeu-se a adição de água deionizada ao balão e realizou-se a extração do disseleneto de difenila com éter etílico, secando-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro e procedendo-se a redução do volume de solvente utilizando-se um rotaevaporador. Adicionou-se etanol e manteve-se esta solução final sob refrigeração (cerca de 4 °C) para ocorrer a formação do disseleneto de difenila. Este produto final de coloração amarela foi então filtrado em um funil de placa porosa, lavado com etanol e seco a temperatura ambiente em um dessecador.

Rendimento: 4,937 g (50,0%, relativo à quantidade de selênio em pó empregada).

Ponto de fusão: 63–65 °C.

3.2.2. Síntese do bis(4-metilfenil)disseleneto

Este composto foi preparado empregando-se a mesma técnica descrita para a obtenção do disseleneto de difenila,²⁵ utilizando-se 925 g (38,05 mmols) de magnésio (previamente tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹), 4,7 mL (6,533 g) - 19,00 mmols - de 4-bromotolueno (d = 1,350 g mL⁻¹) e 3,0038 g (38,00 mmols) de selênio em pó.

Rendimento: 3,248 g (50,3%, relativo à quantidade de selênio em pó empregada).

Ponto de fusão: 45–47 °C.

3.2.3. Síntese do bis(4-clorofenil)disseleneto

Este composto foi preparado empregando-se a mesma técnica descrita para a obtenção do disseleneto de difenila,²⁵ utilizando-se 928 mg (38,18 mmols) de magnésio (previamente tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹), 3,634 g (19,00 mmols) de 1,4-diclorobenzeno e 3,000 g (37,99 mmols) de selênio em pó.

Rendimento: 2,641 g (50,0%, relativo à quantidade de selênio em pó empregada).

Ponto de fusão: 87–89 °C.

3.2.4. Síntese do bis(4-bromofenil)disseleneto

Este composto foi preparado empregando-se a mesma técnica descrita para a obtenção do disseleneto de difenila,²⁵ utilizando-se 924 mg (38,01 mmols) de magnésio (previamente tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹), 4,480 g (19,00 mmols) de 1,4-dibromobenzeno e 3,000 g (37,99 mmols) de selênio em pó.

Rendimento: 2,294 g (51,4%, relativo à quantidade de selênio em pó empregada).

Ponto de fusão: 104–106 °C.

3.2.5. Síntese do ácido fenilselenínico 1

A obtenção do ácido fenilselenínico foi realizada segundo a reação de oxidação com peróxido de hidrogênio concentrado a baixa temperatura.²⁶

Em um balão de 100 mL dissolveram-se 800 mg (2,56 mmols) de disseleneto de difenila em 2 mL de 1,4-dioxano. A mistura reacional foi resfriada em banho de gelo, adicionando-se logo em seguida 1 mL (32,65 mmols) de peróxido de hidrogênio concentrado (28%) gota a gota até ocorrer a formação de um precipitado com coloração branca. O produto foi filtrado em um funil de placa porosa e lavado com éter etílico, secando-se o mesmo sob vácuo.

Rendimento: 849 mg (90,0%, relativo à quantidade de disseleneto de difenila empregada).

Ponto de fusão: 106–108 °C.

3.2.6. Síntese do ácido 4-metilfenilselenínico 2

O pré-ligante foi obtido utilizando-se os mesmos procedimentos experimentais adotados para a síntese do ácido fenilselenínico.²⁶

Como materiais de partida foram empregados 343 mg (1,01 mmols) de bis(4-metilfenil)disseleneto e 0,3 mL de peróxido de hidrogênio concentrado (11,6 M, 3,48 mmols), utilizando-se uma quantidade mínima de aproximadamente 2 mL do solvente 1,4–dioxano para a solubilização do bis(4-metilfenil)disseleneto.

Rendimento: 276 mg (67,3%, relativo à quantidade de bis(4-metilfenil)disseleneto empregada).

Ponto de fusão: 168–170 °C.

Cristais do ácido 4-metilfenilselenínico apropriados para a análise por difração de raio X em monocristal foram obtidos a partir da dissolução de 20 mg do composto em 2 mL de metanol. Após quatro dias de armazenamento da solução formada em dessecador sob refrigeração (temperatura de aproximadamente 4 °C), cristais incolores com a forma de placas foram filtrados, dando um rendimento de quase 100,0% após secagem do material cristalino em dessecador a temperatura ambiente.

3.2.7. Síntese do ácido 4-clorofenilselenínico 3

O pré-ligante foi obtido utilizando-se os mesmos procedimentos experimentais adotados para a síntese do ácido fenilselenínico.²⁶

Como materiais de partida foram empregados 400 mg (1,05 mmols) de bis(4-clorofenil)disseleneto e 0,3 mL de peróxido de hidrogênio concentrado (11,6 M, 3,48

mmols), utilizando-se uma quantidade mínima de aproximadamente 2 mL do solvente 1,4-dioxano para a solubilização do bis(4-clorofenil)disseleneto.

Rendimento: 380 mg (81,0%, relativo à quantidade de bis(4-clorofenil)disseleneto empregada).

Ponto de fusão: 183–185 °C.

Cristais do ácido 4-clorofenilselenínico apropriados para a análise por difração de raio X em monocristal foram obtidos a partir da dissolução de 50 mg do composto em 3 mL de metanol. Após quatro dias de armazenamento da solução formada em dessecador sob refrigeração (temperatura de aproximadamente 4 °C), cristais incolores com a forma de placas foram filtrados, dando um rendimento de quase 100,0% após secagem do material cristalino em dessecador a temperatura ambiente.

3.2.8. Síntese do ácido 4-bromofenilselenínico 4

O pré-ligante foi obtido utilizando-se os mesmos procedimentos experimentais adotados para a síntese do ácido fenilselenínico.²⁶

Como materiais de partida foram empregados 800 mg (1,70 mmols) de bis(4-bromofenil)disseleneto e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio concentrado (11,6 M, 5,10 mmols), utilizando-se uma quantidade mínima de aproximadamente 2 mL do solvente 1,4-dioxano para a solubilização do bis(4-bromofenil)disseleneto.

Rendimento: 769 mg (84,3%, relativo à quantidade de bis(4-bromofenil)disseleneto empregada).

Ponto de fusão: 183–185 °C.

3.2.9. Síntese do composto *phyllo*-poli-[Mn(OH₂)₂(O₂SePh)₂] 1B

Em um recipiente de vidro dissolveram-se 142 mg de acetato de manganês(II) tetrahidratado (0,58 mmols) em 2 mL de água deionizada. Em outro recipiente

dissolveram-se 220 mg de ácido fenilselenínico (1,16 mmols) em 2 mL de hidróxido de amônio concentrado. Aqueceu-se a solução obtida a 70 °C por trinta minutos sob agitação mecânica constante para total eliminação da amônia presente em excesso (testando-se a solução com papel indicador universal de pH). A solução neutra de fenilseleninato de amônio assim obtida foi então adicionada gota a gota sobre a solução contendo o Mn(II). Observou-se a precipitação quase que imediata de um pó com coloração branca. Manteve-se a mistura reacional sob agitação mecânica constante e a temperatura de aproximadamente 50 °C por um período de trinta minutos. O precipitado branco obtido foi filtrado à vácuo em um funil de placa porosa e seco a temperatura ambiente em um dessecador. A desprotonação dos pré-ligantes ácidos neste trabalho é realizada com hidróxido de amônio no lugar de hidróxido de sódio ou potássio com o objetivo de evitar a complexação com estes metais e também devido a elevada solubilidade do sal de amônio em água.

Rendimento em pó: 210 mg (77,3% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branco para marrom escura.

Análise elementar do pó: 30,83% C, 3,03% H (calculado); 30,22% C, 2,99% H (observado).

O filtrado incolor da reação foi mantido em dessecador para lenta evaporação do solvente a temperatura ambiente, sendo que após cerca de três dias, cristais incolores de **1B** com a forma de placas foram obtidos.

Rendimento em cristais: 36 mg (13,3% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

3.2.10. Síntese do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2A**

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de **1B**. Utilizaram-se as seguintes massas dos materiais de partida: 234 mg de ácido 4-metilfenilselenínico (1,15 mmols) e 141 mg de acetato de manganês(II)

tetrahidratado (0,58 mmols). Obteve-se a precipitação quase que imediata de um pó branco.

Rendimento em pó: 230 mg (75,3% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar do pó: 31,63% C, 4,18% H (calculado); 31,80% C, 3,99% H (observado).

Tratamento hidrotérmico: Adicionou-se 102 mg (0,19 mmols) do pó branco obtido $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ no reator, juntamente com 6 mL de água destilada. A reação teve uma duração total de 73 horas, com a temperatura variando de 30 a 140 °C para o aumento dos cristais. Obteve-se cristais em incolores em forma de placas finas.

Rendimento em cristais: 100 mg (98,3% baseado na quantidade do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ utilizada).

3.2.11. Síntese do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ 3A

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de **1B**. Utilizaram-se as seguintes massas dos materiais de partida: 250 mg de ácido 4-clorofenilselenínico (1,12 mmols) e 136 mg de acetato de manganês(II) tetrahidratado (0,55 mmols). Obteve-se a precipitação quase que imediata de um pó branco.

Rendimento em pó: 195 mg (61,9% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar do pó: 25,17% C, 2,82% H (calculado); 24,86% C, 2,80% H (observado).

Tratamento hidrotérmico: Adicionou-se 80 mg (0,14 mmols) do pó branco obtido $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ no reator, juntamente com 6 mL de água destilada. A reação teve uma duração total de 73 horas, com a temperatura variando de 30 a 140 °C para o aumento dos cristais. Obteve-se cristais em incolores em forma de placas finas.

Rendimento em cristais: 70 mg (87,5% baseado na quantidade do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ utilizada).

3.2.12. Síntese do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ 4B

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de **1B**. Utilizaram-se as seguintes massas dos materiais de partida: 176 mg de ácido 4-bromofenilselenínico (0,65 mmols) e 80 mg de acetato de manganês(II) tetrahidratado (0,33 mmols). Obteve-se a precipitação quase que imediata de um pó branco. Apesar da realização da reação hidrotermal do pó obtido e da lenta evaporação do filtrado da reação, não ocorreu a formação de cristais aptos à difração de raio X em monocristal.

Rendimento em pó: 134 mg (65,5% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar do pó: 23,59% C, 1,95% H (calculado); 23,06% C, 1,94% H (observado).

3.2.13. Síntese do composto *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ 1C

Num forno com controle computadorizado de temperatura, fez-se a desidratação de 100 mg (0,22 mmols) do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$ **1B** por 4,5 horas à 120 °C. Ao final, o pó apresentou uma coloração levemente mais escura que a inicial.

Rendimento: 92,9 mg (92,6%, baseado na quantidade de $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$ **1B** utilizada).

Ponto de fusão: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar: 31,46% C, 2,86% H (calculado); 31,04% C, 2,65% H (observado).

3.2.14. Síntese do composto *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2C**

Num forno com controle computadorizado de temperatura, fez-se a desidratação de 100 mg (0,19 mmols) do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2A** por 4,5 horas à 120 °C. Ao final, o pó apresentou uma coloração levemente mais escura que a inicial.

Rendimento: 86 mg (99,9%, baseado na quantidade de $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$ **2A** utilizada).

Ponto de fusão: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar: 36,60% C, 3,08% H (calculado); 36,56% C, 2,82% H (observado).

3.2.15. Síntese do composto *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3C**

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para síntese de **1C**. Desidratou-se 80 mg (0,14 mmols) do composto $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A** por 4,5 horas à 120 °C. Ao final, o pó apresentou uma coloração levemente mais escura que a inicial.

Rendimento: 72 mg (90,0%, baseado na quantidade de $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A** utilizada).

Ponto de fusão: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar: 28,81% C, 1,62% H (calculado); 28,93% C, 1,63% H (observado).

3.2.16. Síntese do composto *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Br)₂] **4C**

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para síntese de **1C**. Desidratou-se 108 mg (0,17 mmols) do composto [Mn(OH₂)₂(O₂SeC₆H₄Br)₂] **4B** por 4,5 horas à 120 °C. Ao final, o pó apresentou uma coloração levemente mais escura que a inicial.

Rendimento: 102 mg (99,9%, baseado na quantidade de [Mn(OH₂)₂(O₂SeC₆H₄Br)₂] **4B** utilizada).

Ponto de fusão: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor do pó de branca para marrom escura.

Análise elementar: 24,48% C, 1,37% H (calculado); 25,04% C, 1,45% H (observado).

Capítulo 4.

Resultados e

Discussão

4.1. Generalidades

A Figura 7 mostra um esquema dos compostos sintetizados. Os produtos hidratados foram obtidos através da reação entre as soluções do sal de amônio do ligante e do acetato de manganês(II). Esperava-se obter polímeros de coordenação precipitados, tendo em vista a relação estequiométrica utilizada (2:1 ligante/metálico), o modo de coordenação monodentado/ponte (preferencial) do ligante e o tamanho do centro metálico Mn(II) (raio iônico efetivo:²² 0,97 Å; raio covalente:²³ 1,39 Å; raio de van der Waals:²⁴ 2,05 Å). Verificou-se a formação do polímero de coordenação **1B** – entretanto precipitam compostos moleculares instantaneamente nas reações **2A**, **3A** e provavelmente em **4B**. Fez-se análise termogravimétrica dos compostos obtidos, optando-se assim pela desidratação e conseqüentemente a provável formação dos polímeros de coordenação, com a coordenação dos ligantes fenilseleninatos formando pontes com os centros de Mn(II).

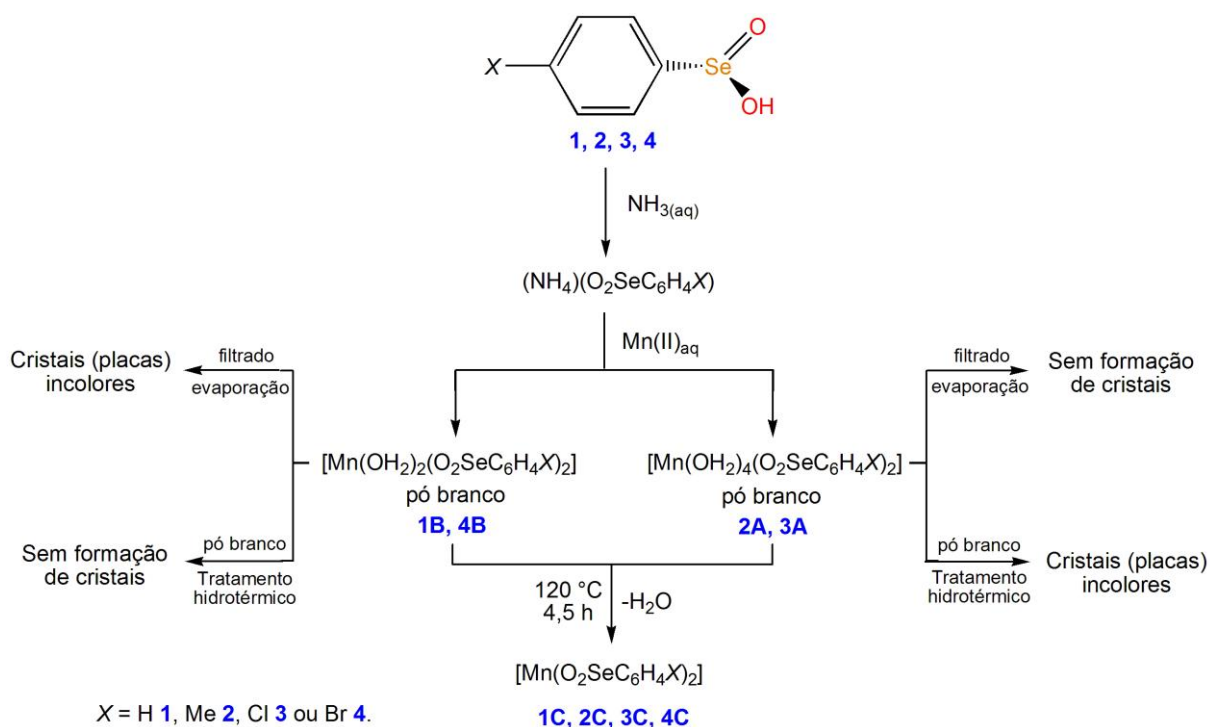


Figura 7. Rota sintética geral para a obtenção dos compostos envolvendo seleninatos.

Verifica-se a versatilidade dos ligantes em formar desde compostos moleculares e supramoleculares até polímeros de coordenação e clusters multinucleares. Os polímeros de coordenação se diferenciam dos compostos moleculares por formarem redes ou cadeias no estado sólido. Duas estruturas dos

compostos hidratados são bidimensionais (2D) e envolvem interações supramoleculares do tipo ligações de hidrogênio, com exceção de uma também bidimensional, porém polimérica que forma uma rede por pontes do ligante fenilseleninato. As reações de desidratação de todos provavelmente forneceram estruturas tridimensionais (3D) poliméricas.

Além da determinação da estrutura cristalina por difração de raio X em monocristal, as seguintes técnicas foram utilizadas na caracterização dos compostos sintetizados: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise elementar e difração de raio X em pó. O perfil de decomposição térmica foi estudado através do emprego de análise termogravimétrica.

4.2. Metodologias sintéticas

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

4.2.1. Síntese do difenildisseleneto

A síntese do difenildisseleneto foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura,²⁵ sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas. Essa síntese e suas etapas estão resumidas na Figura 8.

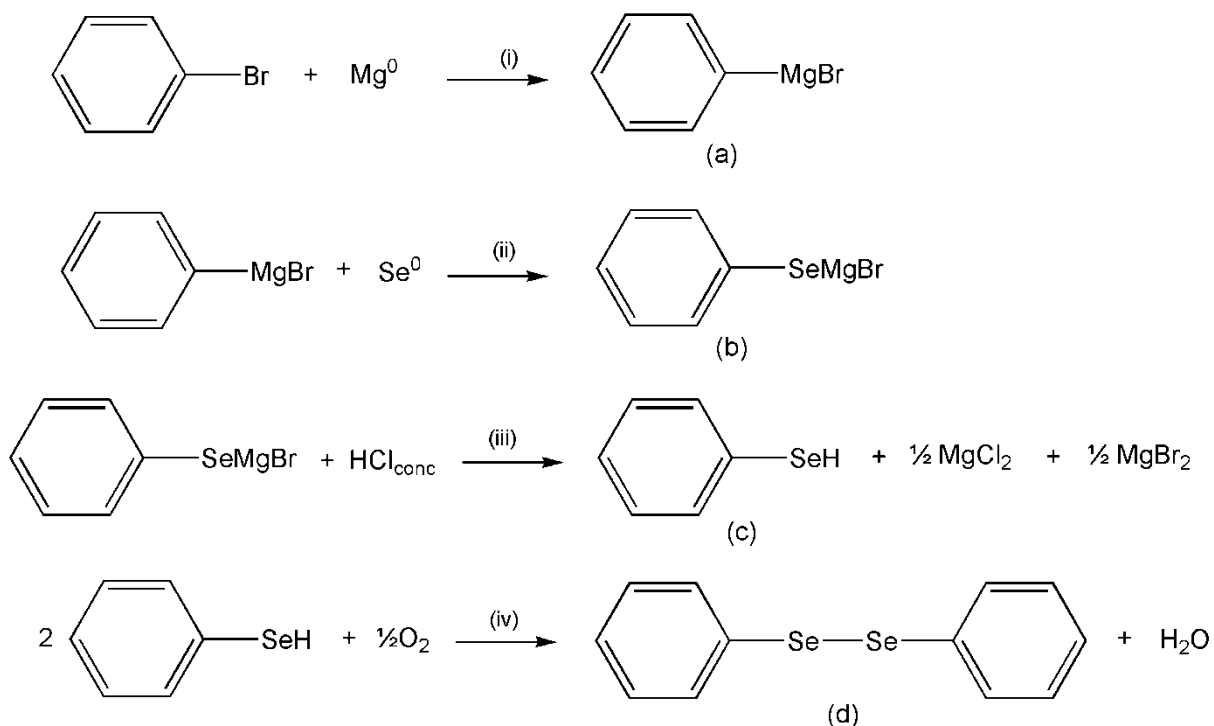


Figura 8. Rota de síntese para o difenildisseleneto. (a) brometo de fenilmagnésio, (b) brometo de fenilselenetomagnésio, (c) fenilselenol, (d) difenildisseleneto; (i) éter etílico e iodo elementar, (ii) refluxo por 1 h em atmosfera de argônio, (iii) 0–4 °C, (iv) água, sistema aberto por 24 h.

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 oxido na superfície do magnésio metálico, foi necessário um prévio tratamento com solução de HCl, além da adição de pequena quantidade 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.

4.2.2. Síntese do ácido fenilselenínico

A síntese do pré-ligante ácido fenilselenínico foi realizada de acordo com metodologia sugerida pela literatura,²⁶ 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 da Figura 9. 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 dessecador. A comprovação da formação do produto foi feita por técnicas de ponto de fusão e espectroscopia de infravermelho. PF: 106-108 °C. IV,¹⁸ em cm^{-1} : 839,86 ($\nu\text{Se=O}$), 711,57 ($\nu\text{Se-OH}$), 3405,63 ($\nu_{\text{s}}\text{O-H}$).

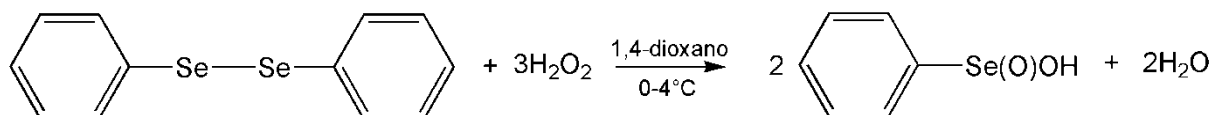


Figura 9. Reação de oxidação do difenildisseleneto para a obtenção do ácido fenilselenínico.

4.2.3. Síntese dos compostos fenilseleninatos de Mn(II)

Oito novos compostos de coordenação de fenilseleninato de Mn(II) foram sintetizados, os hidratados *phyllo*-poli-[Mn(OH₂)₂(O₂SePh)₂] **1B**, [Mn(OH₂)₄(O₂SeC₆H₄Me)₂] **2A**, [Mn(OH₂)₄(O₂SeC₆H₄Cl)₂] **3A**, [Mn(OH₂)₂(O₂SeC₆H₄Br)₂] **4B** e os compostos desidratados *phyllo*-poli-[Mn(O₂SePh)₂] **1C**, *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Me)₂] **2C**, *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Cl)₂] **3C** e *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Br)₂] **4C**. O esquema de numeração dos compostos seguiu os seguintes critérios: o número indica o ligante fenilseleninato; as letras indicam o grau de hidratação (**A** quatro moléculas de água coordenadas ao Mn(II), **B** duas moléculas de água e **C** nenhuma).

Inicialmente partiu-se da reação entre uma solução aquosa contendo Mn(II) e uma solução aquosa neutra do sal de amônio do ligante fenilseleninato. A mistura dessas soluções, instantaneamente formou um precipitado de coloração branca de **1B**, que depois de filtrado sob pressão reduzida, em um funil com placa porosa sinterizada P4, foi seco a vácuo. A espectroscopia de infravermelho mostra bandas importantes na caracterização do composto **1B**, como as do grupamento seleninato (cm^{-1}): 795,47 e 776,10 ($\nu\text{Se-O}$);^{17,18,25,26} e as bandas referentes ao grupamento fenila (cm^{-1}): 1438,65 e 1473,26 ($\nu\text{C=C}$) e 3054,85 ($\nu\text{C(Ph)-H}$).^{17,18,25,26}

A partir do composto **1B**, na forma de pó, obteve-se o composto **1C** após desidratação à 120 °C. Do filtrado da reação, obtiveram-se os cristais aptos para difração de raio X em monocristal depois da lenta evaporação do solvente (48 h) em dessecador fechado e mantido a temperatura ambiente. O processo de obtenção foi conduzido nas mesmas condições para os compostos **2A**, **3A** e **4B**, à exceção do processo hidrotérmico de cristalização de **2A** e **3A**. Não se obtiveram cristais aptos à difração de raio X em monocristal do **4B**.

4.3. Discussão das estruturas cristalinas dos pré-ligantes

Das estruturas cristalinas dos compostos **1**, **2**, **3** e **4** já relatadas na literatura,^{15,25,26} onde: **1** ácido fenilselenínico, **2** ácido 4-metil-fenilselenínico, **3** ácido 4-clorofenilselenínico e **4** ácido 4-bromofenilselenínico, foram refeitas as estruturas de **2** e **3** para melhorar a qualidade dos dados.

As estruturas moleculares de **1**, **2**, **3** e **4** consistem de uma unidade de ácido selenínico^{15,25,26} – formada por um átomo central de Se ligado a um grupamento hidroxila e duplamente ligado a um átomo de oxigênio – e ainda um grupamento fenila ligado ao átomo central de Se no caso de **1**, um grupamento toluil no caso de **2** (Figura 10), um grupamento 4-clorofenil no caso de **3** ou um grupamento 4-bromofenil no caso de **4**. O par de elétrons isolado no centro de Se é estereoquimicamente ativo e confere ao grupamento ácido selenínico uma geometria trigonal piramidal característica, onde os ângulos ao redor do átomo de Se são muito menores do que o valor ideal esperado de 109,45°. A repulsão dos dipolos Se–O causam a abertura nos ângulos O–Se–O (104,814° em **1**; 105,11(8)° em **2**; 105,11(8)° em **3** e 105,06(8)° para **4**) relativamente aos ângulos C–Se–O que

são na faixa de 98,33-99,35°. A Figura 10 mostra uma projeção para o ácido 4-metilfenilselenínico **2**, com ângulos de ligação O1–Se1–C1 e O2–Se1–C1 iguais a 98,35(8)° e 98,69(8)°, enquanto o ângulo O2–Se1–O1 é de 105,11(8)°. Este aumento no ângulo O2–Se1–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 4-metilfenilselenínico são 1,6621(16) Å (Se1–O1) e 1,7336(15) Å (Se1–O2). O maior comprimento da ligação Se1–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.

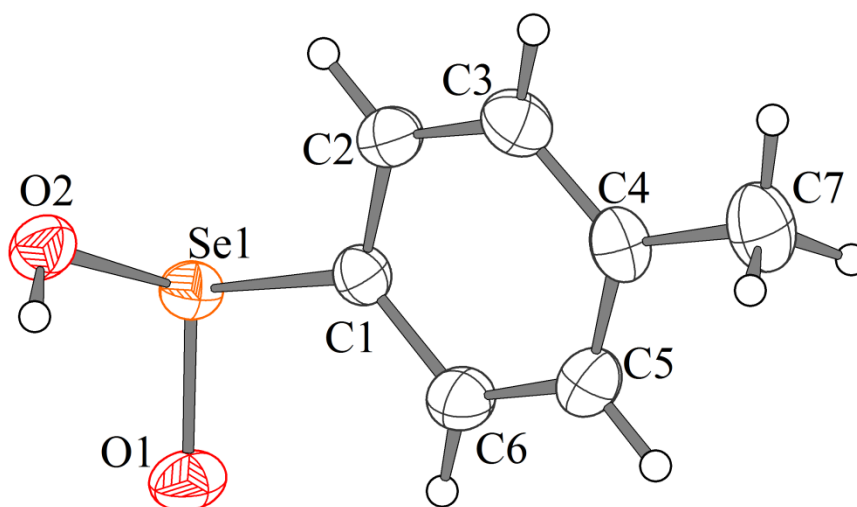


Figura 10. Projeção da unidade assimétrica do composto **2**.²⁶ Probabilidade dos elipsóides: 50%.

4.4. Discussão dos compostos tetrahidratados
[Mn(OH₂)₄(O₂SeC₆H₄Me)₂] 2A, [Mn(OH₂)₄(O₂SeC₆H₄Cl)₂] 3A,
dihidratados *phyllo*-poli-[Mn(OH₂)₂(O₂SePh)₂] 1B,
[Mn(OH₂)₂(O₂SeC₆H₄Br)₂] 4B e dos compostos desidratados *phyllo*-
poli- [Mn(O₂SePh)₂] 1C, *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Me)₂] 2C, *phyllo*-
poli- [Mn(O₂SeC₆H₄Cl)₂] 3C e *phyllo*-poli- [Mn(O₂SeC₆H₄Br)₂] 4C

4.4.1. Estruturas cristalinas dos compostos hidratados

As estruturas cristalinas dos compostos **1B**, **2A** e **3A** foram determinadas pela difração de raio X de monocristal. Cristais incolores em forma de placas finas foram obtidos através de tratamento hidrotérmico dos compostos policristalinos (pós) em **2A** e **3A** e através da lenta evaporação do filtrado da reação **1B**. Todas as estruturas foram resolvidas e refinadas no grupo espacial centrossimétrico monoclínico $P2_1/c$. As estruturas do **2A** e **3A** são isoestruturais. As duas estruturas **2A** e **3A** mostram compostos moleculares com fórmula $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{X})_2]$, com $\text{X} = \text{CH}_3$ **2A**; e Cl **3A** que formam redes complexas bidimensionais através de ligações de hidrogênio. A estrutura do **1B** é polimérica com fórmula mínima $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$ e forma uma rede bidimensional por pontes do ligantes fenilseleninato.

Nos dois compostos **2A** e **3A**, o centro metálico de manganês encontra-se posicionado sobre um centro cristalográfico de inversão e exibe uma geometria de coordenação octaédrica através da coordenação de quatro átomos de oxigênio provenientes de quatro moléculas de água e de dois átomos de oxigênio provenientes de dois ligantes fenilseleninato distintos, conforme é mostrado na Figura 11 sob a forma de elipsóides.

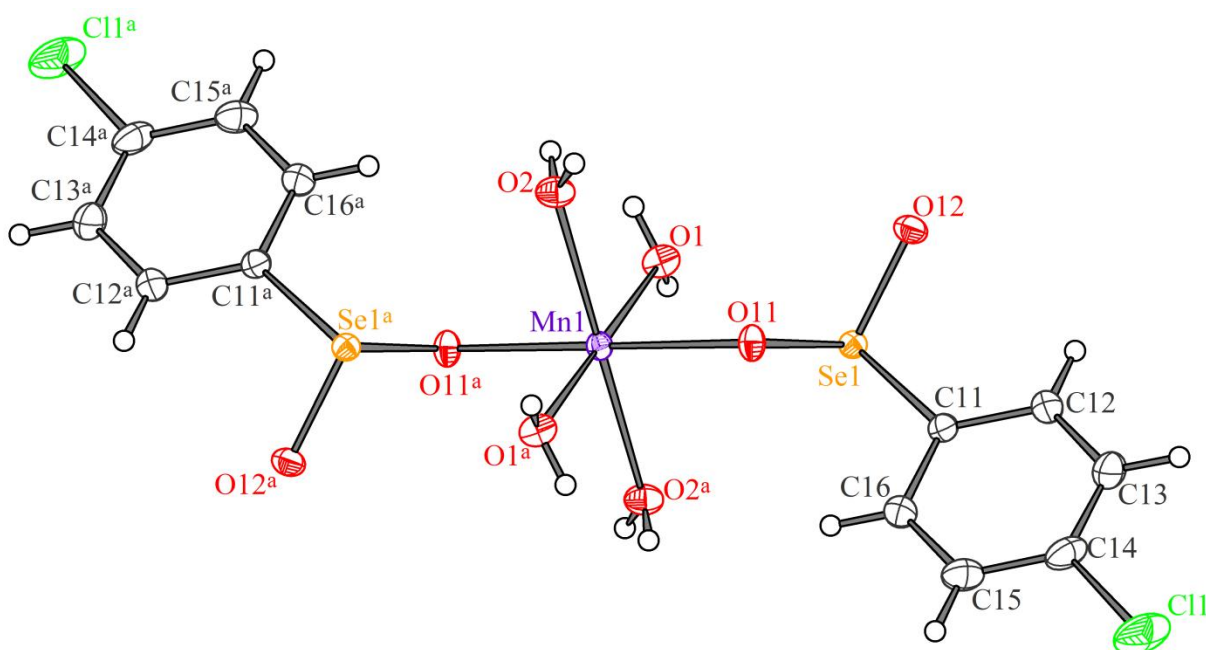


Figura 11. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **3A** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de manganês. Probabilidade dos elipsóides: 30%. Simetria: $^a -x+1, -y, -z+1$.

Já no composto **1B**, o centro de inversão localiza-se exatamente entre dois centros metálicos de manganês e estes exibem também uma geometria de coordenação octaédrica através da coordenação de dois átomos de oxigênio provenientes de duas moléculas de água e de quatro átomos de oxigênio provenientes de dois ligantes fenilseleninato isolados e de outros dois ligantes fenilseleninato atuando em ponte com outro átomo de manganês, conforme mostrado na Figura 12 sob a forma de elipsóides.

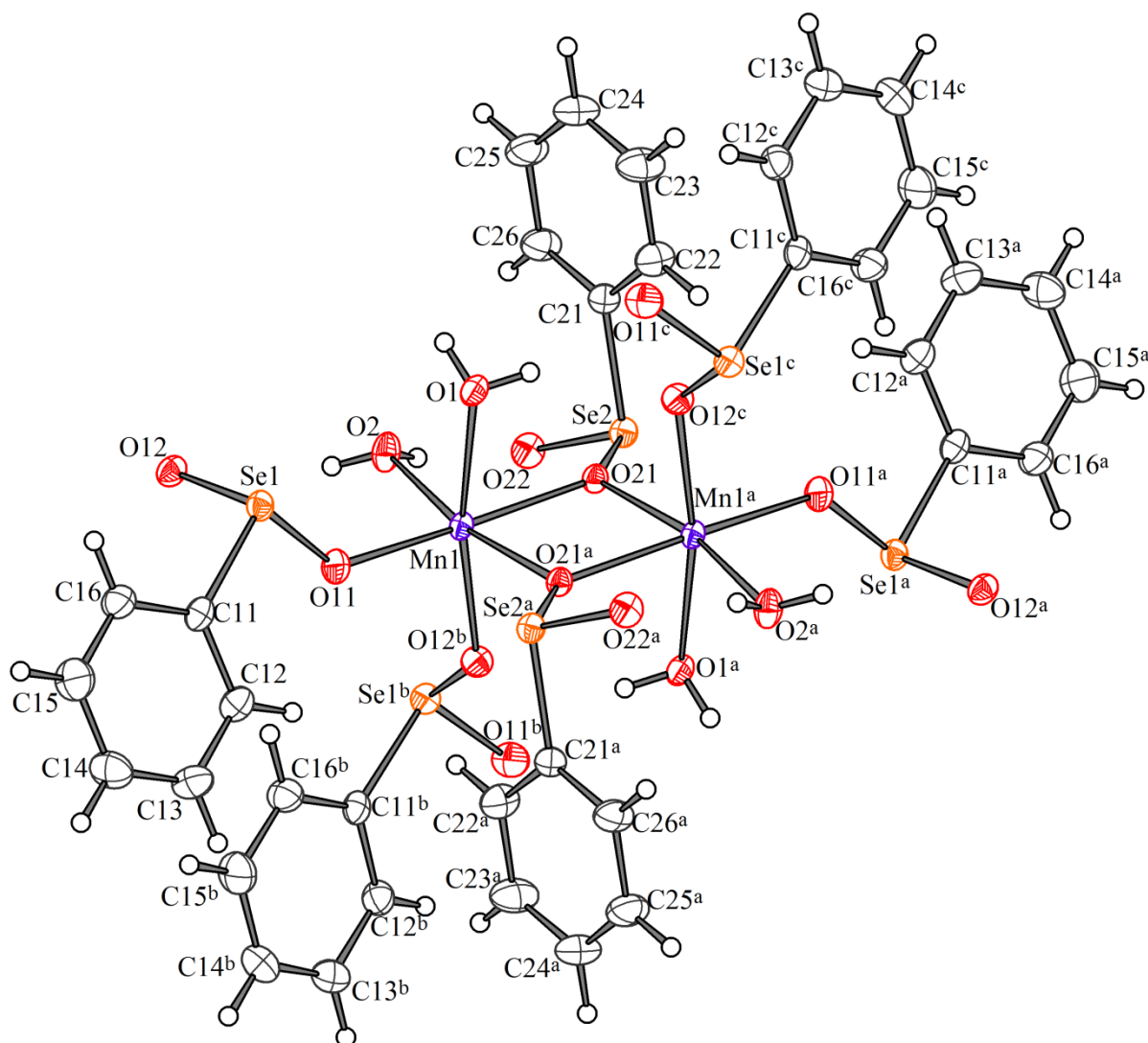


Figura 12. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo 1B evidenciando a geometria de coordenação do átomo de manganês. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: ^a1-x, 1-y, 1-z; ^bx, 0,5-y, -0,5+z; ^c1-x, 0,5+y, 1,5-z.

Observou-se que no caso de **2A** e **3A** os centros metálicos de manganês encontram-se posicionados sobre um centro cristalográfico de inversão (mostrado em detalhe na Figura 11) evidenciado pela inversão do sistema de coordenadas

através das operações de simetria $-x+1$, $-y$, $-z+1$. Em **1B** (Figura 12), no átomo Mn1, um dos ligantes fenilseleninato coordenado é gerado através da operação de simetria x , $0,5-y$, $-0,5+z$, enquanto que um dos ligantes fenilseleninato que atua em ponte é gerado pela operação de simetria $1-x$, $1-y$, $1-z$, completando assim sua esfera de coordenação. No Mn2, duas moléculas de água, dois ligantes fenilseleninato coordenados (um deles atuando em ponte com o Mn1) e o próprio centro metálico são gerados pela operação de simetria $1-x$, $1-y$, $1-z$. O último ligante fenilseleninato coordenado ao Mn2 é gerado pela operação de simetria $1-x$, $0,5+y$, $1,5-z$.

Os comprimentos das ligações Mn–O em **1B**, **2A** e **3A** variam dentro da faixa de 2,086(2) a 2,282(2) Å, sendo que esses valores situam-se próximos do valor médio encontrado para 29 estruturas (116 valores de distância Mn–O) de complexos similares tetrahidratados e com dois ácidos carboxílicos em posição *trans* completando a esfera de coordenação do Mn(II), envolvendo uma geometria de coordenação octaédrica (2,19(4) Å).²⁷ Na Tabela 5 encontram-se dispostos os principais comprimentos e ângulos de ligações selecionados. Verificou-se que os ângulos formados pelas ligações O–Mn–O encontram-se bastante próximos dos valores ideais esperados para unidades octaédricas (presença de ângulos lineares de 180° e de ângulos com valores próximos de 90°).

Para o ligante fenilseleninato no **3A** os comprimentos das ligações Se1–O11 e Se1–O12 foram iguais a 1,6893(11) e 1,6819(11) Å, respectivamente, ou seja, são comprimentos equivalentes e muito próximos daqueles encontrados nos complexos **1B** e **2A** (Tabela 7). Da mesma maneira, o ângulo formado entre os átomos O11–Se1–O12 em **3A** foi de 106,27(6)°, 106,34(12)° em **2A** e 105,26(11)° em **1B**. O menor valor do ângulo verificada em **1B** quando comparado à **2A** e **3A** deve-se à redução da simetria nesta estrutura.

Tabela 5. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para os complexos **1B**, **2A** e **3A**.

	1B	2A	3A
Mn1-O1	2,282(2)	2,1797(19)	2,1834(12)
Mn1-O1 ^b		2,1797(16)	2,1835(12)
Mn1-O2	2,167(2)	2,2450(17)	2,2445(12)
Mn1-O2 ^b		2,2450(17)	2,2445(12)
Mn1-O11	2,086(2)	2,130(2)	2,1339(10)
Mn1-O11 ^b		2,130(2)	2,1339(10)
Mn1-O12 ^a	2,152(2)		
Mn1 ^c -O12	2,152(2)		
Mn1-O21	2,191(2)		
Mn1-O21 ^b	2,1811(18)		
Mn1 ^b -O21	2,1811(18)		
Se1-O11	1,675(2)	1,683(2)	1,6893(11)
Se1-O12	1,677(2)	1,683(2)	1,6819(11)
Se2-O21	1,6996(19)		
Se2-O22	1,676(2)		
O1-Mn1-O1 ^b		180,00(6)	180,0
O1-Mn1-O2	92,29(9)	86,37(8)	86,34(5)
O1-Mn1-O2 ^b		93,63(6)	93,66(5)
O1 ^b -Mn1-O2		93,63(8)	93,66(5)
O1 ^b -Mn1-O2 ^b		86,37(6)	86,34(5)
O1-Mn1-O11	92,44(9)	86,27(7)	86,41(5)
O1 ^b -Mn1-O11		93,73(8)	93,55(5)
O1-Mn1-O11 ^b		93,73(8)	93,59(5)
O1 ^b -Mn1-O11 ^b		86,27(7)	86,41(5)
O1-Mn1-O12 ^a	168,04(8)		
O1-Mn1-O21	84,58(8)		
O1-Mn1-O21 ^b	82,74(7)		
O2-Mn1-O2 ^b		180,00(11)	180,0
O2-Mn1-O11		94,97(8)	94,93(5)
O2-Mn1-O11 ^b		85,03(8)	85,07(5)
O2 ^b -Mn1-O11		85,03(8)	85,08(5)
O2 ^b -Mn1-O11 ^b		94,97(8)	94,92(5)
O11-Mn1-O11 ^b		180,0	180,0
O11-Se1-O12	105,26(11)	106,34(12)	106,27(6)
O21-Se2-O22	105,69(10)		
Se1-O11-Mn1	131,46(14)	119,22(11)	119,33(6)
Se1-O12-Mn1 ^c	128,21(12)		
Se2-O21-Mn1	133,43(10)		

Se2-O21-Mn1 ^b	127,23(10)
Mn1-O21-Mn1 ^b	98,38(8)

Simetria: ^ax,-y+1/2,z-1/2; ^b-x+1,-y+1,-z+1; ^cx,-y+1/2,z+1/2

As ligações Se–O nos compostos **1B**, **2A** e **3A** apresentam um comprimento que varia dentro da faixa de 1,675(2) – 1,6996(19) Å, uma faixa de valores próxima dos verificados em compostos similares (aproximadamente 1,680 Å).²⁷ As diferenças nos comprimentos das ligações Se–O situam-se dentro da faixa do erro experimental esperado, indicando a deslocalização da carga negativa no ligante.

As estruturas de **2A** e **3A** são formadas a partir de uma extensiva rede de interações do tipo ligações de hidrogênio formada entre os átomos de hidrogênio das moléculas de água coordenadas e os átomos de oxigênio de ligantes fenilseleninato coordenados a átomos de manganês vizinhos (Tabela 6), conforme encontra-se ilustrado na Figura 13.

Tabela 6. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares (Å, °)

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
1B				
O1-H1A...O12 ^b	0,818(10)	2,137(19)	2,876(3)	150(3)
O1-H1B...O22 ^a	0,820(10)	1,843(12)	2,639(3)	164(3)
O2-H2A...O1 ^c	0,817(10)	1,961(2)	2,771(3)	171(4)
O2-H2B...O22	0,817(10)	1,899(14)	2,692(3)	163(4)
2A				
O1-H1A...O(12) ^d	0,80	1,99	2,768(3)	166,1
O1-H1B...O(11) ^e	0,82	1,83	2,642(3)	173,7
O2-H2A...O12 ^d	0,81	2,07	2,854(3)	162,5
O2-H2B...O12 ^f	0,79	2,09	2,874(3)	175,3
3A				
O1-H1A...O12 ^d	0,793(16)	2,002(18)	2,7775(17)	166(3)
O1-H1B...O11 ^e	0,813(16)	1,830(16)	2,6400(16)	174(2)
O2-H2A...O12 ^d	0,813(16)	2,064(17)	2,8508(18)	163(2)
O2-H2B...O(12) ^f	0,791(16)	2,085(16)	2,8742(17)	175(2)

Simetria: ^ax, -y+0,5, z+0,5; ^b-x+1, y+0,5, -z+1,5; ^c-x+1, y-0,5, -z+1,5; ^d-x+1, y-0,5, -z+0,5; ^ex, y-1, z; ^f-x+1, y+0,5, -z+0,5

As distâncias O–H variam de 0,79 a 0,82 Å em **2A**, enquanto que em **3A** é de 0,791(16) a 0,813(16) Å. A diferença entre os valores médios das distâncias igual a 0,002 Å indica uma ligação mais curta em **3A** por conta do efeito indutivo resultante do menor efeito σ -doador do átomo de cloro do ligante 4-clorofenilseleninato.²⁸ O grupamento metila do ligante 4-metilfenilseleninato exerce o efeito oposto em **2A**, verificado nas maiores distâncias O–H (Tabela 6).²⁸

As ligações de hidrogênio são classificadas como moderadas em **1B**, **2A** e **3A** (com $d(\text{H}\cdots\text{A}) \sim 1,5\text{--}2,2$ Å).²⁹ O valor médio das distâncias observada em **1B** de 1,960 Å pode ser utilizado como referência aos demais, por conta da ausência de substituinte no grupo fenila do ligante fenilseleninato. Comparando-se aos valores médios de **2A** e **3A**, nota-se uma diferença de 0,035 e 0,036 Å, respectivamente. O aumento nessa distância da ligação de hidrogênio verificado para a estrutura de **3A** está de acordo com o esperado, devido à influência exercida pelo substituinte cloro do ligante 4-clorofenilseleninato, apresentando uma interação D–H \cdots A predominante eletrostática. Já o aumento também verificado no valor médio das ligações de hidrogênio em **2A** não era esperado, pois o substituinte metila do ligante 4-metilfenilseleninato exerce o efeito oposto ao substituinte cloro.³⁰ Esperava-se uma diminuição nessas distâncias, devido ao caráter predominante covalente da interação D–H \cdots A, entretanto a pequena diferença entre os valores recai dentro do erro experimental (Tabela 7).

Tabela 7. Médias dos parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares (Å, °)

	1B	2A	3A
$d(\text{D–H})$	0,818	0,805	0,803
$d(\text{H}\cdots\text{A})$	1,960	1,995	1,996
$d(\text{D}\cdots\text{A})$	2,745	2,785	2,786
$\angle(\text{DHA})$	162	169,4	169,5

Na Figura 13 verifica-se a geração da estrutura polimérica em **2A** através dos eixos cristalográficos 2_1 paralelos ao eixo *a* situados a 1/4 de unidade nas arestas (direção *b*) da cela unitária monoclinica. Na mesma projeção (Figura 13) observa-se o empacotamento das unidades octaédricas formadas a partir de quatro moléculas de água e de dois ligantes 4-clorofenilseleninato coordenados ao centro metálico de manganês. Verifica-se ainda neste diagrama de empacotamento que estas unidades

octaédricas ocupam as posições situadas exatamente na metade das arestas e em dois centros de face opostos da cela unitária monoclinica.

Já a estrutura do **1B** exibe uma projeção de parte da cadeia polimérica na direção do eixo cristalográfico *b*, onde se verifica o empacotamento das cadeias ligadas por pontes realizadas pelo ligante fenilseleninato, bem como a presença de interações do tipo ligações de hidrogênio.

A formação de um polímero bidimensional resultou na existência de camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*, sendo que a distância interplanar observada baseada nos dados de difração de raio X em monocristal foi de 14,633(7) Å **1B**, 15,464(12) Å **2A** e 15,396(8) Å **3A**. Os átomos de manganês distribuem-se de maneira uniforme sobre o plano representativo da camada formada, de acordo com o mostrado na Figura 13.

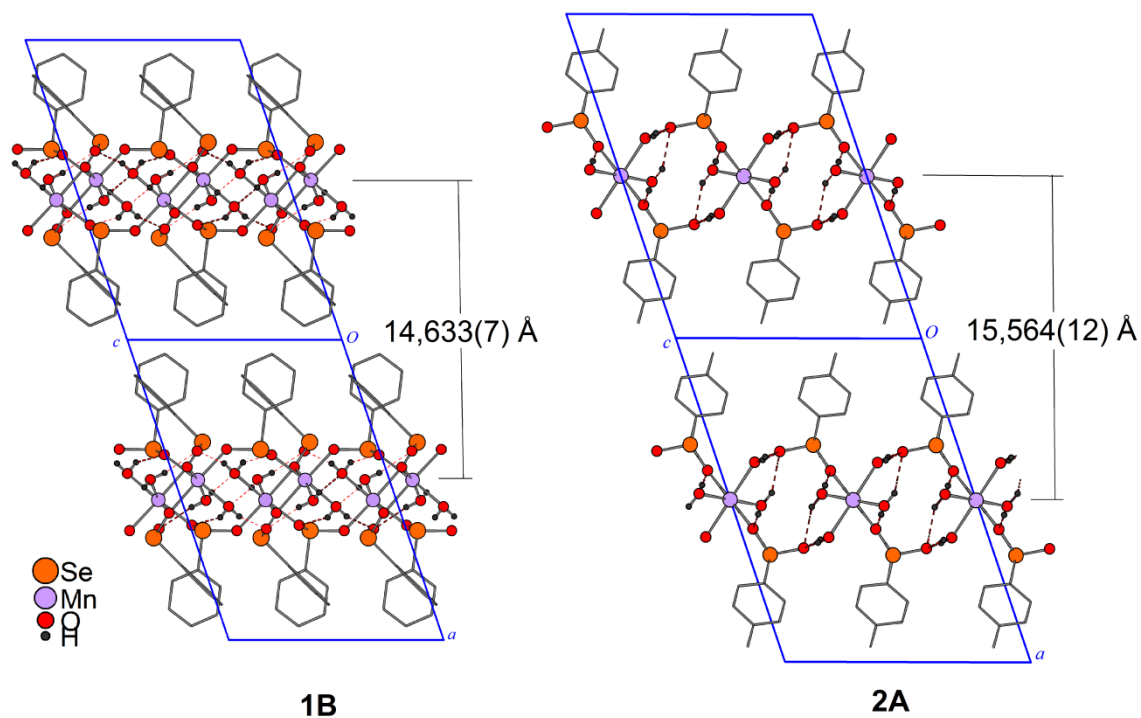


Figura 13. Camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico *bc* evidenciando a distância interplanar.

As distâncias interplanares (Figura 13) são explicadas em termos dos valores apresentados na Tabela 8. Em **1B**, a distância observada está de acordo com o grau de hidratação da estrutura - duas moléculas de água por centro metálico. Caso fosse isoestrutural à **2A** e **3A** a distância esperada seria levemente menor, porém próxima da verificada para os compostos tetrahidratados. Sugere-se a estrutura de **1B** como um intermediário no processo de desidratação, porém não há evidência desse

mecanismo no seu termograma (Anexo B). Os difratogramas do raio X dos pós das amostras desidratadas (Figura 16) comprovam o aumento das distâncias interplanares após a desidratação, comparando-se o posicionamento e movimentação das fenilas (sentido vertical) através da análise do ângulo formado entre a fenila e o plano [100], as distâncias Mn...Mn e o ângulo O11-Se1-O12 (Tabela 8), causam uma maior ocupação do espaço interplanar e como consequência, aumento na distância.

Tabela 8. Distâncias e ângulos de maior interesse verificados nas estruturas determinadas

	1B	2A	3A
$d_{\text{Mn(centro)}-\text{Mn(vértice)}} (\text{Å})$	-	6,52543	6,51842
$d_{\text{Mn(centro)}-\text{Mn(centro)}} (\text{Å})$	10,5260(7)	5,06733	5,07112
$d_{\text{Mn}^a-\text{Mn}^a} (\text{Å})$	3,3097(6)	-	-
$\angle \text{Plano Ph-[100]} (^\circ)$	Se1: 43,81(8) Se2: 87,40(9)	50,72(7)	51,54(4)
O11-Se1-O12 ($^\circ$)	105,26(11)	106,34(12)	106,27(6)
Volume da cela (Å^3)	1533,14(11)	942,47(11)	937,70(8)

^a: Ponte de Seleninato.

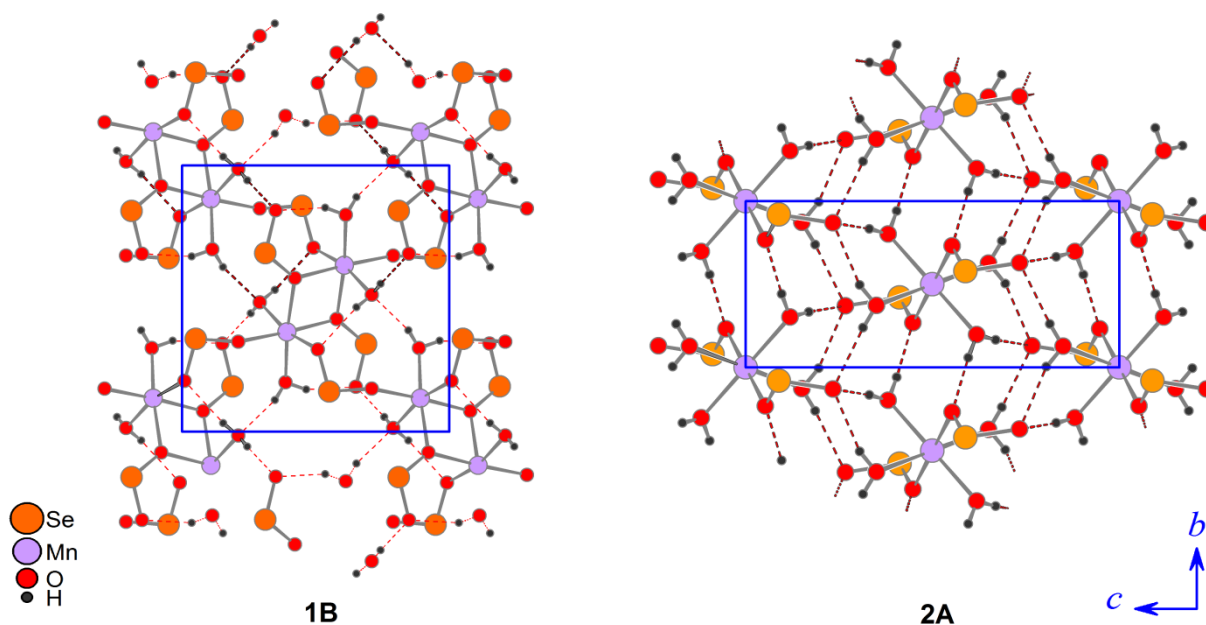


Figura 14. Projeção do plano cristalográfico bc. Os grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

Os compostos **1C**, **2C**, **3C** e **4C** foram caracterizados somente sob a forma de pós, pois não foi possível obter cristais para difração de raio X em monocristal.

4.4.2. Difração de raio X em pó

Além de comprovar a identidade de fases existente entre os cristais e os pós, a técnica de difração de raio X em pó comprova a distância entre dois planos de átomos ou camadas adjacentes. Esta distância é calculada fazendo-se uso da lei de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$. Com os objetivos de confirmar as distâncias interplanares existentes nos complexos hidratados e desidratados e verificar a possibilidade de isoestruturalidade entre os complexos foi realizada a análise. Obteve-se como resultado os difratogramas mostrados na Figura 15 e Figura 16.

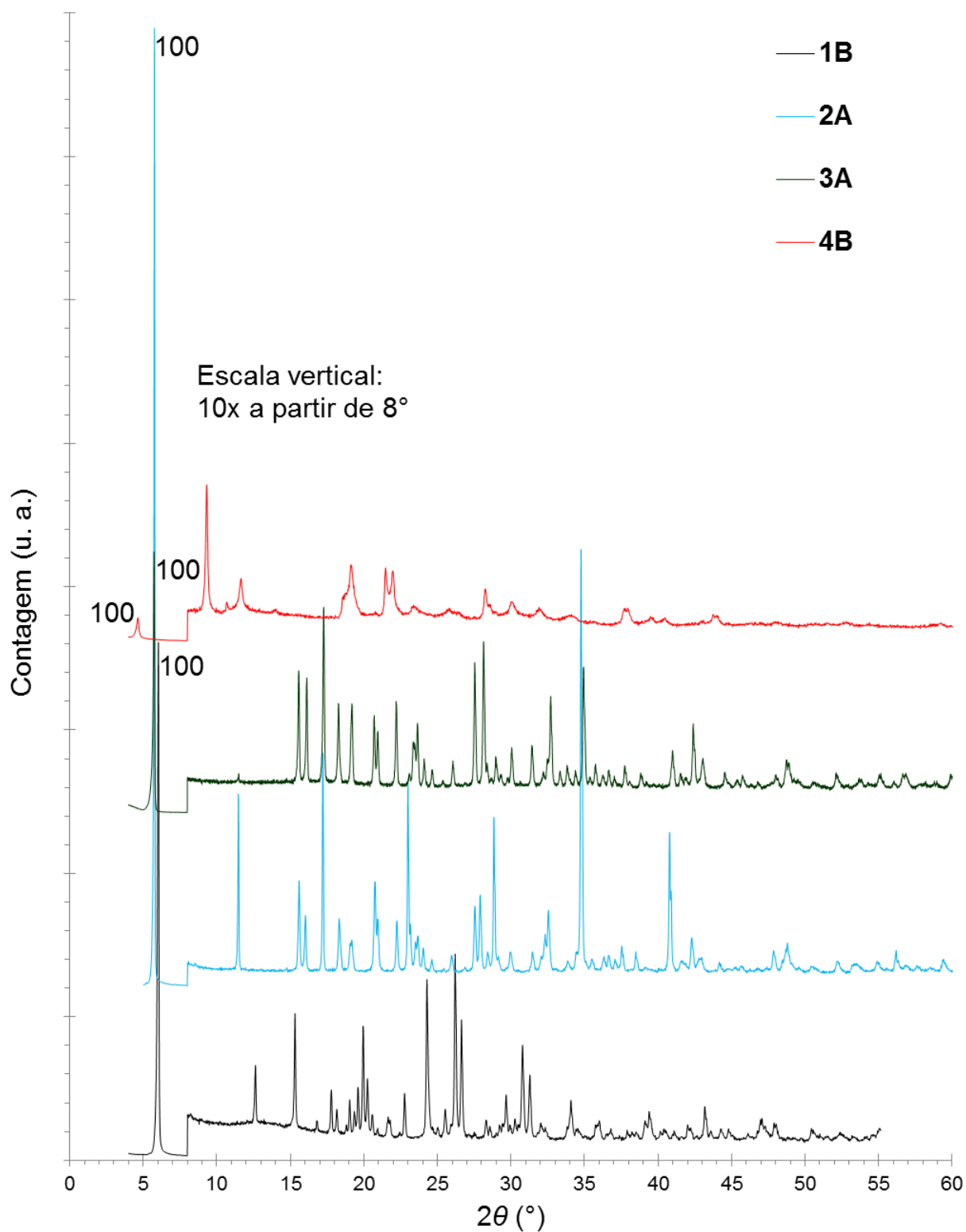


Figura 15. Difratoogramas de raio X em pó dos compostos hidratados.

Na Figura 15 (hidratados) nota-se que os compostos **2A** e **3A** são isoestruturais, pois apresentam o mesmo padrão de difração, porém diferente dos apresentados por **1B** e **4B**, este último com baixa cristalinidade quando comparado

aos demais. Todavia, é possível que os poucos picos observados sejam um indício de alta simetria do composto **4B**. Os dados obtidos a partir da difração de raio X dos monocristais mostram distâncias interplanares $d = 14,633(7) \text{ \AA}$ **1B**, $d = 15,464(12) \text{ \AA}$ **2A** e $d = 15,396(8) \text{ \AA}$ **3A** condizentes aos valores obtidos através da difração de raio X dos pós (Tabela 9) para tais distâncias. As diferenças nas intensidades observadas nos compostos isoestruturais **2A** e **3A** devem-se à orientação preferencial dos cristalitos (microcristais) na amostra durante o processo de preparo da placa. Uma forma de corrigí-las seria a realização das análises em capilar, entretanto não se dispõe de tal acessório.

Tabela 9. Distâncias (d_{hkl}) referentes aos picos [100] obtidos via difração de raio X dos pós

	1B	2A	3A	4B	1C	2C	3C	4C
$2\theta_{100} (\text{°})$	6,037	5,764	5,733	4,627	5,899	4,862	4,931	4,724
$d_{100} (\text{Å})$	14,646	15,337	15,419	19,094	14,987	18,173	17,919	18,703
<i>Distância interplanar (monocristal)</i>	14,633(7)	15,464(12)	15,396(8)					

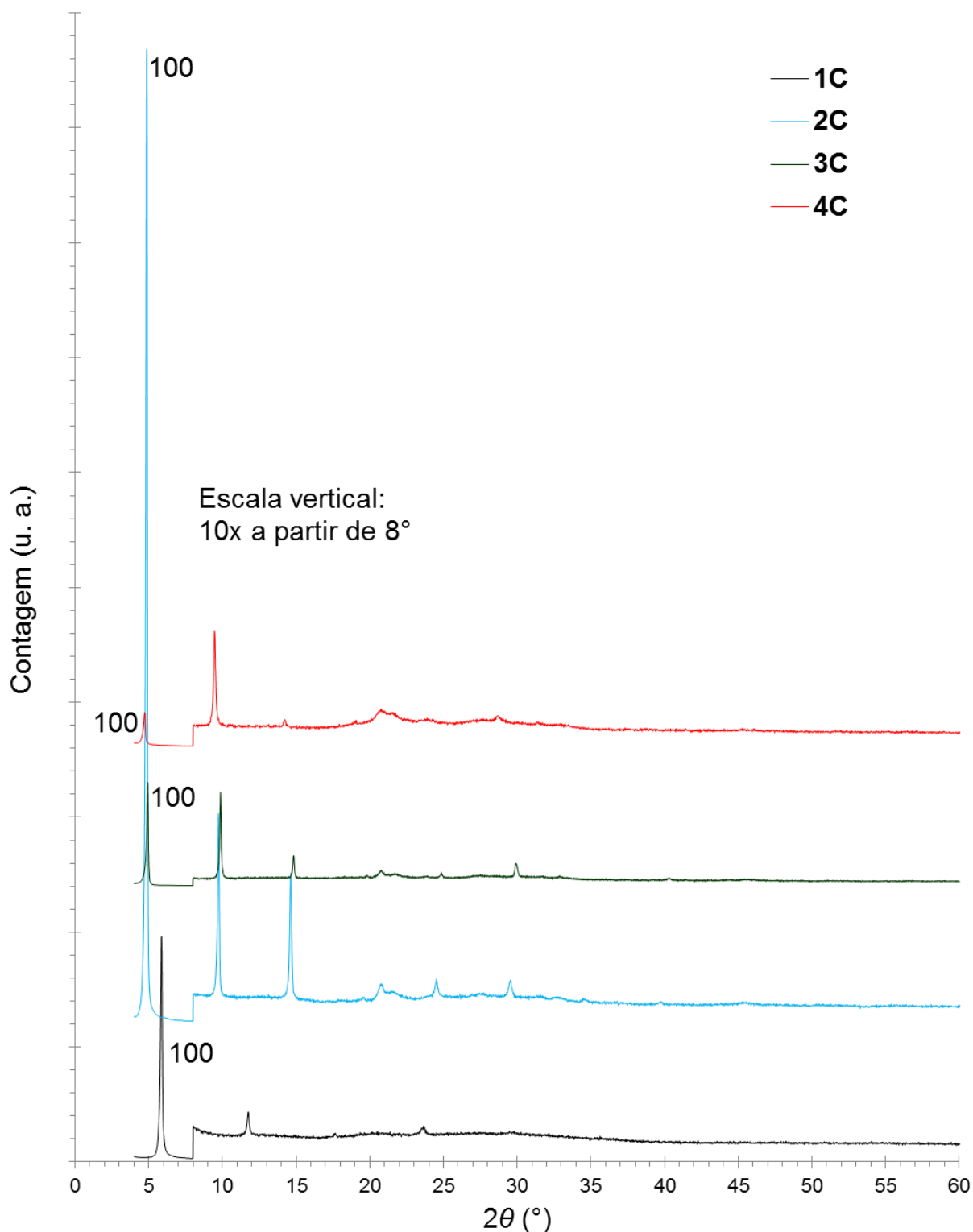


Figura 16. Difratogramas de raio X em pó dos compostos desidratados.

Nos difratogramas dos compostos desidratados (Figura 16), é possível que os compostos desidratados **2C**, **3C** e **4C** sejam isoestruturais por apresentarem o mesmo padrão de difração. A relação entre os picos de maior intensidade (100) e a respectiva distância interplanar encontra-se na Tabela 9. Com o processo de

desidratação, é possível que ocorra a formação de estruturas de mais alta simetria^{31,32} ou mesmo uma redução na cristalinidade dos sólidos.

Observa-se nos difratogramas que os picos de mais altas intensidades são correspondentes às distâncias interplanares calculadas através da lei de Bragg. As distâncias interplanares verificadas para os compostos de 4-bromofenilseleninato **4B** e **4C** são significativamente maiores do que os valores obtidos para os compostos dos demais ligantes, devido aos volumosos átomos de bromo que preenchem o espaço interplanar. A semelhança nos valores das distâncias verificadas nos compostos com os ligantes 4-metilfenilseleninato e 4-clorofenilseleninato (**2A** e **2C**; **3A** e **3C**, respectivamente) deve-se aos volumes muito próximos que o átomo de cloro e o grupo metila apresentam. Nos compostos envolvendo o ligante fenilseleninato **1B** e **1C**, as distâncias interplanares são menores quando comparadas às demais, sugerindo que esse efeito esteja associado ao pequeno volume do átomo de hidrogênio e o envolvimento das moléculas de fenilseleninato em ligações de hidrogênio.

O aumento na distância interplanar com a reação de desidratação é verificada em praticamente todos os complexos (Tabela 9), sendo mais acentuada nos complexos isoestruturais **2A** e **3A**. Esse aumento na distância interplanar se deve à movimentação dos ligantes fenilseleninato após a saída das moléculas de água coordenadas ao centro Mn(II), os quais provavelmente alteram seus modos de coordenação ao centro metálico. Dessa forma, os grupamentos fenila (*p*-substituído ou não) dos ligantes apresentam uma orientação mais vertical, tendo como referência o plano cristalográfico *bc*. A exceção é o composto **4B**, que após a desidratação até formação de **4C** observa-se um leve aumento na distância interplanar, relacionada ao grande volume do átomo de bromo, o que dificulta a movimentação do ligante 4-bromofenilseleninato no espaço interplanar.

Remoção e captura de moléculas de solventes e sua reversibilidade são frequentemente testadas em estruturas consideradas não porosas. Observa-se que a remoção de moléculas (ligantes) coordenadas, normalmente leva a uma macro fragmentação, levando muitas vezes a um colapso estrutural (formação de sólidos amorfos). Entretanto, em alguns casos, a estrutura pode manter sua integridade.³³ Ainda não se sabe muito sobre o mecanismo do processo e eventuais etapas intermediárias que ocorrem entre as estruturas iniciais e finais. É possível que os compostos hidratados **1B**, **2A**, **3A** e **4B** apresentem uma conversão dinâmica

(estado cristalino para estado cristalino) envolvendo a remoção e o retorno de moléculas de água coordenadas.^{8,34}

4.4.3. Análise termogravimétrica

Para os compostos **1B**, **1C**, **2A**, **2C**, **3A**, **3C**, **4B** e **4C** submetidos à análise térmica, o conteúdo de moléculas de água presente foi confirmado (Figura 17). As perdas de massa de 7,31% (7,71% calculado) para o composto **1B**, 12,39% (13,57% calculado) para **2A**, 12,11% (12,60% calculado) para **3A** e 4,56% (5,76% calculado) para **4B** são referentes às moléculas de água coordenadas aos centros de Mn(II) nos complexos hidratados. Estes resultados estão de acordo com os dados cristalográficos obtidos por difração de raio X em monocristal. A decomposição e saída dos ligantes ocorre logo acima de 200 °C. Os demais termogramas encontram-se no Anexo B.

Tabela 10. Dados termogravimétricos relacionados à perda de massa do co-ligante

	1B	2A	3A	4B
Moléculas de H₂O	2	4	4	2
Perda de massa calculada (%)	7,71	13,57	12,60	5,76
Perda de massa observada (%)	7,31	12,39	12,11	4,56
Faixa de Temperatura (°C)	100,56-119,41	73,82-92,09	72,39-96,30	60,59-78,96
Temperatura pico máximo (°C)	111,93	85,33	84,99	70,24

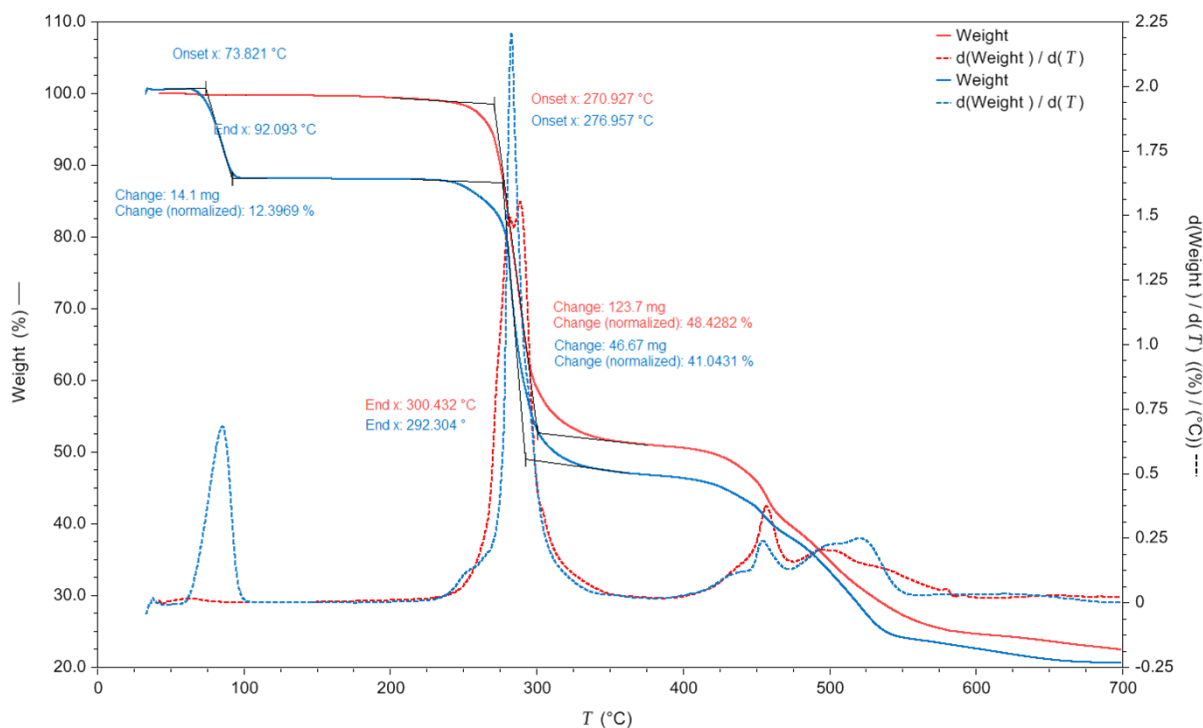


Figura 17. Curvas termogravimétricas do **2A** e **2C**.

A análise da primeira derivada em vários casos evidencia a ocorrência de mais de um processo ocorrendo para a mesma perda de massa. Assim, somente a análise das quedas referentes ao conteúdo de água (solvente de cristalização) foi considerada separadamente. Uma caracterização completa (produtos de saída³⁵) exige a associação do equipamento de análise térmica com outra técnica, tais como espectrometria de massas e espectroscopia de infravermelho. Como a análise térmica foi utilizada apenas como caracterização complementar, não se submeteu as amostras à análise por termogravimetria acoplada.

4.4.4. Discussão de espectroscopia na região do infravermelho dos compostos 1B, 2A, 3A, 4B, e seus respectivos desidratados 1C, 2C, 3C e 4C

A avaliação dos espectros de infravermelho dos polímeros de coordenação hidratados e desidratados foi baseada na sobreposição dos espectros dos mesmos entre si e com os espectros do respectivo pré-ligante ácido fenilselenínico. A análise detalhada das bandas de absorção no infravermelho dos polímeros de coordenação

hidratados – **1B**, **2A**, **3A** e **4B** – e desidratados – **1C**, **2C**, **3C** e **4C** – é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho^{25,26,17,18}

	$\nu\text{O—H}$ (água)	$\nu\text{C—H}$	$\nu\text{C=C}$	$\nu\text{C—X}$	$\nu\text{Se=O}$	$\nu\text{Se—O(H)}$	$\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$	$\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$
1	3405,63	3058,64	1444,09 e 1478,23	1068,82	839,86	711,57	-	-
1B	3296,76	3053,80	1438,38 e 1472,92	1071,74	-	-	795,47	776,10
1C	3226,58	3056,91	1439,33 e 1473,73	1068,39	-	-	794,68	762,82
2	3434,66	3052,67	1488,57	1114,08	823,34 e 790,42	709,21	-	-
2A	3264,48	3045,84	1443,80 e 1492,24	1114,60	-	-	797,20	769,74
2C	3424,07	3031,82	1448,89 e 1492,04	1114,59	-	-	789,04	765,33
3	3448,57	3077,69	1469,20	1084,84	817,80 e 788,21	707,20	-	-
3A	3281,21	3057,07	1473,96	1087,00	-	-	800,71	768,49
3C	3424,62	3055,06	1475,20	1092,12	-	-	788,38	765,75
4	3432,28	3075,67	1461,66 e 1475,91	1058,45	825,93 e 791,27	707,58	-	-
4B	321,72	-	1477,17	1060,22	-	-	799,61	*
4C	3422,61	3075,35	1469,30	1060,55	-	-	789,24	765,62

(X = H, Me, Cl ou Br). *Coberto por $\nu\text{C=C}$.

As regiões de maior diferenciação entre os espectros sobrepostos situam-se na faixa que varia de 600–900 cm^{-1} (Figura 18), atribuída às combinações e modos vibracionais envolvendo os átomos de Se, O e os grupamentos fenila ($\nu_{\text{S}}\text{Se-O}$: 813,0 cm^{-1} e $\nu_{\text{as}}\text{Se-O}$: 798,2 cm^{-1}).¹⁸

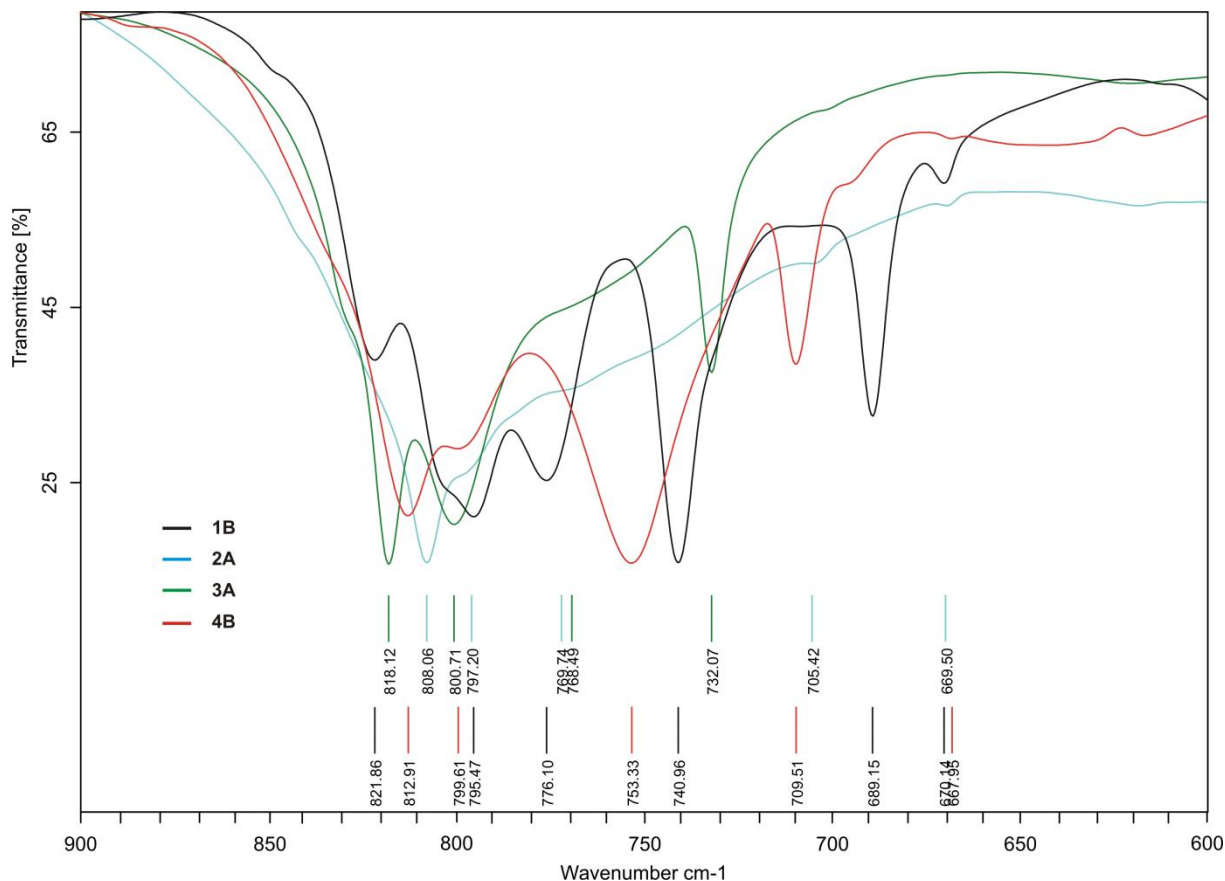


Figura 18. Espectros de infravermelho dos compostos hidratados.

Também há diferenciação na região próxima à 3400 cm^{-1} atribuída aos estiramentos simétricos envolvendo os átomos de O e H ($\nu\text{O-H}$). A discussão realizada anteriormente para o espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico (**Capítulo 2; 2.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**) é válida também para estes casos, no que diz respeito às atribuições das bandas pertinentes aos grupamentos fenila e aos modos vibracionais associados às ligações Se–O, possíveis de serem verificadas na sobreposição dos espectros de infravermelho do *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A** e do seu respectivo pré-ligante ácido 4-clorofenilselenínico **3**, (Figura 19).

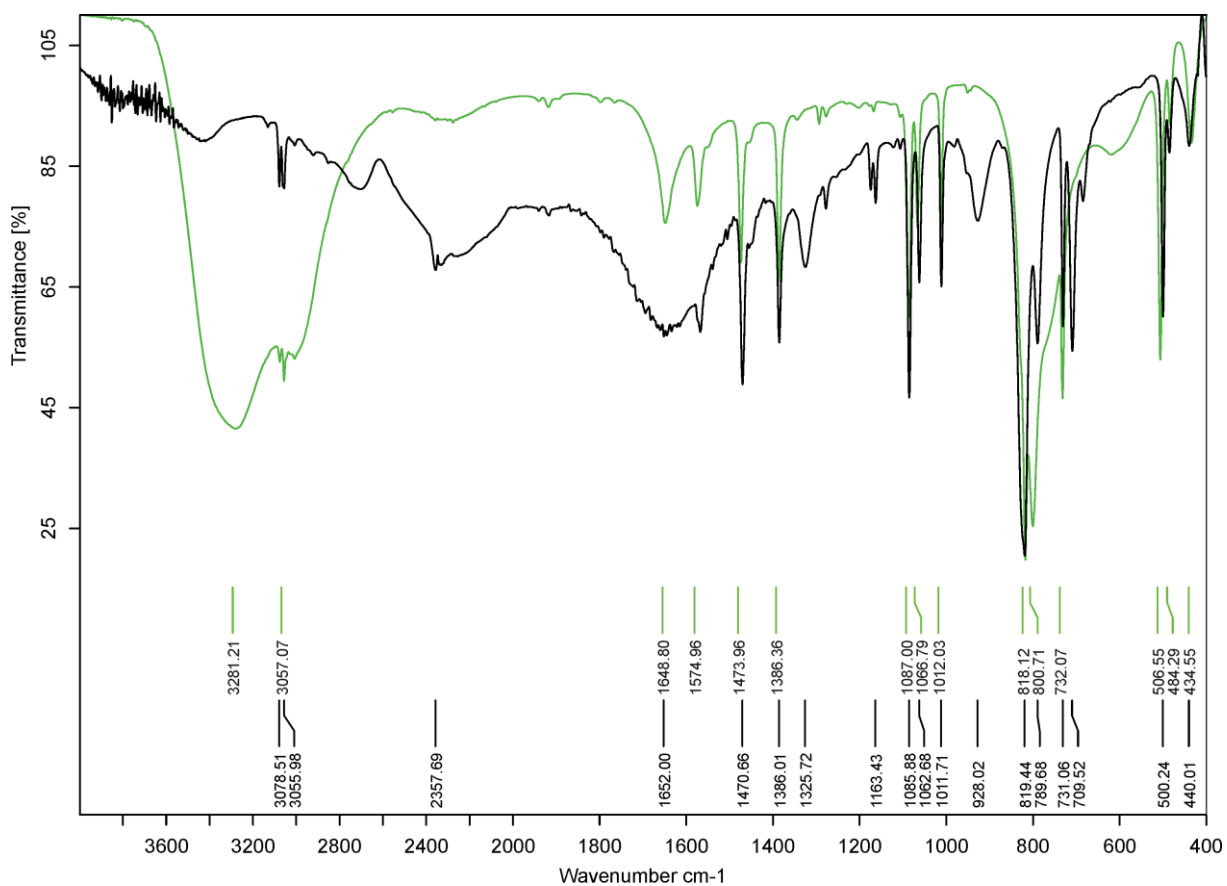


Figura 19. Espectros de infravermelho do pré-ligante **3** (preto) e do complexo **3A** (verde).

Assim como nos espectros registrados para os compostos **1B**, **2A**, **3A**, **4B**, seus respectivos desidratados **1C**, **2C**, **3C** e **4C** na forma de pó são também praticamente indistinguíveis, ocorrendo a maior diferenciação na faixa de 600-900 cm⁻¹. (Figura 20).

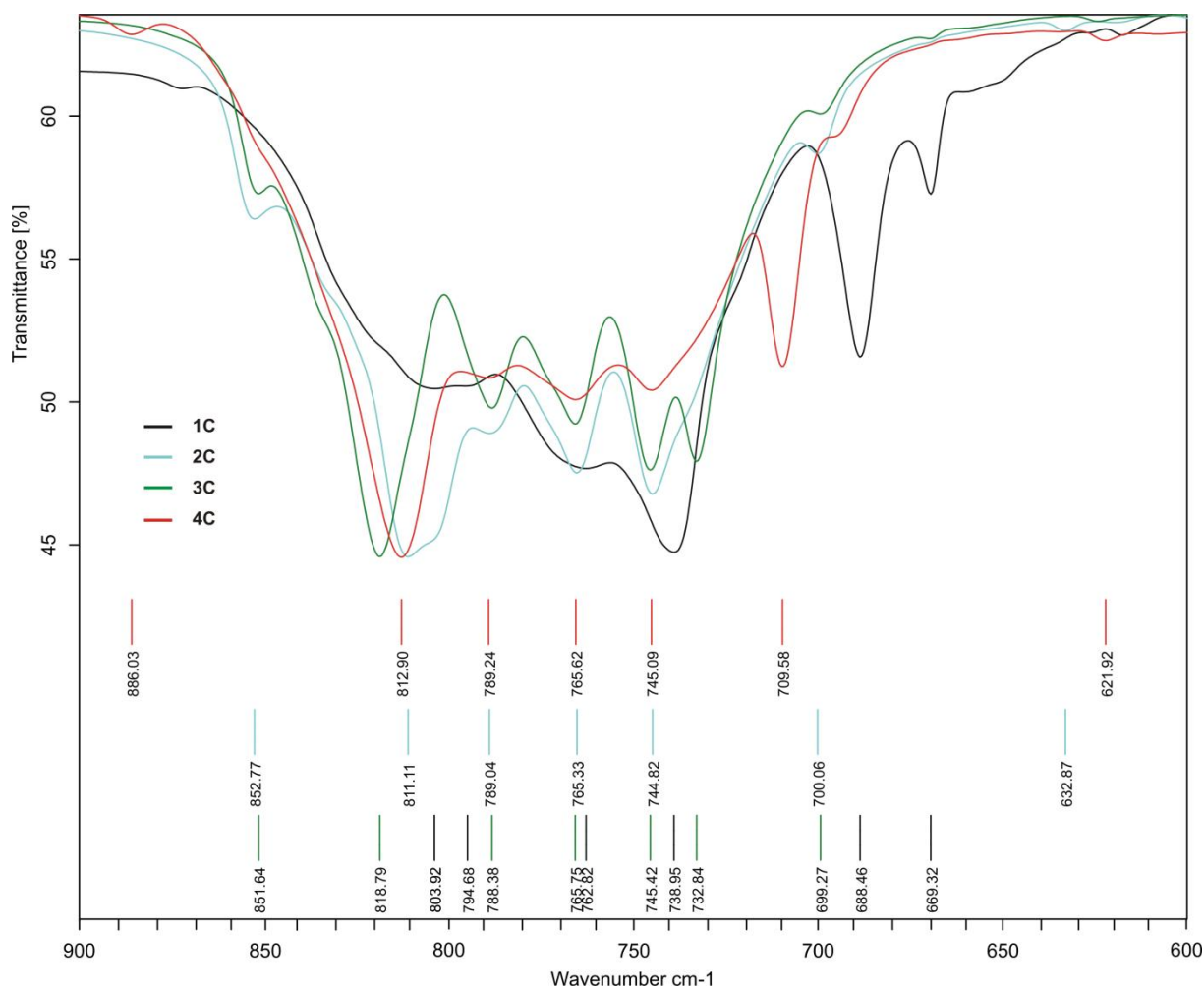


Figura 20. Espectros de infravermelho dos compostos desidratados.

A presença da banda referente ao estiramento da ligação O—H da água, de intensidade fraca nos compostos desidratados **1C**, **2C**, **3C** e **4C** – onde não se esperava nenhuma banda - pode ser atribuída à absorção de água pelos compostos desidratados, como é possível verificar nos espectros sobrepostos do **3A** e **3C** (Figura 21). Os demais compostos apresentam o mesmo perfil (Anexo A).

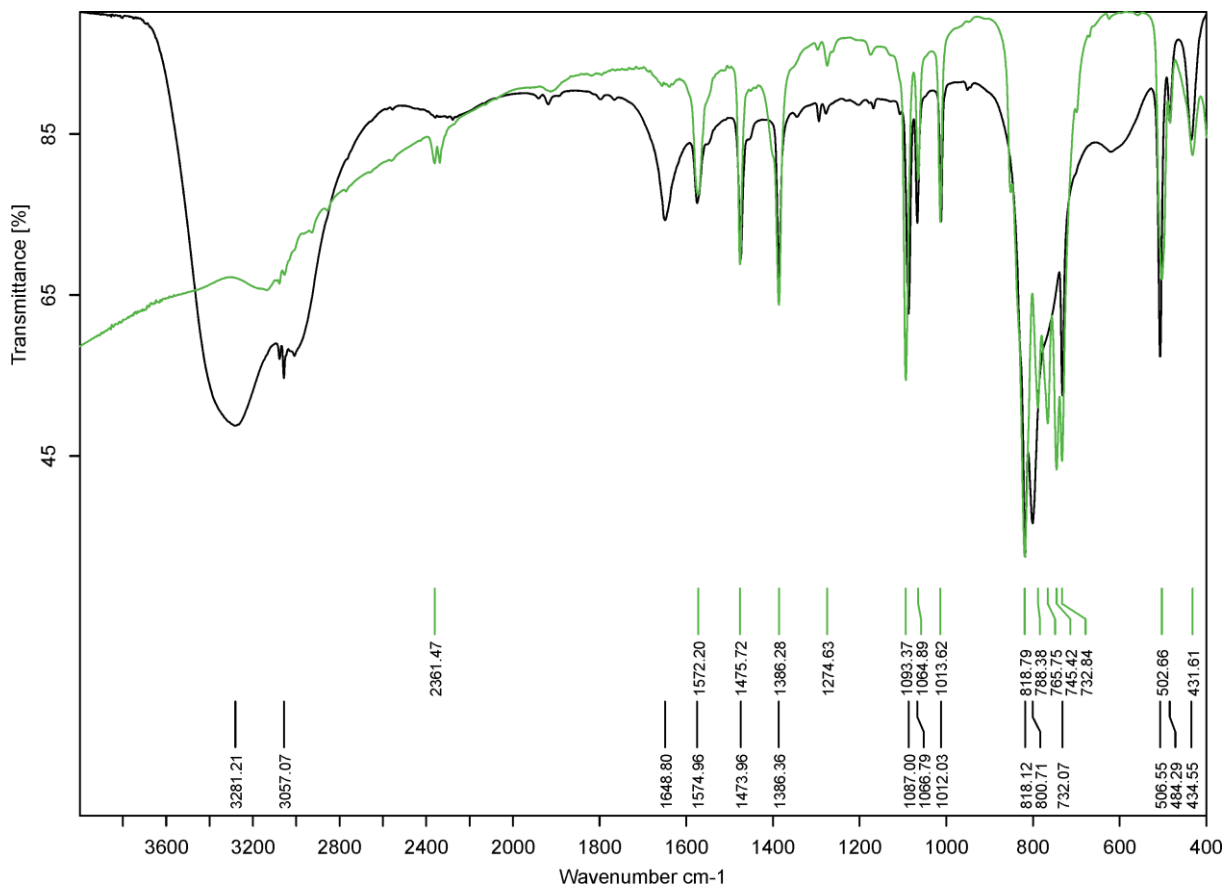


Figura 21. Espectros de infravermelho do **3A** (preto) e do polímero desidratado **3C** (verde).

4.5. Discussão geral

A Tabela 12 apresenta um resumo comparativo das bandas de absorção no infravermelho envolvendo os estiramentos Se–O com as respectivas distâncias Se–O verificadas nas estruturas determinadas via difração de raio X em monocristal, apresentando uma boa correlação com os dados encontrados na literatura.¹⁸

Na literatura, os ligantes similares carboxilatos evidenciam uma diferença $\nu_{as} - \nu_s$ nos complexos significativamente maior ou menor do que a diferença observada nos ânions livres (aproximadamente 100 cm^{-1}). Estes resultados fornecem informações sobre os modos de coordenação adotados pelos ligantes: uma diferença significativamente maior é indicativa de um modo de coordenação monodentado; uma diferença significativamente menor sugere a presença de um modo de coordenação quelato ou bidentado em forma de ponte.³⁶

Tabela 12. Resumo das bandas de estiramento simétrico e assimétrico Se–O relacionadas com as respectivas distâncias das ligações para os compostos com estruturas cristalinas determinadas (cm^{-1})

Composto	1B	2A	3A
Hammett sigma	0	-0,17	0,227
$\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$	795,47	797,20	800,71
$\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$	776,10	769,74	768,49
$\nu(\text{Se—O})$ Média	785,79	783,16	784,6
$\Delta(\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} \text{Se—O})$	19,37	27,46	32,22
Se—O curto	1,6750	1,6830	1,6819
Se—O longo	1,6770	1,6880	1,6893
Se—O curto	1,6995		
Se—O longo	1,6760		
$d(\text{Se—O})$ Média	1,6819	1,6855	1,6856
Diferença (longo - curto Se—O)	0,0020	0,0050	0,0074
Diferença (curto - longo Se—O)	0,0235		

De acordo com o parâmetro de Hammett³⁰ a distância Se–O aumentaria com a influência do grupo metil na posição *para* da fenila, enquanto que o átomo de Cloro nessa mesma posição causaria uma diminuição no comprimento dessa ligação. Dessa forma, as bandas de absorção no infravermelho deveriam apontar essas diferenças nos comprimentos das ligações Se–O de maneira inversamente proporcional, isto é, aumentando-se a distância Se–O, reduz-se o valor da frequência de estiramento observada (a qual é proporcional à energia vibracional). Os compostos **1B**, **2A** e **3A** descritos nessa Dissertação apresentam bandas na região de absorção no infravermelho de acordo com a literatura.¹⁸

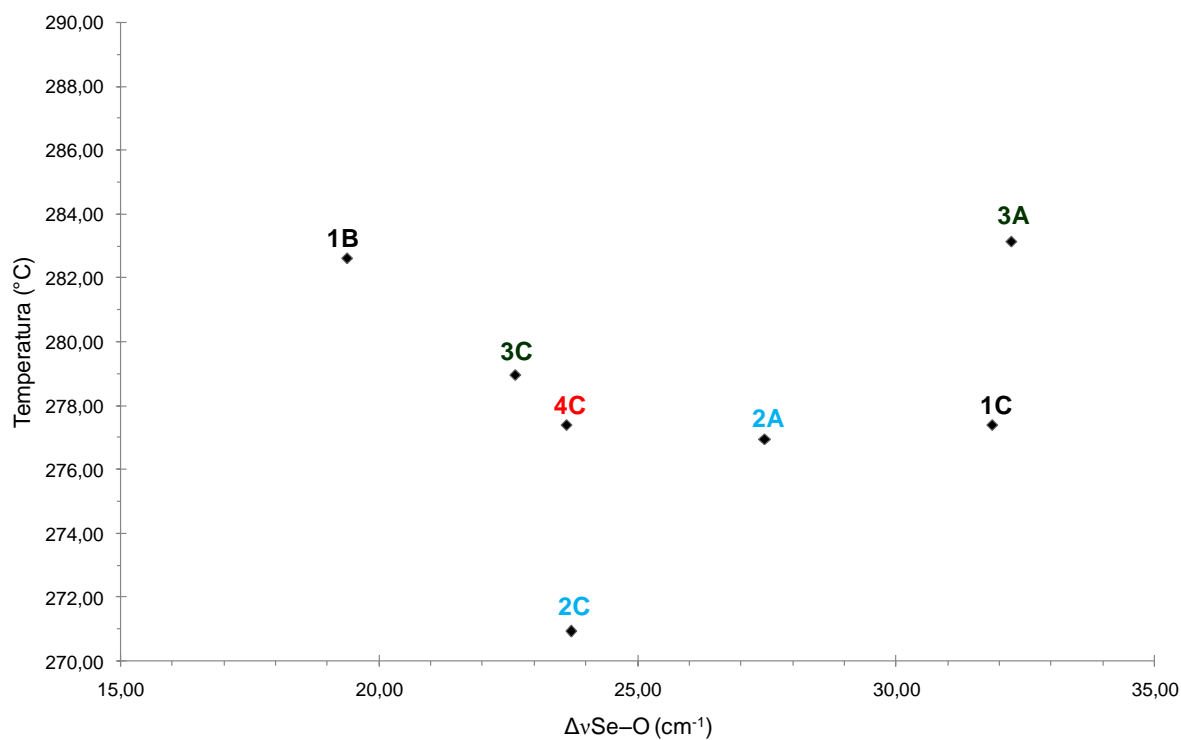
O polímero de coordenação **1B** e o composto molecular **2A** (e provavelmente também o **3A**) apresentam os valores adequados de $\Delta\nu\text{Se—O}$, e são coerentes com os modos de coordenação bidentado em forma de ponte e monodentado (respectivamente) observados nas estruturas cristalinas determinadas, comprovando-se a ação do efeito Hammett já descrito.³⁰ Observa-se que quanto menor os valores de $\Delta\nu\text{Se—O}$ e $\Delta\text{Se—O}$, maior é a deslocalização da carga negativa no ligante e as ligações apresentam um caráter mais covalente (composto **2A**); pelo contrário, o aumento dos valores de $\Delta\nu\text{Se—O}$ e $\Delta\text{Se—O}$ é indicativo de uma maior localização da carga negativa no ligante, aumentando o caráter iônico das ligações (compostos **1B** e **3A**).

O gráfico da Figura 22 relaciona as temperaturas iniciais de decomposição dos ligantes fenilseleninato, 4-metilfenilseleninato, 4-clorofenilseleninato e 4-bromofenilseleninato para os compostos hidratados e desidratados com as diferenças entre os estiramentos assimétrico e simétrico $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$, sugerindo uma tendência de correlação linear entre os dados termogravimétricos e espectroscópicos: quanto maior o valor de $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ maior a estabilidade térmica observada para o composto, fato observado em alguns compostos com os diferentes ligantes. O aumento na simetria das moléculas está relacionado com o acréscimo da estabilidade térmica,³⁷ verificando-se este comportamento nos compostos mostrados no gráfico da Figura 22. O início dos processos de decomposição ocorre dentro da faixa que varia de aproximadamente 270–290 °C para os compostos moleculares e polímeros de coordenação, sendo que há uma diferença significativa na estabilidade térmica relacionada à variação do ligante empregado. Comparando-se os compostos moleculares isoestruturais **2A** e **3A**, observa-se o aumento da estabilidade térmica em **3A** devido à influência do átomo de cloro do ligante 4-clorofenilseleninato,³⁸ o qual exerce um poder σ -doador muito mais fraco que a metila no ligante 4-metilfenilseleninato, reduzindo a densidade eletrônica no centro Mn(II) (aumento da força da ligação Mn–O do ligante água), dificultando a saída do co-ligante água. Esse efeito deveria ser comprovado através de comprimentos menores das ligações Mn–O no **3A**, porém não foi verificado (Tabela 13). Comparando-se os valores dos isoestruturais **2A** e **3A**, a diferença é mínima, recaindo dentro do valor do erro experimental.

Nos compostos totalmente desidratados **2C**, **3C** e **4C** o efeito σ -doador observado (Me>>Br>Cl) nos respectivos ligantes serve também como explicação dos valores observados da 2ª perda de massa, onde **3C**>**4C**>**2C**, verificando-se (Figura 22) pelas variações nos valores das frequências de estiramento no infravermelho da ligação Se–O (inversamente proporcional).^{38,39}

Tabela 13. Comprimentos de ligações Mn-O (Å)

	1B	2A	3A
Mn1-O1	2,282(2)	2,1797(19)	2,1834(12)
Mn1-O1 ^b		2,1797(16)	2,1835(12)
Mn1-O2	2,167(2)	2,2450(17)	2,2445(12)
Mn1-O2 ^b		2,2450(17)	2,2445(12)
Mn1-O11	2,086(2)	2,130(2)	2,1339(10)
Mn1-O11 ^b		2,130(2)	2,1339(10)
Mn1-O12 ^a	2,152(2)		
Mn1 ^c -O12	2,152(2)		
Mn1-O21	2,191(2)		
Mn1-O21 ^b	2,1811(18)		
Mn1 ^b -O21	2,1811(18)		
Valor médio	2,1740	2,1849	2,1873

**Figura 22.** Gráfico de temperatura de decomposição versus $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ para os compostos hidratados e desidratados com seus diferentes ligantes.

Capítulo 5.

Conclusões e Perspectivas Futuras

5.1. Conclusões

Neste trabalho, oito novos compostos envolvendo seleninatos foram sintetizados. Destes, três estruturas cristalinas inéditas foram elucidadas através da técnica de difração de raio X em monocristal. As caracterizações complementares foram realizadas através de espectroscopia de infravermelho, ponto de fusão, difração de raio X em pó, termogravimetria e análise elementar.

- I. Os resultados obtidos mostraram correlação entre si e com os dados cristalográficos;
- II. Os ligantes 4-metilfenilseleninato, 4-clorofenilseleninato e 4-bromofenilseleninato proporcionaram a formação de complexos com características distintas daquelas observadas nos compostos contendo o ligante fenilseleninato;
- III. Dentre os compostos sintetizados, verificaram-se os modos de coordenação monodentado e provavelmente os ligantes atuam como pontes entre os centros metálicos nos polímeros de coordenação desidratados;
- IV. Interações supramoleculares do tipo ligações de hidrogênio foram identificadas e caracterizadas nas estruturas cristalinas elucidadas. Observou-se que estas interações influenciam de forma importante o arranjo das moléculas no estado sólido;
- V. Todos os objetivos propostos foram alcançados. Em resumo, a difração de raio X em monocristal revelou a formação majoritária de arranjos bidimensionais no estado sólido. Os compostos apresentaram estabilidade térmica e padrões similares segundo a avaliação dos termogramas obtidos. A pureza de todos os compostos sintetizados foi comprovada através de análise elementar, não se observando a presença de impurezas (técnica de difração de raio X em pó).

5.2. Perspectivas futuras

Estudos para o desenvolvimento do novo ácido bisfenilselenínico estão sendo realizados. Continuando-se a linha de pesquisa deste trabalho, compostos com estruturas rígidas (ideal para a construção de novos materiais com propriedades luminescentes e/ou magnéticas uma vez que não ocorrem processos de perda de energia devido a movimentos moleculares⁴⁰) contendo selênio poderão ser obtidas

tendo em vista a síntese e investigação de propriedades de materiais funcionais avançados envolvendo ligantes selenolatos 1,4 substituídos^{41,42} (Figura 24).

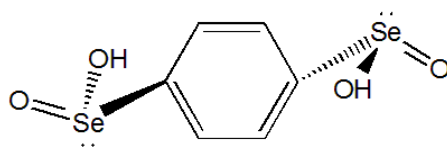


Figura 23. Ácido bisfenilselenínico.

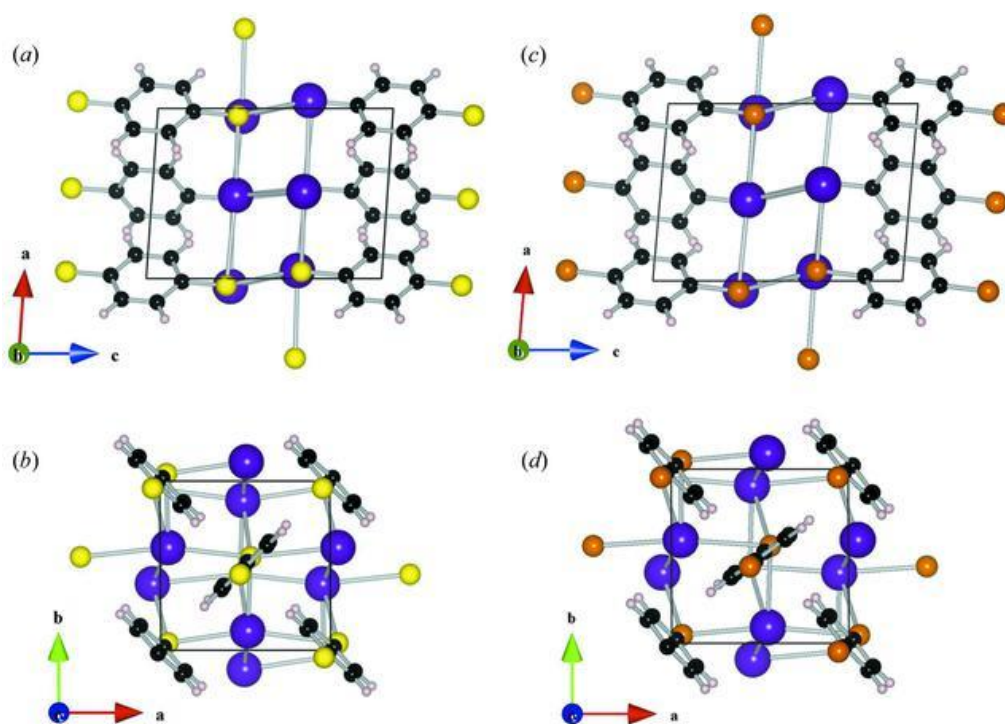


Figura 24. Estruturas de $Ti_2(SC_6H_4S)$ e $Ti_2(SeC_6H_4Se)$ vistas (a) e (c) ao longo do eixo b , e (b) e (d) ao longo do eixo c . Os átomos de Ti são representados em cor azul, S são amarelos, Se são laranja e C são cinza.

Capítulo 6.

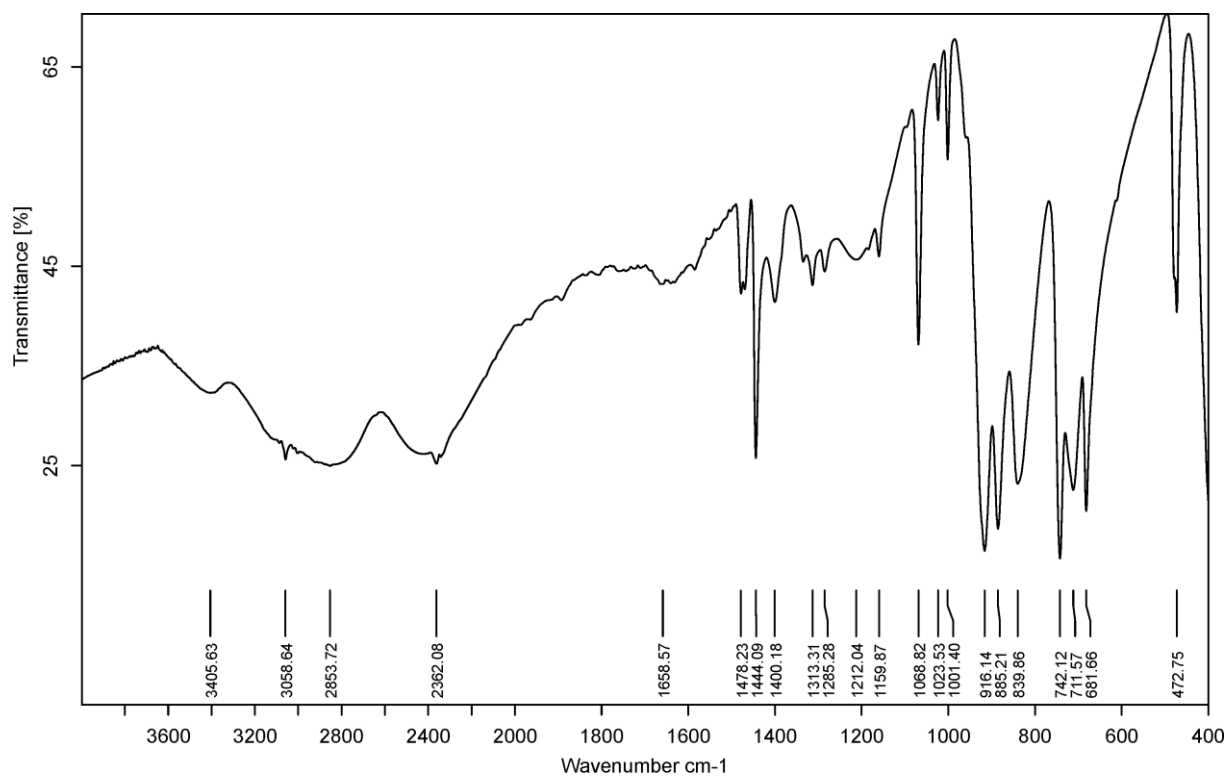
Referências

1. Patai, S., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, 1, An Interscience Publication, Jerusalem, **1986**.
2. Souza, A.P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves Jr., S.; Malta, O. L., *J. Lumin.*, **130**(2010) 181–189.
3. Souza, A.P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves Jr., S.; Malta, O. L., *Inorg. Chem. Comm.* **15**(2012) 97–101.
4. Hambley, T. W.; Hocking, R. K.; *Dalton Trans.*, 969-978, **2005**.
5. Wang, X.; *J. Lumin.*, **102–103**(2003), 34–37.
6. Katz, H. E., *Chem. Mater.*, **6**(1994), 2227–2232.
7. Vicenti, J. R. M., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2007.
8. da Silva, R. M. S., *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2010.
9. Fu, S.-J.; Cheng, C.-Y.; Lin, K.-J., *Cryst. Growth Des.* **7**(2007), 1381–1384.
10. Chandrasekhar, V.; Muralidhara, M. G.; Thomas, K. R. J.; Tiekink, E. R. T., *Inorg. Chem.*, **31**(1992), 4707–4708.
11. Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.; Christou, G., *Inorg. Chem.*, **43**(2004), 5919–5930.
12. Machado, A., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2006.
13. Bessega, T., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2008.
14. Leal, R. R., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2010.
15. Vicenti, J. R. M., *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2011.
16. Back, T. G., *Selenium: Organoselenium Chemistry. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Calgary, 2006.
17. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a ed., Academic Press, San Diego, 1990.
18. De Filippo, D.; Momicchioli, F.; Rastelli, A.; Preti, C.; Verani, G., *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1065–1069.

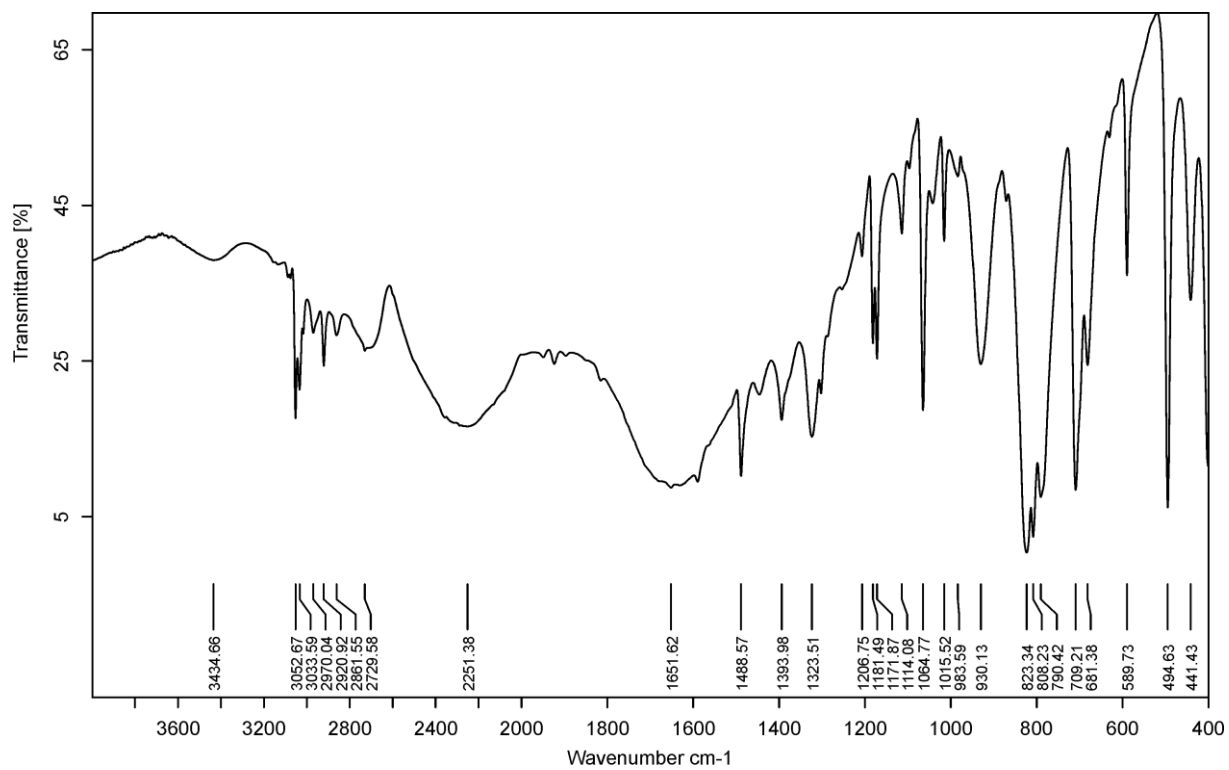
19. Voight, D.; Gallais, F., *Inorg. Synth.* **4**(1953), 55–58.
20. Bruker (2009). *APEX2* (Version 2009.11), *SAINT* (Version 2008/4) and *SADABS* (Version 2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
21. Brandenburg, K., *DIAMOND*, Release 3.1d, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006.
22. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 4^a ed., HarperCollins College, Nova York, 1993.
23. Suresh, C. H.; Koga, N., *J. Phys. Chem. A.* **105**(2001), 5940–5944.
24. Batsanov, S. S., *Inorg. Mater.*, **37**(2001), 871–885.
25. McCullough, J. D.; Campbell, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **67**(1945), 1966–1968.
26. McCullough, J. D.; Gould, E. S., *J. Am. Chem. Soc.* **71**(1949), 674–676.
27. Programa Conquest 1.6, Cambridge Structural Database (C. S. D.), versão 5.27, Dezembro de 2011, 3 atualizações;
28. Chhandasi GuhaRoy, C.; Butcher, R. J.; Bhattacharya, S., *J. Organom. Chem.* **693**(2008) 3923–3931.
29. Schneider, H. J.; Yatsimirsky, A. K., *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 2000.
30. Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1) (1937), 96–103.
31. J. Greve, I. Jess, C. Nather, *J. of Solid State Chem.* **175**(2003), 328–340.
32. Malarova, M., Travnicek, Z., Zboril, R., Cernak, J., *Polyhedron* **25**(2006), 2935–2943.
33. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 33, 2334–2775.
34. Vittal, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 1781–1795.
35. Lahtinen, M.; Valkonen, J., *Chem. Mater.*, **14**(2002), 1812–1817.
36. Li, M. X.; Shao, M.; Dai, H.; An, B. L.; Lu, W. C.; Zhu, Y.; Du, C. X., *Chin. Chem. Lett.*, **16**(2005), 1405–1408.
37. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., *Thermochim. Acta*, **357**(2000), 97–102.
38. Donia, A. M., *Thermochim. Acta*, **320**(1998), 187–199.
39. Kokkonen, P., Palmu, L., Lajunen, L.H.J., *Thermochim. Acta*, **114**(1987), 329–336.
40. Morás, A. *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2011.

41. Turner, D. L.; Stone, K. H.; Stephens, P. W.; Vaid, T. P., *Dalton Trans.*, **39**(2010), 5070–5073.
42. Stone, K. H.; Turner, D. L.; Singh, M. P.; Vaid, T. P.; Stephens, P. W., *Acta Cryst. B*, **B67(5)**(2011), 409–415.

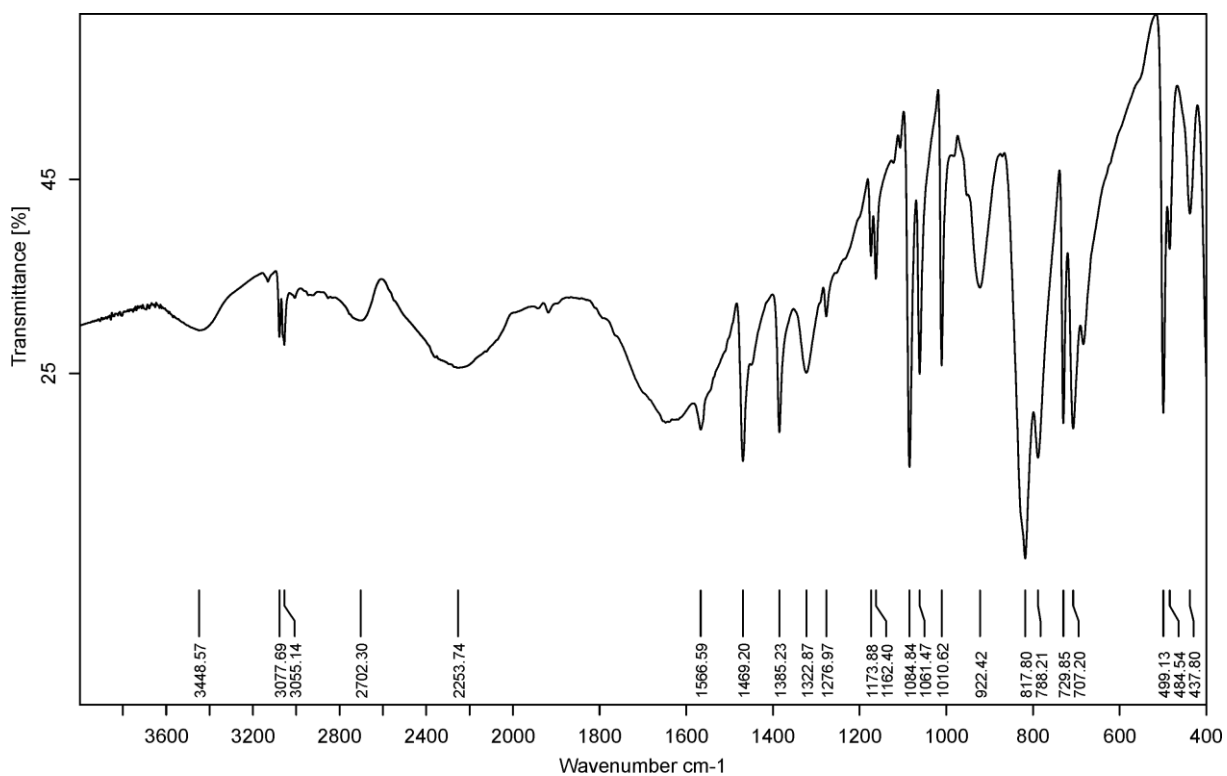
Anexo A



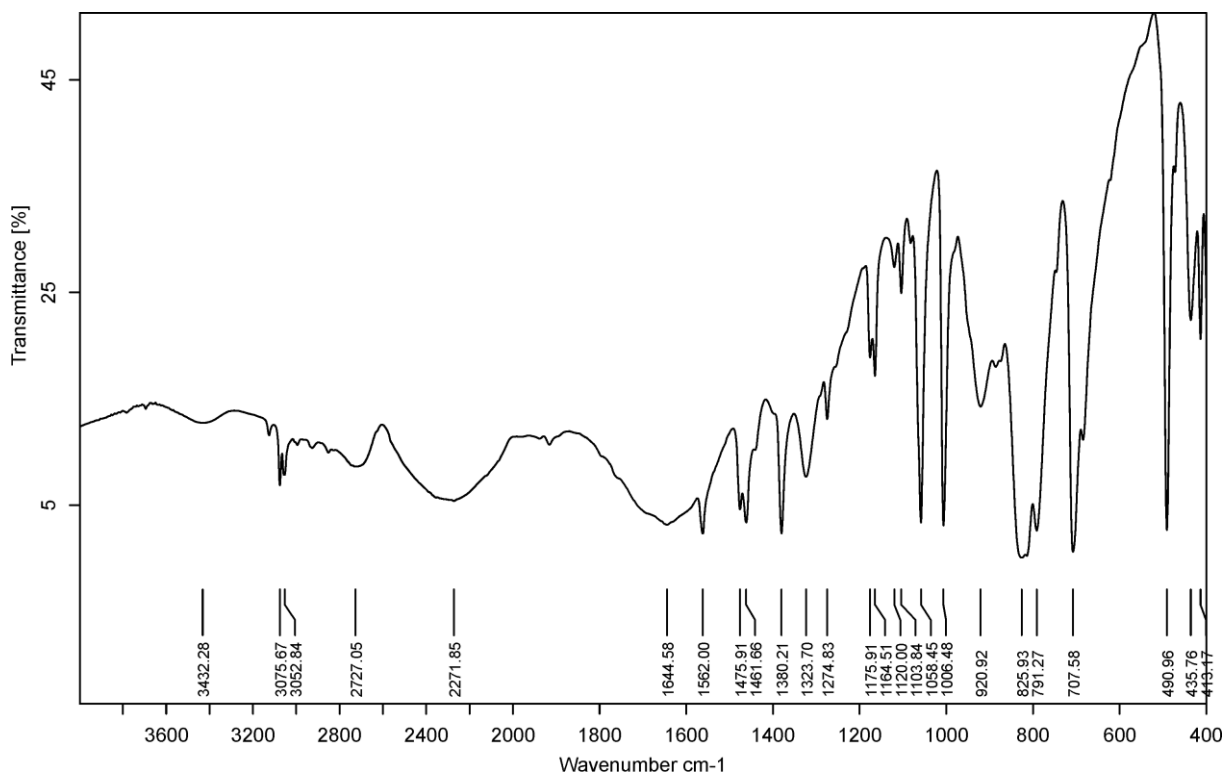
A1. Espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico **1**.



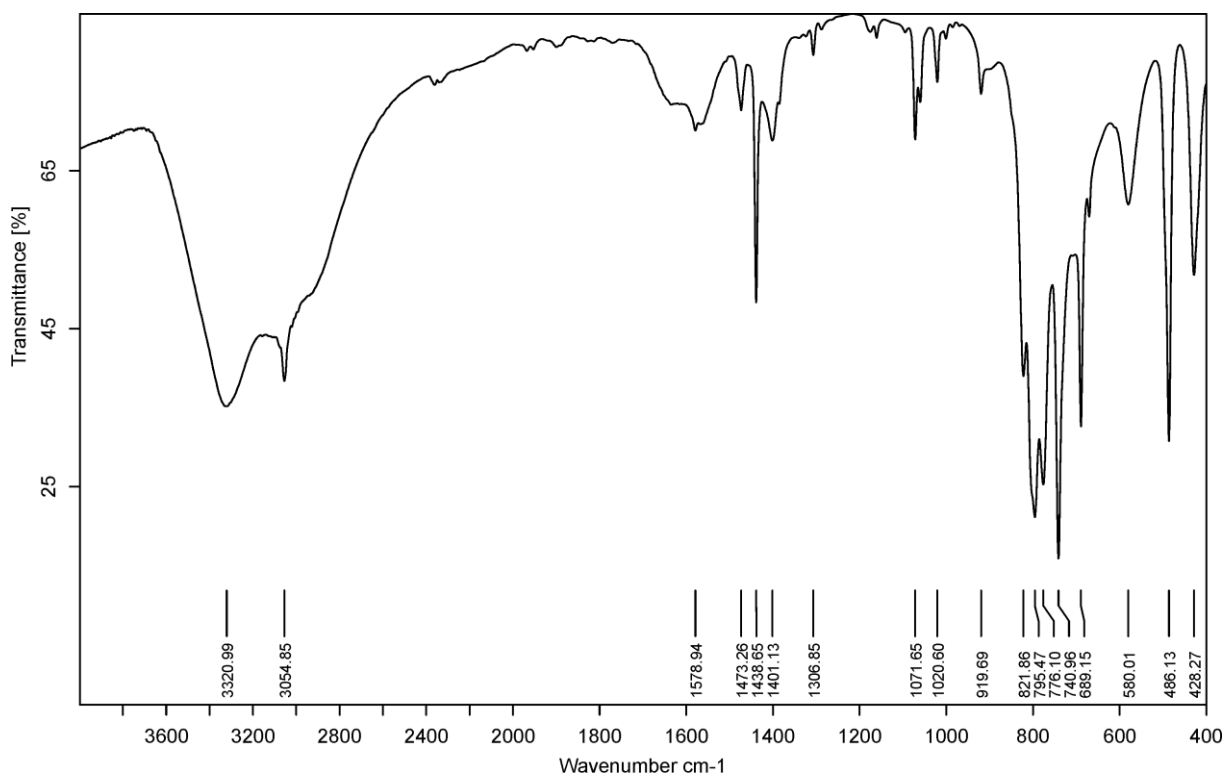
A2. Espectro de infravermelho do ácido 4-metilfenilselenínico **2**.



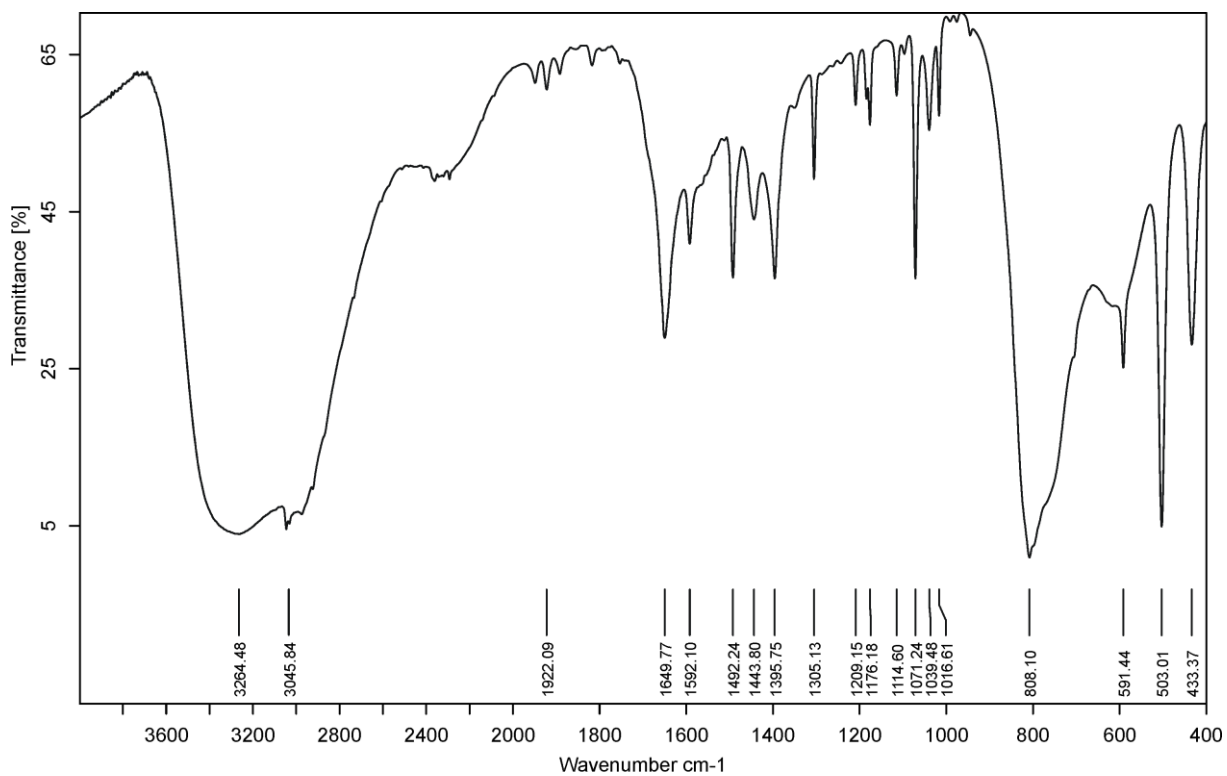
A3. Espectro de infravermelho do ácido 4-clorofenilselenínico **3**.



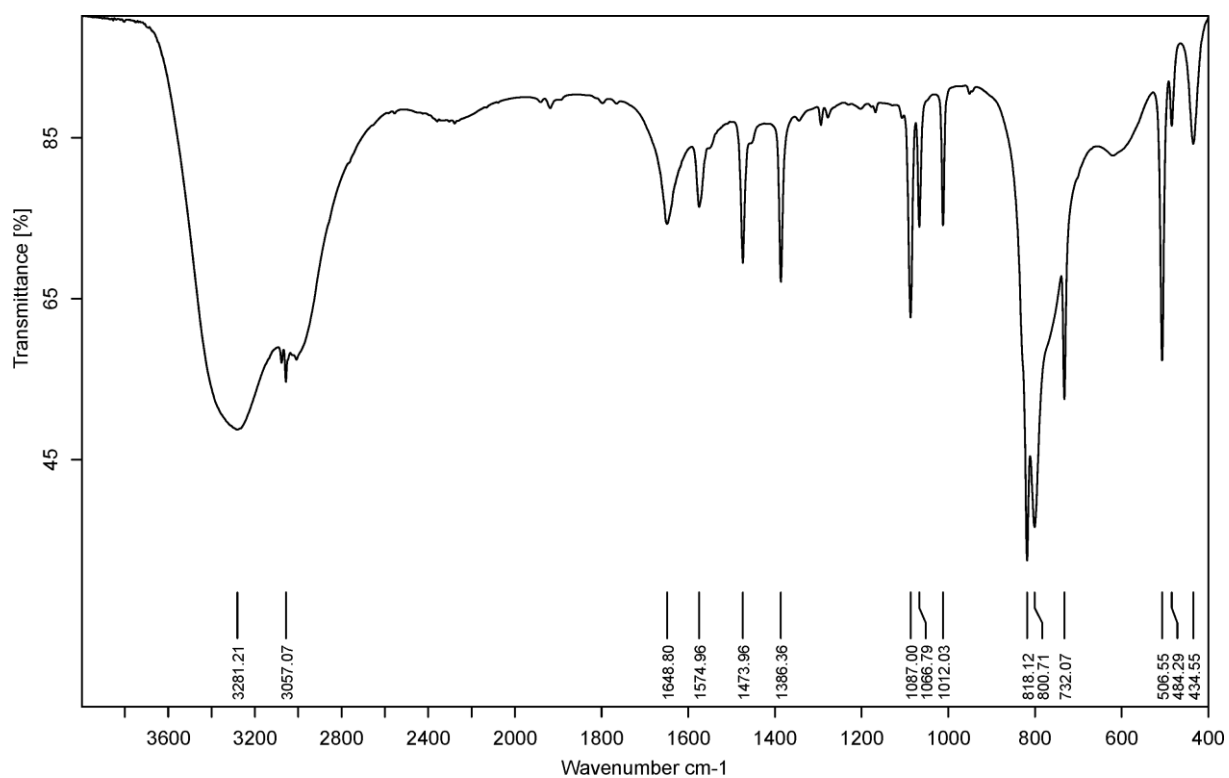
A4. Espectro de infravermelho do ácido 4-bromofenilselenínico **4**.



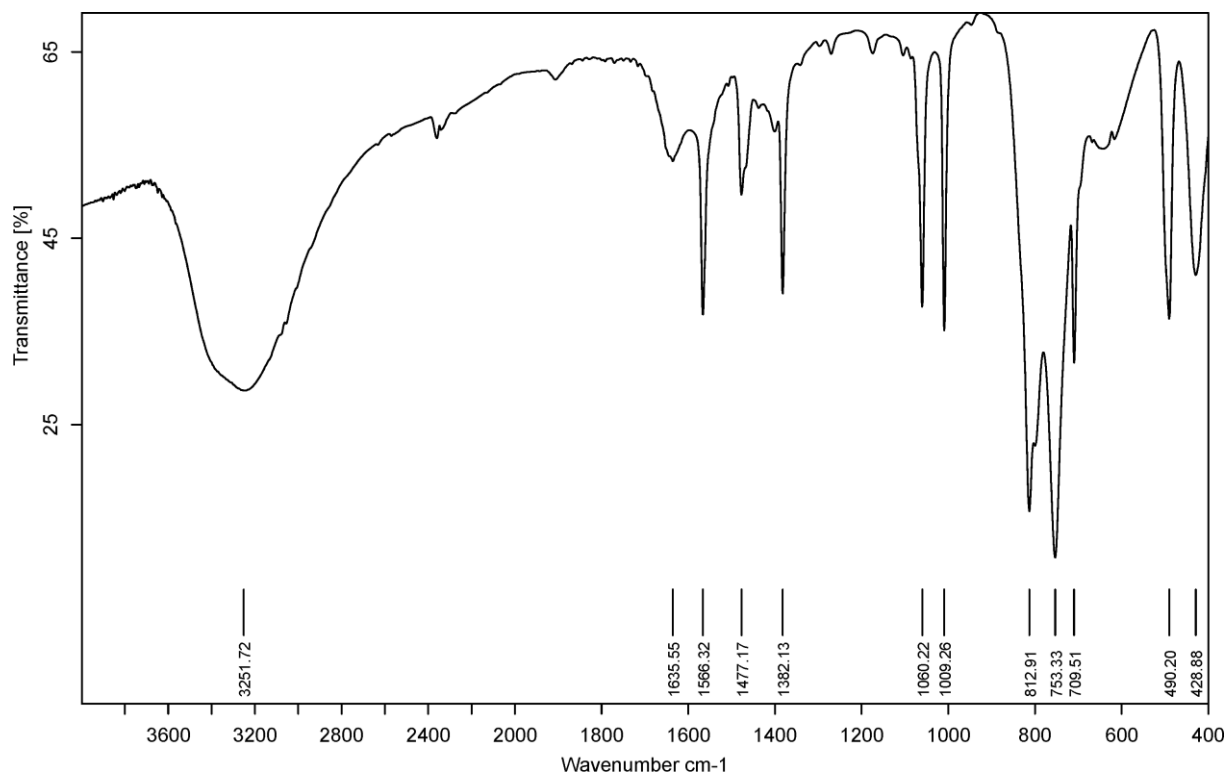
A5. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Mn(OH)₂(O₂SePh)₂] **1B**.



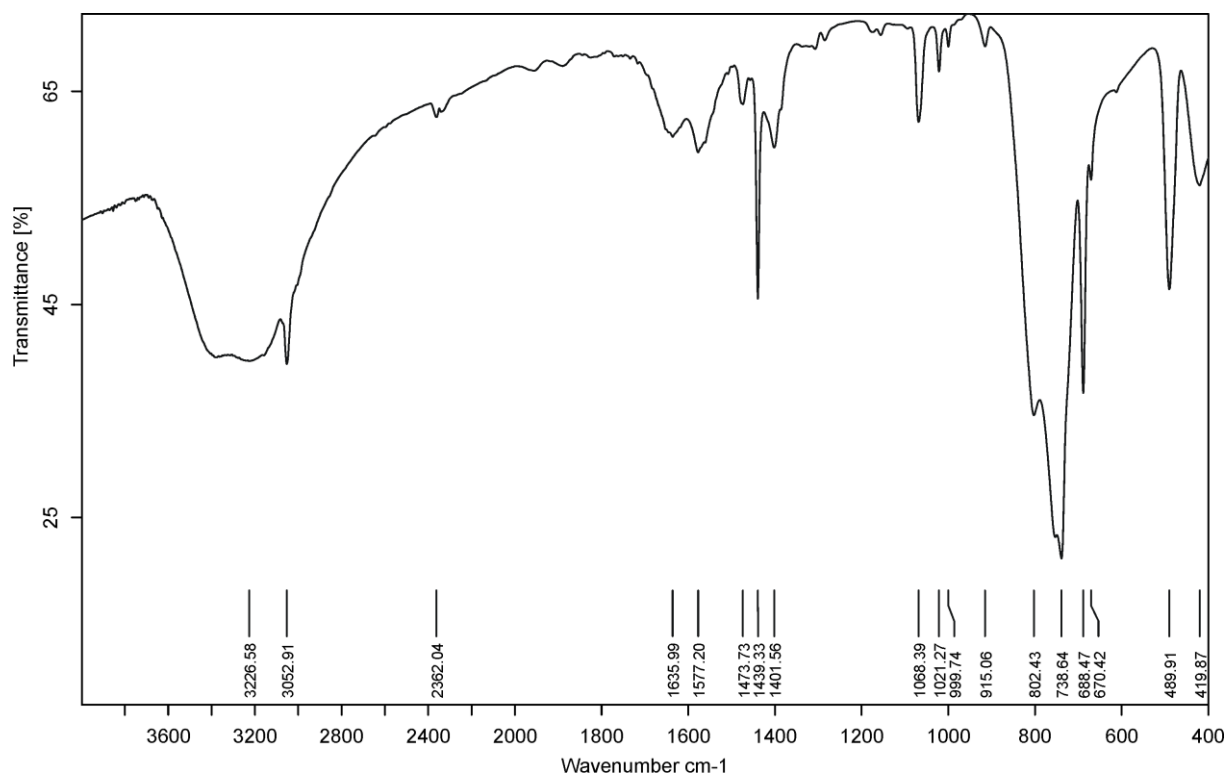
A6. Espectro de infravermelho do [Mn(OH)₂(O₂SeC₆H₄Me)₂] **2A**.



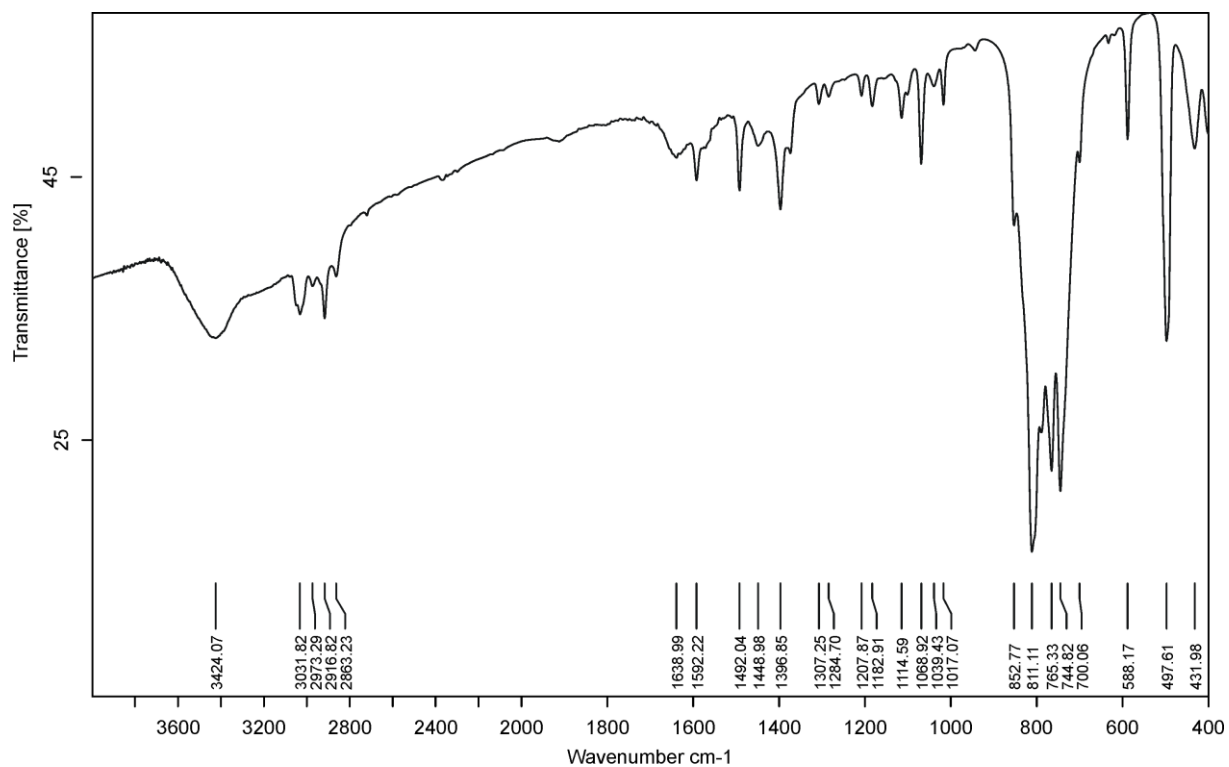
A7. Espectro de infravermelho do $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A**.



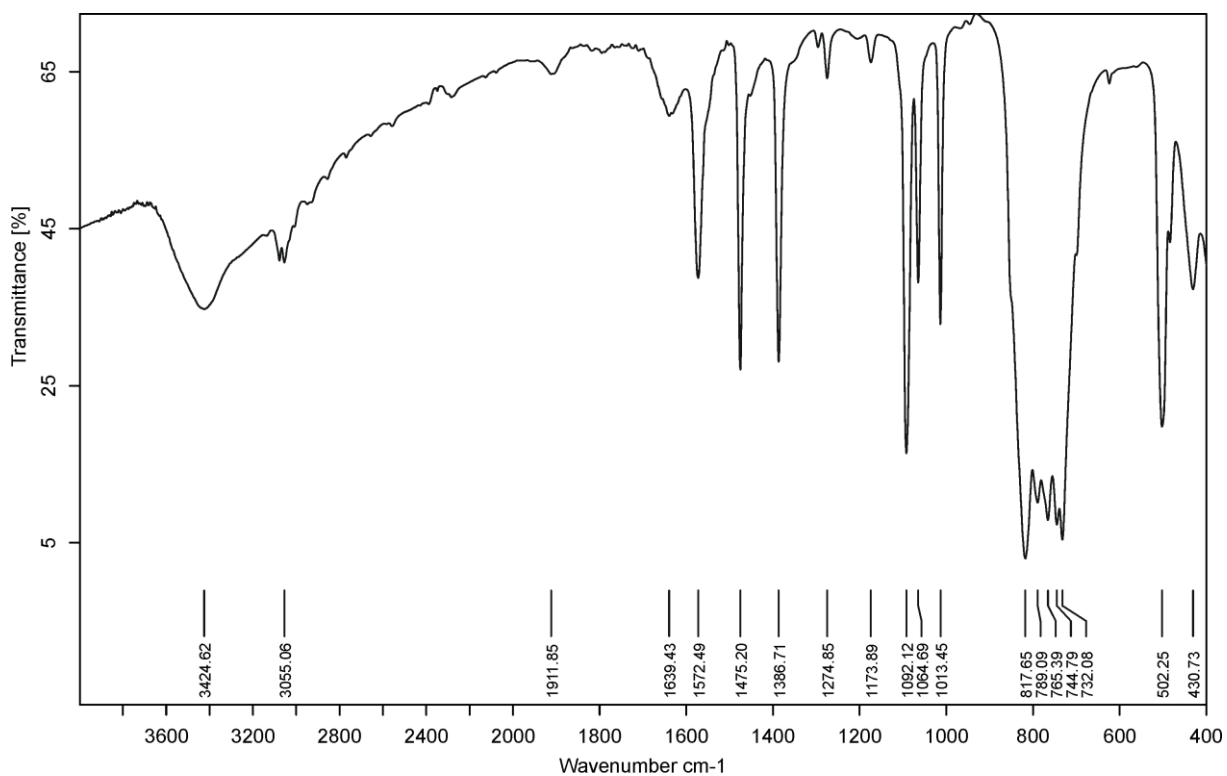
A8. Espectro de infravermelho do $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4B**.



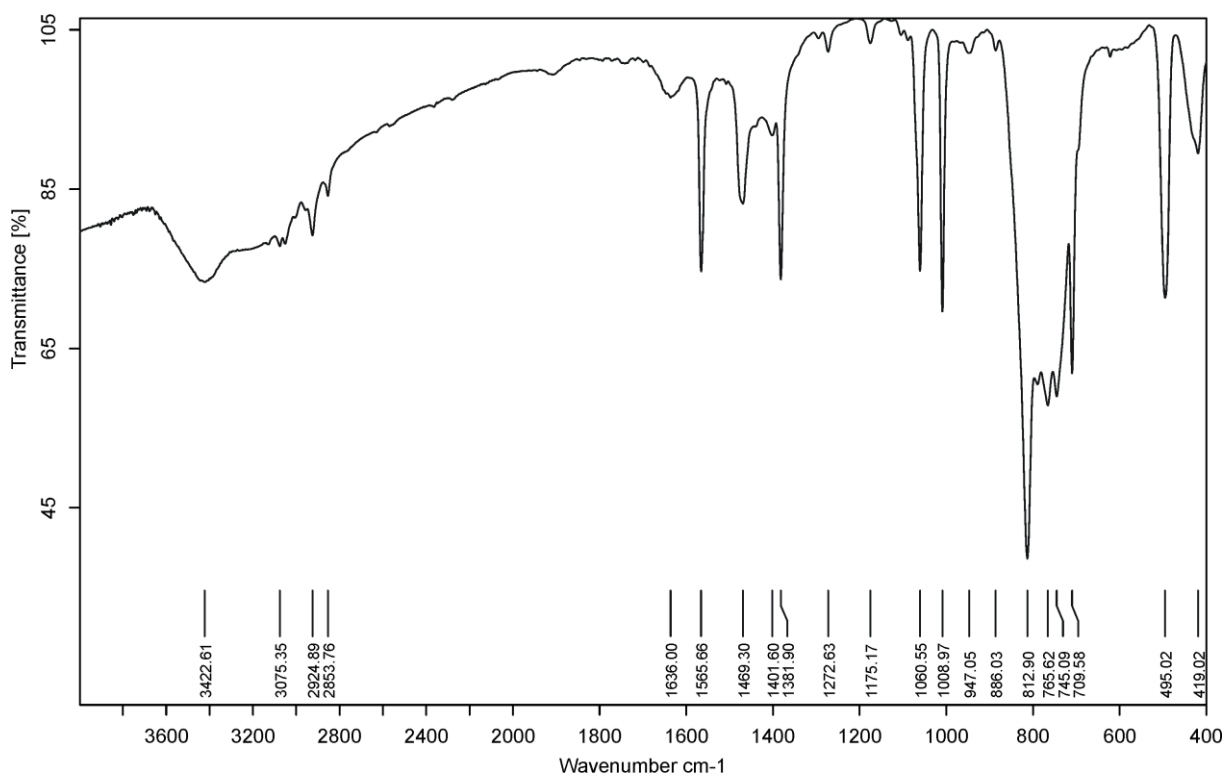
A9. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Mn(O₂SePh)₂] **1C**.



A10. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Me)₂] **2C**.

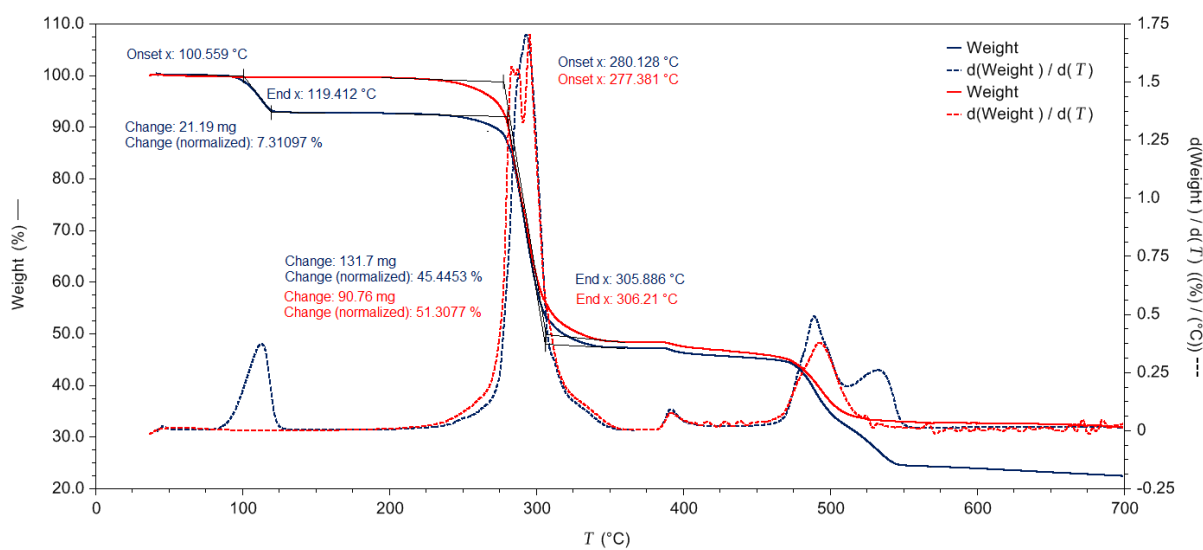


A11. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Cl)₂] **3C**.

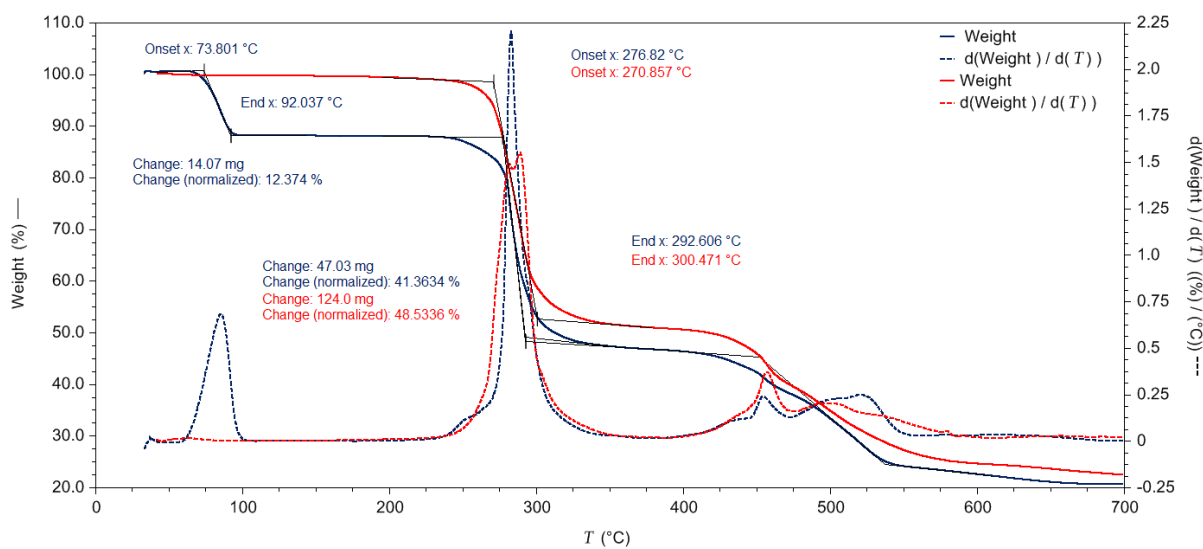


A12. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Br)₂] **4C**.

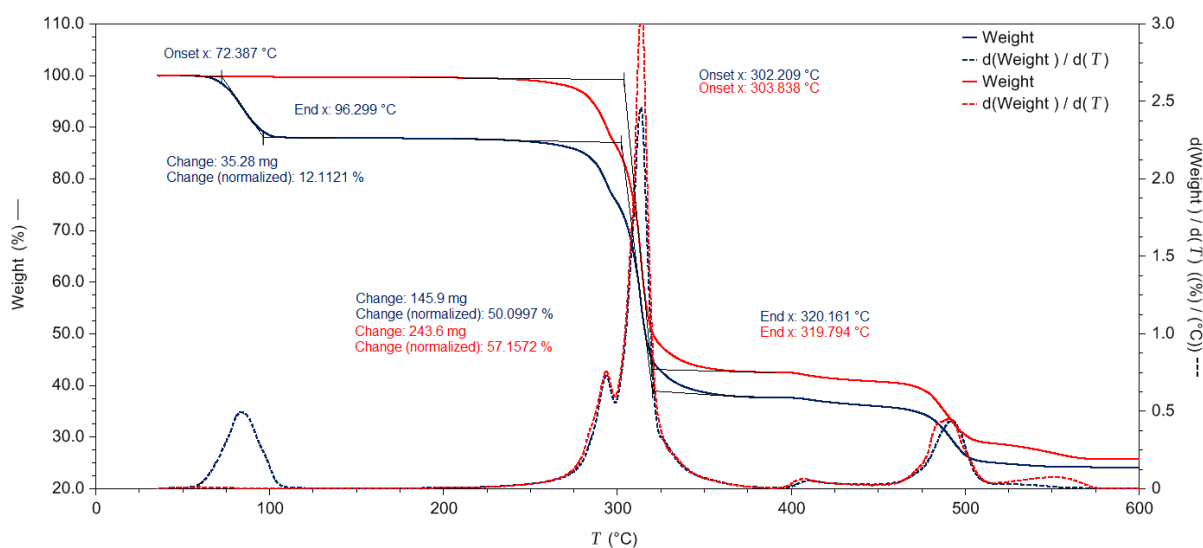
Anexo B



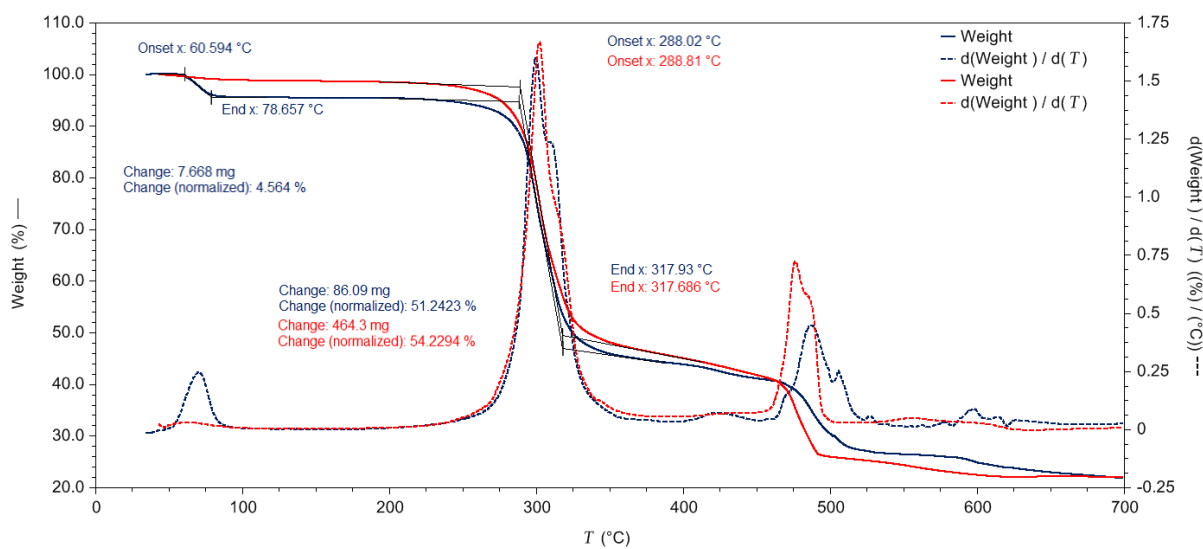
B1. Curvas termogravimétricas do *phyllo*-poli-[Mn(OH)₂(O₂SePh)₂] **1B** (azul) e *phyllo*-poli-[Mn(O₂SePh)₂] **1C** (vermelho).



B2. Curvas termogravimétricas do [Mn(OH)₂]₄(O₂SeC₆H₄Me)₂] **2A** (azul) e *phyllo*-poli-[Mn(O₂SeC₆H₄Me)₂] **2C** (vermelho).



B3. Curvas termogravimétricas do $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3A** (azul) e *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ **3C** (vermelho).



B4. Curva termogravimétrica do $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4B** (azul) e *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2]$ **4C** (vermelho).