

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

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE  
POLÍMEROS BIDIMENSIONAIS DE SELENINATOS  
E SELENONATOS METÁLICOS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Aline Machado**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2006**

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE  
POLÍMEROS BIDIMENSIONAIS DE SELENINATOS  
E SELENONATOS METÁLICOS**

**por**

**Aline Machado**

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

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**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 E ANÁLISE ESTRUTURAL DE  
POLÍMEROS BIDIMENSIONAIS DE SELENINATOS  
E SELENONATOS METÁLICOS**

elaborada por

Aline Machado

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Robert Alan Burrow – Orientador – UFSM

---

Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira – UFSM

---

Prof. Dr. Manfredo Hörner – UFSM

Santa Maria, 12 de setembro de 2006

*À minha Mãe Sonia,  
razão de todo este esforço, com todo  
o meu amor, carinho e gratidão...*

*Ao Dudu  
por todas as horas de paciência  
ao meu lado, pelos conselhos,  
carinho e amor!!!*

## Agradecimentos

- Agradeço ao Professor Dr. Robert Alan Burrow pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos.
- Aos Profs. Membros da Banca Examinadora: Dr. Manfredo Höerner e Dr. Gelson Manzoni, e suplente Prof. Dr. Ernesto S. Lang, pelas valiosas sugestões e contribuições a este trabalho.
- Às minhas amigas de laboratório Rubinha, Márcia, Tatiane, e os colegas Tiago, Rodrigo e Juliano por toda força, companheirismo e amizade...pelas horas de gargalhadas e risos...sem vocês eu não estaria aqui!
- Aos colegas do laboratório do Prof. Manfredo, funcionárias Maria de Fátima e Rosângela... O LMI todo, em especial a Claudia Gatto, Lenice Marques e Rafael Chagas, pelos conselhos, amizade e carinho.
- Aos meus amigos de Ibirubá (Michele, Leli, Lú, Aline ...são tantos!) amigos de Santa Maria, (Moni, Mariel, Marci, Thaís em especial), colegas de faculdade... vocês tiveram um papel muito importante na minha vida, e eu não vou esquecer disto. Mesmo à distância vocês sempre estiveram presentes...
- Ao Eduardo (meu Dudu!!!) e toda sua família (Derli, Rose, Márcio, Vanessa, Léo e Luan), por todo apoio e carinho...
- Aos Professores do Departamento de Química (exemplos a serem seguidos ou não!) e funcionários do PPGQ, em especial ao Ademir Sarzi Sartori e Valéria Silveira Velasquez, pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.
- Aos meus pais Sonia e Pedro Darci, meus irmãos Fabrício e Fernando, avós, tios, primos, dindos, afilhados...(é tanta gente!!!) obrigada pelos momentos de felicidade que tive ao lado de vocês...ou pela simples presença na minha vida!
- Ao CNPq pela bolsa concedida.
- Á Deus, que se fez presente em todas as pessoas citadas e nos demais colaboradores anônimos deste trabalho.

## Resumo

**Título:** Síntese e Análise estrutural de Polímeros Bidimensionais de Seleninatos e Selenonatos Metálicos

Autora: Aline Machado

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Neste trabalho, foram caracterizados complexos com o metal alcalino lítio e metal de transição prata com ligantes do tipo selenonato e seleninato, respectivamente. Uma classe de compostos de selênio muito rara em literatura.

O composto de seleninato de prata foi sintetizado a partir da reação com nitrato de prata com sal de amônio do ácido fenilselenínico; e o composto de fenilselenonato de lítio foi sintetizado a partir da reação de acetato de lítio com ácido fenilselenônico. A mistura foi agitada durante duas horas resultando em pó branco microcristalino, **(1)** fenilseleninato de prata e **(2)** fenilselenonato de lítio. Desses compostos sintetizados foram elucidadas duas estruturas: **(1)** fenilseleninato de prata e **(3)** fenilselenonatotrissaqualítio (I).

O composto **(1)**  $\text{Ag}(\text{PhSeO}_2)$  foi cristalizado através da evaporação lenta de uma solução 2:1 (v/v) água/ $\text{NH}_3$  28% resultando no complexo fenilseleninato de prata, que possui cela triclinica e grupo espacial  $P(-1)$ , os parâmetros determinados foram  $a = 4,7417(7)$  Å,  $b = 4,7867(6)$  Å,  $c = 14,97692$  Å,  $\alpha = 91,753(11)^\circ$ ,  $\beta = 99,104(9)^\circ$ ,  $\gamma = 90,122(8)^\circ$ ,  $R1 = 0,0528$  e  $wR2 = 0,1404$ . O centro metálico  $\text{Ag}^+$  possui número de coordenação cinco e geometria de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada distorcida. Coordenam-se ao centro metálico de  $\text{Ag}^+$  quatro grupamentos fenilseleninatos, os quais formam pontes entre os íons  $\text{Ag}^+$ , gerando um polímero de coordenação bidimensional no plano cristalográfico  $bc$ . Neste composto a distância interplanar entre as camadas adjacentes é de  $7,48802(12)$  Å.

O composto **(2)**  $\text{Li}(\text{PhSeO}_3)$  foi cristalizado através da evaporação lenta de uma solução 2:1 (v/v) de água/acetona resultando no composto **(3)**

$\text{Li}(\text{PhSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ , que possui cela monoclinica e grupo espacial  $P2_1/c$ , os parâmetros determinados foram  $a= 11,3410(11) \text{ \AA}$ ,  $b= 7,6180(8)$ ,  $c= 12,3021(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta= 91,720(6)^\circ$ ,  $R1= 0,0423$  e  $wR2= 0,0707$ . O centro metálico  $\text{Li}^+$  possui geometria tetraédrica, formada por um átomo de oxigênio do grupamento fenilselenonato e três oxigênios provenientes de três moléculas de água. O complexo apresenta no estado sólido uma rede dupla de ligação de hidrogênio que forma um complexo bidimensional em uma estrutura em camadas paralelas ao plano cristalográfico  $bc$ .

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Título: Síntese e Análise Estrutural de Polímeros Bidimensionais de Seleninatos e Selenonatos Metálicos.

Autora: Aline Machado

Dissertação de Mestrado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, 12 de Setembro de 2006



## Abstract

**Title:** Synthesis and Structural Analyses of Two-dimensional Coordination Polymers of Metal Seleninato and Selenonato Complexes.

Author: Aline Machado

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

In this work, the characterization of lithium and silver complexes selenonato and seleninato ligands, respectively, is described. These are the first examples of X-ray characterization of selenonato and seleninato complexes in the literature.

Silver phenylseleninate,  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)$ , **1** was obtained by the reaction with silver nitrate and one equivalent of the ammonium phenylselenate. Lithium selenonate,  $\text{Li}(\text{O}_3\text{SeC}_6\text{H}_5)$ , **2** was obtained by the reaction with lithium acetate with phenylselenonic acid. Crystals of compound **1** were obtained by the crystallization in concentrated aqueous ammonia. The single crystal X-ray structural determination found that the crystals belong to the triclinic system, space group  $P-1$  with cell parameters  $a = 4,7417(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,7867(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14,97692) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91,753(11)^\circ$ ,  $\beta = 99,104(9)^\circ$  and  $\gamma = 90,122(8)^\circ$ . Solution and refinement gave  $R_1 = 0,0528$  and  $wR_2 = 0,1404$ . In the structure of **1**, the  $\text{Ag}^+$  ion is five coordinate with an approximate square pyramidal coordination geometry, formed by the oxygen atoms of four different phenylseleninate ligands, which form bridges between the metal centers creating a two-dimensional layered structure parallel to the crystallographic  $bc$  plane. This compound presents the interplanar distance between the layers of  $7,48802(12) \text{ \AA}$ .

Compound **2** was crystallized from a water:acetone (2:1 v/v) mixture resulting in the hydrated compound  $\text{Li}(\text{PhSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ , **3**, which belongs to the monoclinic space group  $P2_1/c$ , with cell parameters  $a = 11,3410(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,6180(8)$ ,  $c = 12,3021(3) \text{ \AA}$  and  $\beta = 91,720(6)^\circ$ . Solution and refinement gave  $R_1 = 0,0423$  and  $wR_2 = 0,0707$ . The ion  $\text{Li}^+$  shows a tetrahedral coordination geometry, formed by one oxygen atom of the phenylselenonate ligand and three oxygen atoms of the three water molecules. The complex shows a net of hydrogen bonds in the solid

state, forming a complex two-dimensional layer structure parallel to the crystallographic *bc* plane.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Title: Synthesis and Structural Analyses of Two-dimensional Coordination Polymers of Metal Seleninato and Selenonato Complexes.

Author: Aline Machado

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, September 12, 2006.

## ÍNDICE

Resumo .....	iv
Abstract .....	vi
Índice .....	viii
Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xiii
Lista de Siglas e Abreviaturas .....	xiv
1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	4
2. Revisão Bibliográfica .....	5
2.1. Ligantes Seleninatos .....	5
2.1.1 Complexos com Ligantes do tipo Seleninatos .....	6
2.1.2. Complexos de Prata com Ligantes do Tipo Fosfinatos e Fosfonatos .....	8
2.1.3. Complexos de Prata com Ligantes do Tipo Sulfinatos e Sulfonatos.....	10
2.2. Ligantes Selenonatos .....	14
2.2.1. Complexos de Lítio com Ligantes do Tipo Fosfonatos .....	15
2.2.2. Complexos de Lítio com Ligantes do Tipo Sulfonatos .....	17
3. Dados Estatísticos do Estudo das Ligações.....	19
3.1. Estudo das distâncias de ligação Ag-O .....	19
3.2. Estudo das distâncias de ligação Li-O.....	21
4. Discussões dos Resultados.....	25
4.1. Seleninatos Metálicos.....	25
4.1.1. Discussão Estrutural do composto fenilseleninato de prata $Ag(O_2SePh)$ (1).....	26
4.1.2. Espectroscopia na região do i.v. para o composto (1).....	29
4.1.3. Difração de raios-X de pó para os compostos.....	32
4.2. Selenonatos Metálicos.....	33
4.2.1. Discussão Estrutural do composto (4) $LiPhSeO_3(H_2O)_3$ .....	34
4.2.2. Espectroscopia na região do i.v. para o composto (3).....	39
5. Parte Experimental .....	41

5.1. Materiais e Métodos .....	41
5.1.1. Espectroscopia de Infravermelho .....	41
5.1.2. Difração de Raios-X em monocristal .....	41
5.1.3. Difração de Raios-X de pó.....	41
5.1.4 Análise elementar .....	41
5.1.5 Ponto de Fusão .....	41
5.1.6 Solventes e Reagentes.....	42
5.2. Procedimentos Experimentais .....	42
5.2.1 Obtenção dos Disselenetos Alquílicos.....	42
5.2.2 Obtenção de Disseleneto arílico .....	43
5.2.3 Obtenção dos Ácidos Selenínicos .....	44
5.2.4 Obtenção de Composto de Seleninatos de Prata.....	45
5.2.4.1 Obtenção do Composto Fenilseleninato de prata (1) .....	46
5.2.5 Obtenção dos Ácidos Selenônicos .....	47
5.2.5.1 Obtenção dos Compostos Fenilselenonato de lítio (3) e <i>fenilselenonatotrisaqualítio(I)</i> (3).....	47
5.3. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos (1) e (3) .....	48
6. Conclusões.....	51
7. Referências Bibliográficas .....	52
Anexo A. Espectro de raios-X de pó dos compostos.....	54
Anexo B. Espectros de Infravermelho dos compostos .....	55
Anexo C. Tabelas de Parâmetros de Refinamento dos compostos .....	57
Anexo D. Cópia do artigo publicado .....	61

## Lista de Figuras

Figura 1.1. Esquema mostrando o papel da química supramolecular na síntese de dispositivos moleculares e supramoleculares, onde as letras A, B, C e D são espécies do tipo M=octaédrico .....	2
Figura 2.1. Exemplos dos diferentes modos de coordenação dos ligantes seleninatos aos centros metálicos .....	5
Figura 2.2. Projeção da estrutura do complexo $[Mn_7O_8(OCMe)(O_2SePh)_8(H_2O)]$ ...	7
Figura 2.3. Projeção da estrutura do complexo $[Mn_7O_8(O_2SePh)_9(H_2O)]$ .....	7
Figura 2.4. Projeção da estrutura molecular do composto difenilfosfinato de prata $[Ag(PPh_2)]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio .....	9
Figura 2.5. Projeção da estrutura do complexo polimérico bidimensional $[Ag_4(O_3PCH_2CH_2PO_3)]_n$ demonstrando o canal unidimensional que assemelha a estrutura a uma zeólita .....	9
Figura 2.6. Projeção da estrutura do polímero bidimensional no eixo <i>ab</i> de benzenosulfonato de prata .....	11
Figura 2.7. Projeção da estrutura do composto <i>para</i> -toluenosulfonato de prata demonstrando a distância interplanar.....	12
Figura 2.8. Projeção da estrutura do composto <i>catena</i> -( $\mu$ -4-ácido aminobenzóico)( $\mu$ -4-toluenosulfonato) de prata (I).....	13
Figura 2.9. Projeção da estrutura molecular do composto $[Ag_2(C_7H_5O_6S)_2(H_2O)_3]$ com a omissão dos átomos de hidrogênio .....	13
Figura 2.10. Exemplos de diferentes modos de coordenação para ligantes selenonatos .....	15
Figura 2.11. Projeção da estrutura do composto $[Li(O_2P(C_6H_5)_2)(C_4H_8O)]_n$ com a omissão dos átomos de hidrogênio .....	16
Figura 2.12. Projeção da estrutura do composto $Li(HO_3PPh)(H_2O_3PPh)$ .....	17
Figura 2.13. Projeção da estrutura do composto $[Li_2(1,5-nds)(H_2O)_2]$ , demonstrando a geometria tetraédrica distorcida do íon $Li^+$ .....	18
Figura 3.1. Geometria do centro metálico pesquisado na literatura .....	19

Figura 3.2. Média das distâncias de ligação Ag-O, buscadas no C.S.D., em compostos com número de coordenação cinco .....	21
Figura 3.3. Geometria tetrédrica do centro metálico lítio pesquisada na literatura	21
Figura 3.4. Média das distâncias de ligação Li-O, buscadas no C.S.D., em compostos com número de coordenação igual a quatro .....	23
Figura 4.1. Desprotonação do ácido selenínico (a) gerando o ânion fenilseleninato com carga deslocalizada (b) ou com carga localizada (c) .....	25
Figura 4.2. Projeção da unidade assimétrica do complexo 1 .....	26
Figura 4.3. Geometria de coordenação para o íon metálico Ag <sup>+</sup> no composto 1...	28
Figura 4.4. Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato aos centros metálicos para o composto 1 .....	28
Figura 4.5. Projeção da estrutura do composto 1 na sua forma polimérica bidimensional.....	29
Figura 4.6. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto 1 .....	30
Figura 4.7. Desprotonação do ácido selenônico (a) gerando o ânion selenonato com carga deslocalizada (b) e (c) e carga localizada (d) .....	33
Figura 4.8. Projeção da cela unitária do composto 3.....	34
Figura 4.9. Geometria de coordenação do centro metálico de Li <sup>+</sup> no composto 3	35
Figura 4.10. Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato ao centro metálico e aos átomos de hidrogênio, formando as ligações de hidrogênio, para o composto 3.....	37
Figura 4.11. Visão do plano cristalográfico <i>bc</i> das ligações de hidrogênio (linhas pontilhadas) na formação da rede bidimensional do composto 3. os grupamentos fenil estão representados pelas linhas e os átomos de Hidrogênio das fenilas estão omissos para melhor visualização.....	37
Figura 4.12. Projeção da estrutura do composto <b>3</b> na sua forma polimérica bidimensional no eixo cristalográfico <i>bc</i> .....	38
Figura 4.13. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto 3.....	39
Figura A.1 Difratoograma do composto 1 .....	54

Figura B.1 Espectro i.v. do composto 1 .....	55
Figura B.2 Espectro i.v. do composto 3 .....	56

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Dados estatísticos dos histogramas para os compostos que apresentam ligação Ag-O e os raios dos átomos individuais .....	20
Tabela 3.2. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Li-O e dados estatísticos dos histogramas.....	22
Tabela 4.1. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto 1 .....	27
Tabela 4.2. Atribuições do espectro de infravermelho do composto 1 .....	31
Tabela 4.3. Resumo dos dados coletados nos espectros de difração de raios-X em pó para o composto 1, considerando $n\lambda=2d\sin\theta$ com $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1,5405 \text{ \AA}$ .....	32
Tabela 4.4. Principais comprimentos de ligação [Å] e ângulos de ligação [°] para o composto 3.....	35
Tabela 4.5. Distâncias de ligação [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio encontradas no complexo 3.....	36
Tabela 4.6. Atribuições do espectro de infravermelho do composto 3 .....	40
Tabela 5.1. Rendimentos das reações de síntese de disselenetos antes e depois da destilação a pressão reduzida e os pontos de ebulição correspondentes.....	43
Tabela 5.2. Dados da análise elementar dos compostos sintetizados .....	47
Tabela 5.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto 1 .....	49
Tabela 5.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto 3 .....	50



## Lista de Siglas e Abreviaturas

pág	Página
p.f.	Ponto de fusão
MeOH	Metanol
thf	Tetrahidrofurano
py	Piridina
dmf	Dimetilformamida
dmso	Dimetilsulfóxido
Ph	Fenila
Et	Etil
i <sup>o</sup> pr	Iso-propil
Bu	Butil
%	Porcento
i.v.	Infravermelho
$\nu_s$	estiramento simétrico
$\nu_{as}$	estiramento assimétrico
$\delta$	deformação angular
<b>(1)</b>	PhSeO <sub>2</sub> Ag
<b>(2)</b>	PhSeO <sub>3</sub> Li
<b>(3)</b>	PhSeO <sub>3</sub> Li(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>

## 1. Introdução

O elemento selênio foi descoberto em 1817 por Berzelius, e o primeiro composto orgânico sintetizado foi o dietil seleneto, por Löwig em 1836.<sup>1</sup> Após, muitos outros compostos similares foram sintetizados e verificou-se uma grande semelhança com compostos análogos de enxofre e telúrio.<sup>1</sup> Porém, existem também muitas diferenças quando se trata de compostos orgânicos de selênio, enxofre e telúrio, como suas estabilidades, propriedades e reações, devido principalmente pelas diferenças de raio atômico e eletronegatividades entre eles.

Os ligantes do tipo ( $\text{RSeO}_2^-$ ) (R=grupo alquil ou aril), chamados ligantes seleninatos, e os ligantes do tipo ( $\text{RSeO}_3^-$ ) chamados selenonatos, formam interações intermoleculares, e os complexos metálicos com este tipo de ligantes levam à formação de sólidos supramoleculares, geralmente cristalinos.

O termo química supramolecular<sup>2</sup> surgiu em 1967, criado por Jean-Marie Lehn, e foi usado para definir qualquer sistema dentro do qual existem ligações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals. Trata-se de uma parte da química utilizada para sintetizar compostos moleculares ou supramoleculares, que propõe que os mesmos formam-se a partir de ligações intermoleculares entre os componentes funcionais com automontagem e auto-organização.<sup>2</sup> O esquema da Figura 1.1 resume a idéia do uso da química supramolecular na síntese de dispositivos moleculares ou supramoleculares.<sup>2</sup>

O grande desenvolvimento desta área está no seu uso para controlar o empacotamento dentro de sólidos cristalinos para que estes tenham propriedades específicas. A construção das supramoléculas desenvolvidas neste presente estudo é baseada em duas partes: um centro metálico, M e ligantes aniônicos baseados em oxiácidos de selênio.<sup>2</sup>

Há um grande interesse atualmente na química de novos materiais, visando melhorar as propriedades dos mesmos, o que traz uma profunda mudança nos objetivos e finalidades no avanço das estruturas moleculares.

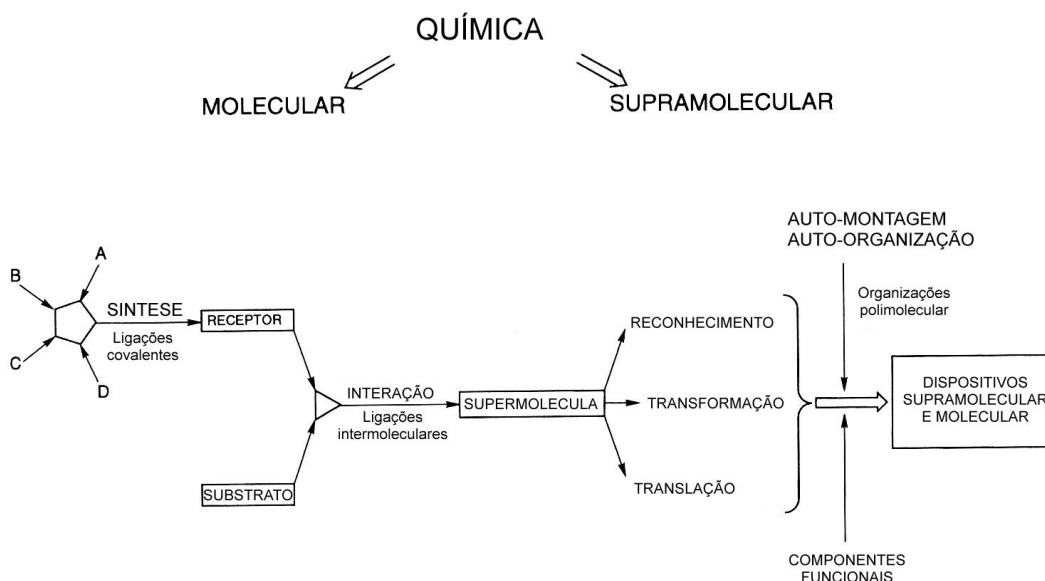


Figura 1.1. Esquema mostrando o papel da química supramolecular na síntese de dispositivos moleculares e supramoleculares, onde as letras A, B, C e D são espécies do tipo M=octaédrico.<sup>2</sup>

Compostos de organoseleninatos e organoselenonatos apresentam grande semelhança com compostos análogos de enxofre<sup>3,4,5</sup> e fósforo<sup>6,7,8</sup> mas ainda são pouco estudados apesar de sua grande importância. Os compostos de organoseleninatos e organoselenonatos no estado sólido apresentam-se sob a forma de lâminas e há possibilidade de o átomo de oxigênio coordenado ao átomo de selênio coordenar-se mais fortemente aos metais devido à maior diferença de eletronegatividade entre Se e O. Os seleninatos e os selenonatos são compostos obtidos a partir da desprotonação do ácido selenínico e selenônico, respectivamente, que representam a classe mais estável de ácidos de selênio e mais estáveis também que os compostos análogos de enxofre.<sup>9</sup>

Ácidos alquil- e aril-selenínicos apresentam acidez menor que os ácidos carboxílicos e sulfínicos. Sua acidez é comparada com a acidez do ácido acético, e diminui de acordo com ordem  $S > C > Se$ .<sup>9</sup>

O presente trabalho demonstra a síntese de novos compostos da classe dos seleninatos e dos selenonatos metálicos utilizando como centros metálicos os elementos químicos monovalentes prata e lítio, e como ligantes os ácidos selenínicos e selenônicos.

O selênio foi inicialmente escolhido por ser um elemento com alta versatilidade, com aplicações em fotocondutores (amplamente empregado em dispositivos fotoelétricos e como células solares extremamente eficientes) e fotossensibilizadores (fotocópias) e também por causa da possibilidade de formar sólidos ou nanopartículas semicondutoras, como CdSe.<sup>8</sup>

A seguir será apresentado inicialmente um levantamento bibliográfico descrevendo os aspectos químicos e estruturais mais importantes sobre compostos metálicos, análogos àqueles estudados neste trabalho, tendo o objetivo de estabelecer comparações entre os compostos já existentes na literatura e os sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho envolve a síntese e a caracterização de novos compostos de prata e lítio, com os ligantes seleninatos e selenonatos, respectivamente, tais como fenilseleninato, etilseleninato, iso-propilseleninato e butilseleninato e fenilselenonato, resultantes da desprotonação do ácido em questão. A escolha destes ligantes foi realizada em razão da implementação de uma nova linha de pesquisa no nosso grupo de trabalho, que já envolvia estudos com compostos análogos de fósforo. Espera-se que o estudo dos compostos metálicos resultantes nos permita atingir os seguintes objetivos:

- I. A elucidação estrutural dos compostos de seleninatos de  $\text{Ag}^+$  e selenonato de  $\text{Li}^+$  através da análise estrutural cristalina e molecular por difração de raios-X de monocristal.
- II. A formação de novas estruturas poliméricas bidimensionais para o avanço da química supramolecular.
- III. Contribuir para a literatura destes compostos que ainda é muito escassa e apresentar novos subsídios para estudos sobre a classe de seleninatos e selenonatos metálicos.
- IV. Verificar os modos de coordenação para ligantes seleninatos e selenonatos e contribuir para o desenvolvimento da química de novos materiais.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Ligantes Seleninatos

Os ligantes seleninatos possuem uma característica bastante interessante: são considerados ambidentados, e portanto podem ligar-se aos metais com diferentes sítios de coordenação, podendo então apresentar diferentes geometrias no momento de formação de novos compostos. Os modos de coordenação mais conhecidos neste tipo de compostos são o monodentado (a) e o bidentado (b), cada um com no mínimo duas possibilidades de ligação com o metal,<sup>9</sup> como demonstra a Figura 2.1.

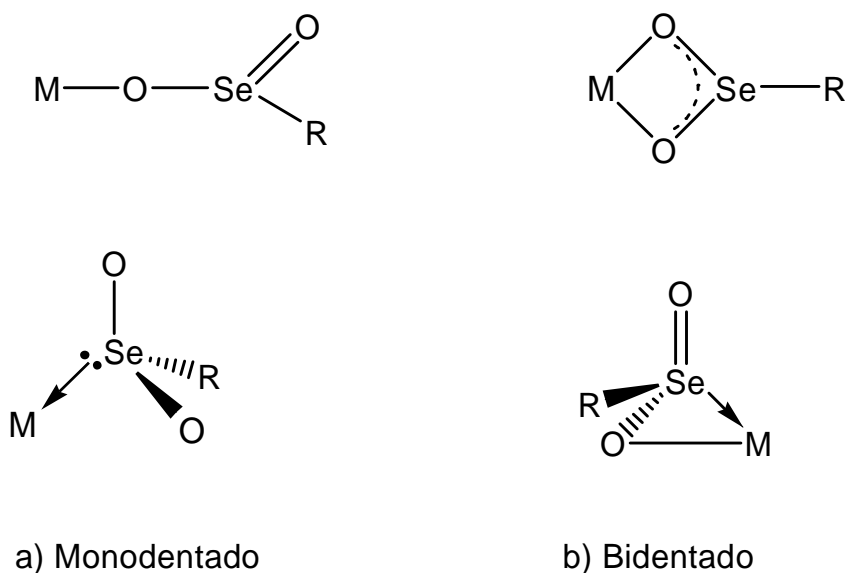


Figura 2.1. Exemplos dos diferentes modos de coordenação dos ligantes seleninatos com centros metálicos.<sup>9</sup>

Os seleninatos formam ligações com os metais de várias formas, e isto influencia nas distâncias das ligações entre os átomos, variando de acordo com o tipo de centro metálico a que está coordenado e o modo de coordenação. Estas ligações se assemelham a ligações encontradas no ânion carboxilato, onde as distâncias entre os átomos de carbono e oxigênio sofrem alterações no seu comprimento quando coordenados a diferentes elementos centrais.<sup>9</sup>

### 2.1.1. Complexos com Ligantes do tipo Seleninatos

Poucos complexos de seleninatos metálicos são conhecidos desde sua descoberta, mas atualmente esta área tem tido uma importância crescente devido ao uso do elemento selênio como um precursor de materiais semicondutores e no desenvolvimento da química supramolecular.

Chakov e colaboradores<sup>10</sup> descreveram no ano de 2004 a análise estrutural de dois seleninatos de manganês na forma de *clusters* heptanucleares. Estes são os dois primeiros exemplos de complexos de *clusters* de metais de transição ligados por grupamentos  $\text{PhSeO}_2^-$ . O primeiro complexo,  $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{OCMe})(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{H}_2\text{O})]$  foi obtido a partir de oito equivalentes do ácido fenilselenínico ( $\text{PhSeO}_2\text{H}$ ) com um equivalente do composto  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OCMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  sintetizado anteriormente, em acetonitrila. A mistura reacional é agitada durante 12 horas e após ocorre a formação de um pó cristalino branco que é obtido através da evaporação do solvente em um rotaevaporador.

Através da análise por difração de raios-X de monocristal, observou-se que o composto apresenta valência mista para os átomos centrais de manganês, e os grupamentos seleninatos formam pontes entre os centros metálicos, como podemos observar na Figura 2.2. Nos *clusters* de seleninatos sintetizados os centros metálicos  $\text{Mn}^{2+}$  apresentam arranjo octaédrico distorcido e há também em alguns casos geometria piramidal.

O segundo complexo sintetizado por Chakov e colaboradores<sup>10</sup> é o complexo  $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_9(\text{H}_2\text{O})]$ , obtido através da reação de  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OCMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$  dissolvido em acetonitrila, com adição de oito equivalentes de ácido fenilselenínico ( $\text{PhSeO}_2\text{H}$ ) em pequenas porções. Após 48 horas de agitação é feita uma filtração e o mesmo é então dissolvido em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e filtrado novamente em celite, formando cristais analisados por difração de raios-X.

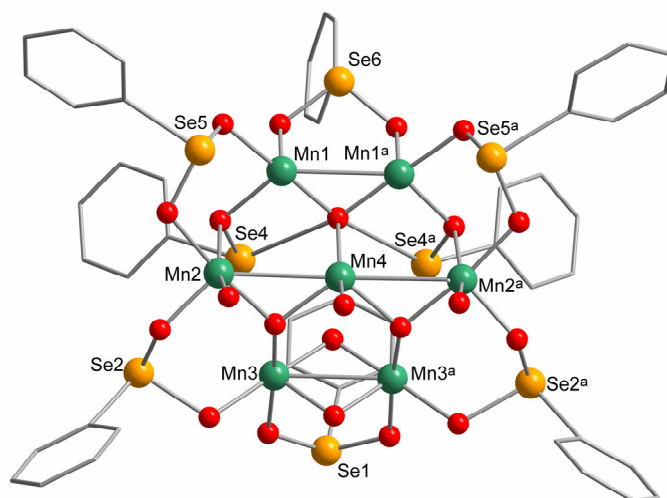


Figura 2.2. Projeção da estrutura do complexo  $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{OCMe})(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{H}_2\text{O})]$ .<sup>10</sup>

A análise demonstrou a existência de valência mista para os átomos do centro metálico, muito similar com o primeiro complexo, apresentando também geometria piramidal como pode se verificar na Figura 2.3.

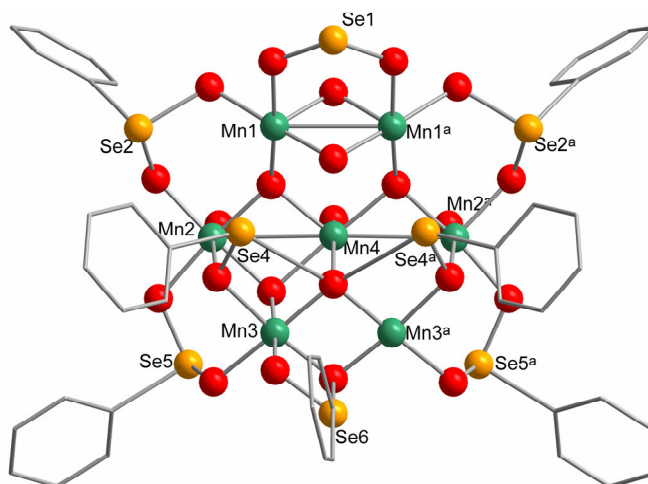


Figura 2.3. Projeção da estrutura do complexo  $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_9(\text{H}_2\text{O})]$ .<sup>10</sup>

Devido à pequena quantidade de compostos do tipo seleninatos existentes na literatura, caracterizados por difração de raios-X, nesta revisão bibliográfica serão mostradas propriedades estruturais de fosfinatos, fosfonatos, sulfinatos e sulfonatos metálicos, principalmente coordenados com o elemento de transição prata, em virtude



de suas semelhanças estruturais com seleninatos e selenonatos metálicos. Serão apresentadas também as principais metodologias que descrevem a química preparativa e a análise estrutural dos compostos de coordenação formados por ligantes do tipo seleninatos.

### **2.1.2. Complexos de Prata com Ligantes do tipo Fosfinatos e Fosfonatos.**

Atualmente a literatura não descreve exemplos de fosfinatos de prata, mas nosso grupo de pesquisa já obteve excelentes resultados com este tipo de compostos.

Tonetto<sup>11</sup> em 2006 sintetizou um composto polimérico de difenilfosfinato de prata através da reação entre um equivalente do ácido difenilfosfínico dissolvido em amônia, resultando um sal de amônio e um equivalente de nitrato de prata dissolvido em água, formando um precipitado branco. Formaram-se monocristais adequados para a difração de raios-X quando se solubilizou o produto em água. A análise estrutural do composto evidenciou uma estrutura polimérica, com o centro metálico  $\text{Ag}^+$  em uma geometria de coordenação tetraédrica, formada por quatro átomos de oxigênio, provenientes dos ânions do difenilfosfinato, como pode ser visualizado na Figura 2.4. O composto apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que geram uma rede polimérica unidimensional no plano cristalográfico *ab*.

Existem também algumas publicações de análise estrutural de fosfonatos análogos aos compostos de seleninatos. Um exemplo foi demonstrado por Fu e colaboradores<sup>12</sup> em 2004, os quais descreveram um novo organodifosfonato de prata. Trata-se de um composto polimérico com fórmula  $[\text{Ag}_4(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)]_n$ , ilustrado na Figura 2.5 o qual foi obtido a partir da reação entre um equivalente de nitrato de prata e meio equivalente de ácido 1,2-etilenodifosfônico com fluoreto de sódio em água e etanol, através de refluxo com aquecimento de 120°C por 72 horas.

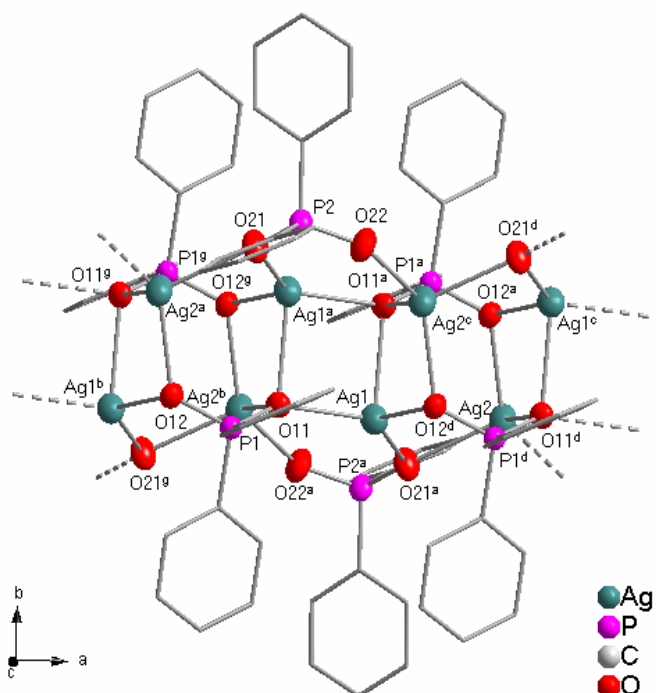


Figura 2.4. Projeção da estrutura molecular do composto difenilfosinato de prata  $[Ag(PPh_2)]$  com a omissão dos átomos de hidrogênio.<sup>11</sup> [simetria: <sup>a</sup>  $2-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>b</sup>  $-1-x, y, z$ ; <sup>c</sup>  $3-x, 1-y, 1-z$ ; <sup>d</sup>  $1+x, y, z$ ; <sup>e</sup>  $1-x, 1-y, 1-z$ ]

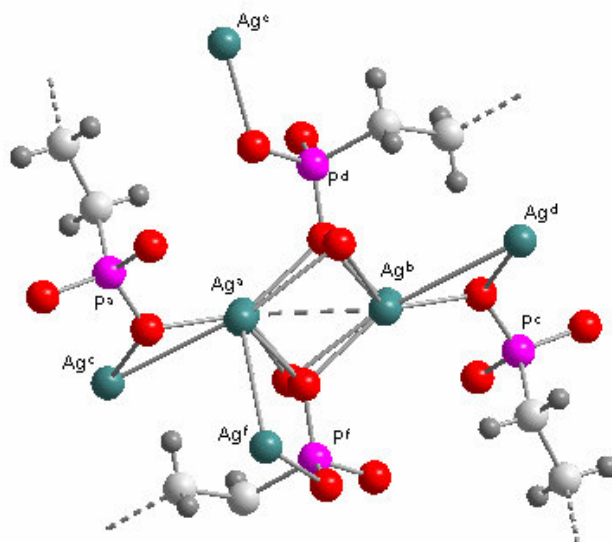


Figura 2.5. Projeção da estrutura do complexo polimérico bidimensional  $[Ag_4(O_3PCH_2CH_2PO_3)]_n$  demonstrando o canal unidimensional que assemelha a estrutura a uma zeólita.<sup>12</sup> [simetria <sup>a</sup>  $x, 1+y, 1+z$ ; <sup>b</sup>  $-x, -y, -z$ ; <sup>c</sup>  $0,5+x, 0,5-y, 1,5+z$ ; <sup>d</sup>  $0,5-x, 0,5+y, -0,5-z$ ; <sup>e</sup>  $-0,5-x, 0,5+y, 0,5-z$ ; <sup>f</sup>  $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ]

De acordo com a análise estrutural por difração de raios-X, a estrutura é similar a uma zeólita tridimensional com um canal unidimensional que contém grupamentos etileno e interações tridimensionais com os átomos de prata ( $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$ ) formando uma rede.

### 2.1.3. Complexos de Prata com Ligantes do tipo Sulfinatos e Sulfonatos.

A literatura dos compostos de sulfinatos de prata do mesmo modo que a química dos compostos análogos de fósforo, também é bastante escassa, em compensação, muitos foram os compostos do tipo sulfonatos encontrados para a realização desta revisão bibliográfica. Deste modo, para que houvesse uma maior identificação com o trabalho realizado, foram escolhidos compostos semelhantes aos seleninatos de prata.

Em 1999, Shimizu e colaboradores<sup>13</sup> descreveram a síntese do benzenosulfonato de prata, um exemplo de composto na forma de rede, na qual fragmentos orgânicos e inorgânicos se alternam, onde o componente inorgânico é uma ponte formada pelo grupamento sulfonato de prata e o componente orgânico é o grupamento benzeno. Deste modo, os íons de  $\text{Ag}^+$  formam uma cadeia hexagonal plana. O composto foi obtido pela reação entre um equivalente de benzenosulfonato de sódio e um equivalente de nitrato de prata, ambos em solução aquosa, formando um precipitado de cor cinza metálica, com altos rendimentos. A solubilização do composto em álcool isopropílico/metanol forneceu cristais laminares.

A estrutura do composto benzenosulfonato de prata apresenta-se na forma de uma rede bidimensional, na qual os átomos de prata funcionam como pontes entre os grupamentos sulfonatos, e desse modo formam-se camadas, como pode ser verificado na Figura 2.6. A distância interplanar entre as camadas adjacentes do composto é 15,23(2) Å. A sua estrutura é extremamente incomum no que diz respeito à coordenação do íon metálico prata e do modo de coordenação do grupamento sulfonato frente aos metais. Cada átomo de prata é nonacoordenado, com uma esfera de coordenação que consiste em seis átomos de oxigênio provenientes dos ligantes sulfonatos e três ligações com outros íons  $\text{Ag}^+$ , cujas distâncias são de 2,915(1) Å, formando um octaedro distorcido.

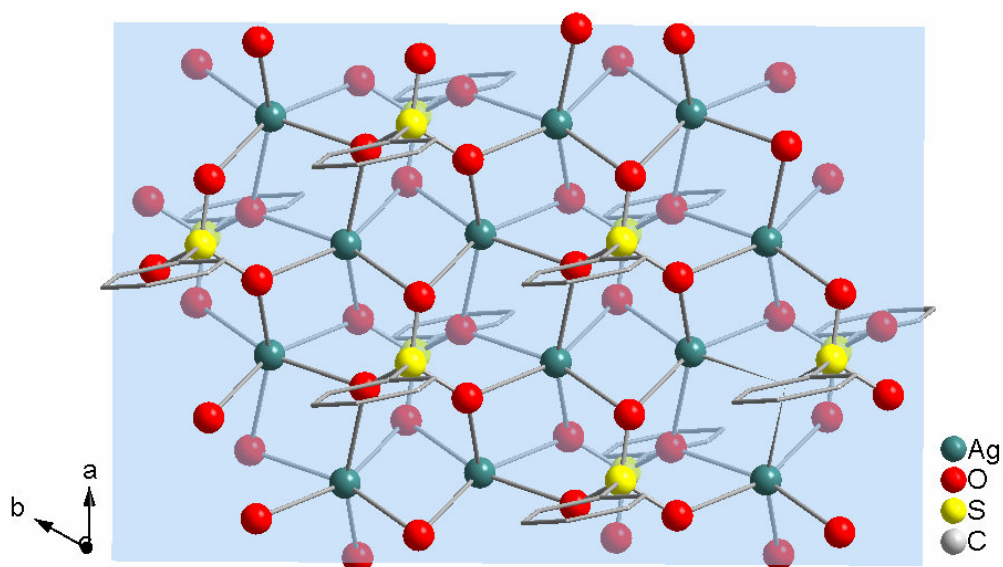


Figura 2.6. Projeção da estrutura do polímero bidimensional no eixo  $ab$  de benzenosulfonato de prata.<sup>13</sup>

Em 1998 Shimizu e colaboradores<sup>14</sup> reportaram as propriedades inexploradas de sólidos lamelares de sulfonatos de prata, muito parecidas com as dos fosfonatos, e por isso com muitas aplicações na área da química. Estes pesquisadores descreveram a estrutura cristalina do composto *para*-toluenosulfonato de prata, o qual ao ser dissolvido em éter isopropílico e metanol formou cristais incolores na forma de placas.

Quando os cristais de *para*-toluenosulfonato de prata foram submetidos à análise por difração de raios-X revelaram a existência de uma estrutura lamelar, em forma de rede, contendo grupamentos sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ) atuando como pontes entre os centros metálicos prata ( $\text{Ag}^+$ ), e os grupamentos tolueno direcionados para dentro da região interlamelar, como pode ser verificado na Figura 2.7. A distância interplanar, definida como a distância perpendicular entre os planos formados pelos átomos de prata, é 15,309(1) Å.

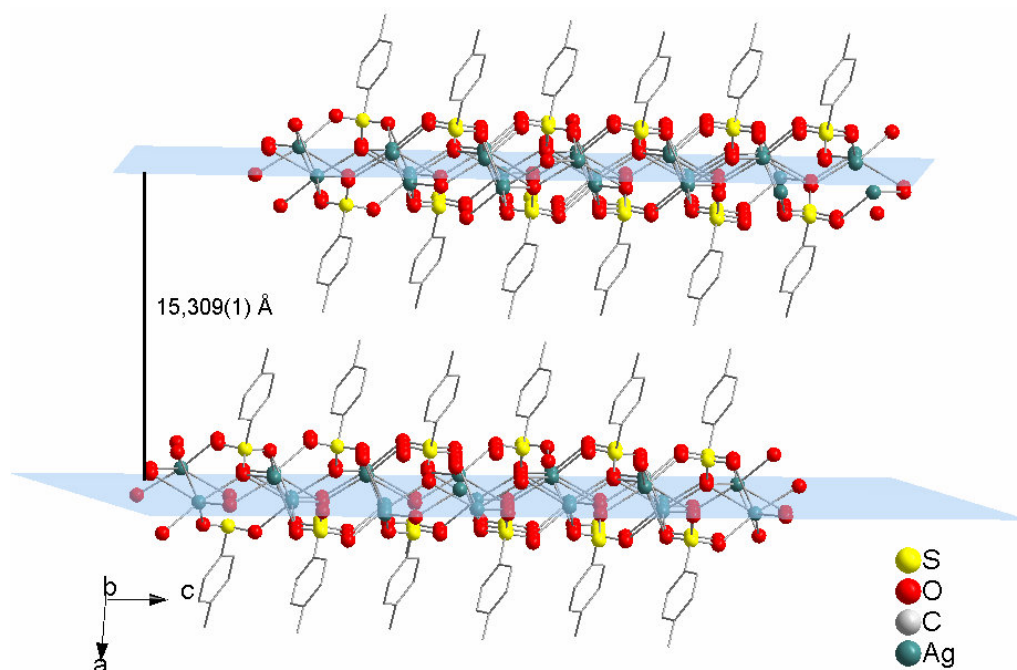


Figura 2.7. Projeção da estrutura do composto *para*-toluenosulfonato de prata demonstrando a distância interplanar.<sup>14</sup>

Em 1996, Smith e colaboradores<sup>15</sup> descreveram a síntese do complexo polimérico de ácido *para*-aminobenzóico *para*-toluenosulfonato de prata, o primeiro envolvendo duas espécies de grupamentos de ácidos orgânicos. O composto *catena*-( $\mu$ -4-ácido aminobenzóico)( $\mu$ -4-toluenosulfonato) de prata (I) foi obtido por refluxo de um equivalente de ácido *para*-aminobenzóico e um equivalente de *para*-toluenosulfonato de prata em etanol, formando um precipitado de cor branca que por redissolução em metanol e evaporação do solvente, formou cristais incolores com estrutura laminar, em forma de um tetraedro distorcido.

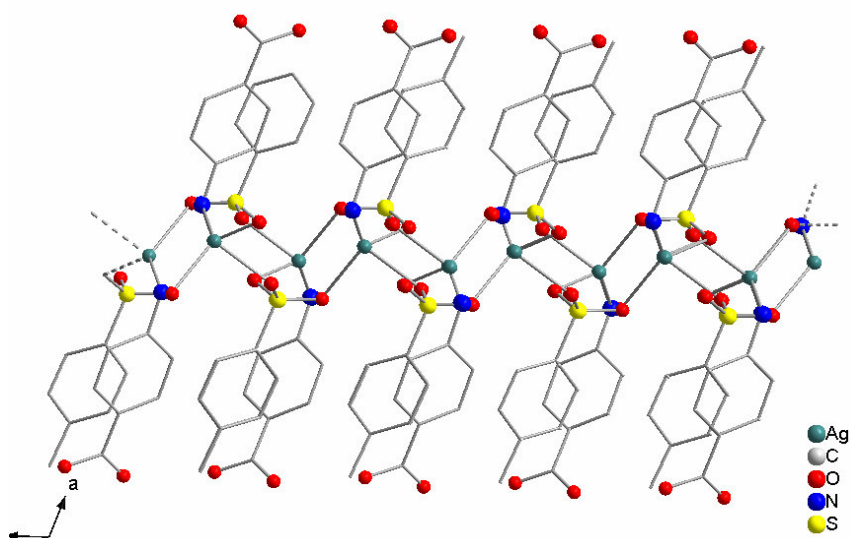


Figura 2.8. Projeção da estrutura do composto *catena*-( $\mu$ -4-ácido aminobenzóico)( $\mu$ -4-toluenosulfonato) de prata (I).<sup>15</sup>

A estrutura do composto ácido *para*-aminobenzóico *para*-toluenosulfonato de prata é um polímero tridimensional similar aos demais sulfonatos de prata, que apresenta os átomos de oxigênio envolvidos na coordenação do íon prata, como pode ser verificado na Figura 2.8. As distâncias entre os átomos de prata e oxigênio variam de 2,309, 2,468 e 2,518(3) Å, e entre prata e nitrogênio a distância é em torno de 2,223(3) Å.

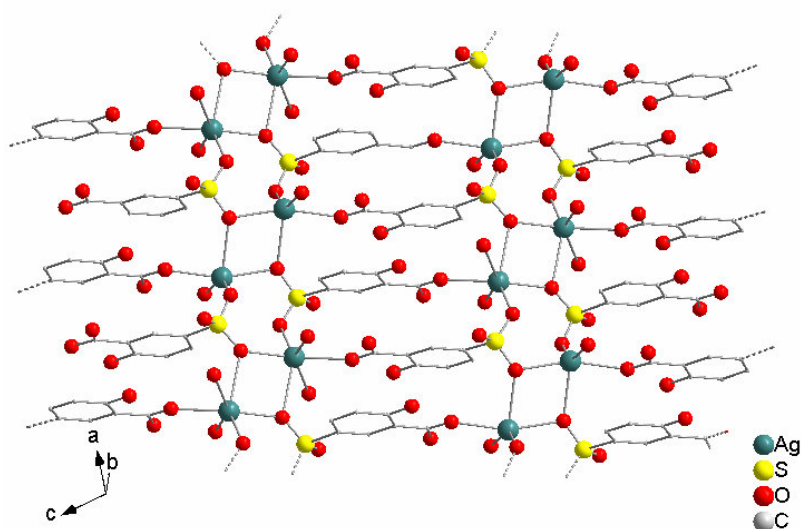


Figura 2.9. Projeção da estrutura molecular do composto  $[Ag_2(C_7H_5O_6S)_2(H_2O)_3]$  com a omissão dos átomos de hidrogênio.<sup>16</sup>

Weng Ng e colaboradores<sup>16</sup>, no ano de 2005, descreveram a estrutura polimérica em camadas do complexo  $\{[Ag_2(C_7H_5O_6S)_2(H_2O)_3]H_2O\}_n$ . Este composto foi obtido através da reação de um equivalente do ácido sulfosalicílico, um equivalente de nitrato de prata e um equivalente de hidróxido de sódio. Cristais incolores, na forma de blocos, foram separados da solução e submetidos a análise por difração de raios-X. A unidade assimétrica da estrutura cristalina do composto apresenta dois átomos de prata como cátions e dois grupamentos sulfonatos como ânions. Um dos átomos do metal apresenta coordenação cinco e o outro possui coordenação seis, cada ânion usa dois átomos de oxigênio do grupamento sulfonato para formar ligações com três átomos de prata, a dupla ligação com o oxigênio da carbonila também interage com átomos de prata para formar uma ligação. Um dos átomos de prata coordena-se com uma molécula de água, e o outro átomo com duas moléculas, conforme mostra a Figura 2.9.

## 2.2. Ligantes Selenonatos

Os ácidos selenônicos são substâncias fortemente oxidantes, instáveis ao aquecimento e à luz. Poucos compostos desta classe são conhecidos; pouco se sabe sobre a química destas espécies e de seus derivados em comparação com a química dos ácidos selenínicos e seleninatos, devido à sua pequena estabilidade térmica. Geralmente os ácidos selenônicos são preparados a partir da oxidação dos ácidos selenínicos com  $KMnO_4$  em solução alcalina, mas podem também ser sintetizados pela oxidação com peróxido de hidrogênio concentrado.<sup>9</sup>

Assim como a química de coordenação dos ligantes seleninatos, a química de coordenação dos ligantes selenonatos é muito rara. Nos complexos sintetizados atualmente, o único complexo de selenonato metálico encontrado na literatura<sup>19</sup> é o complexo de lítio que será objeto de estudo desta dissertação. Existem outros selenonatos, mas nenhum que contenha a presença de algum metal. Do mesmo modo que os complexos com seleninatos apresentam semelhanças com compostos análogos de enxofre<sup>3,4,5</sup> e fósforo<sup>6,7,8</sup> os complexos usando como ligantes selenonatos também apresentam essas semelhanças e por isso aqueles também serão usados na revisão bibliográfica sobre a síntese de selenonatos metálicos. Estruturas cristalinas com metais alcalinos são relativamente escassas e com o íon  $Li^+$  e encontrou-se uma

quantidade ainda menor, apesar das grandes variedades potenciais de modos de coordenação e das possibilidades de reação destes compostos.

Do mesmo modo que os ligantes seleninatos, os ligantes selenonatos são considerados ambidentados, e portanto, podem apresentar diferentes modos de coordenação dependendo do centro metálico aos quais estão ligados. A Figura 2.10 demonstra os principais modos de coordenação esperados para complexos com ligantes selenonatos.

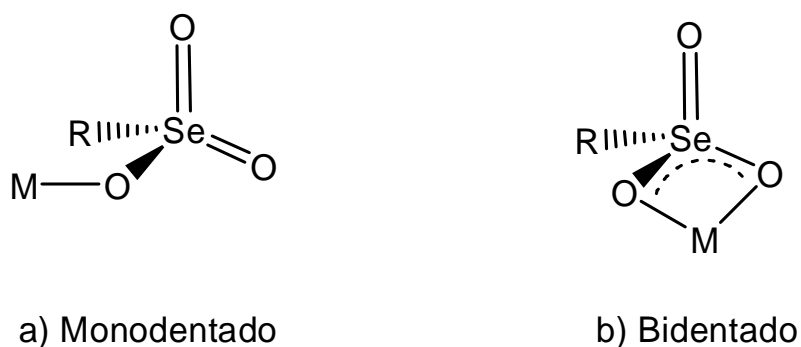


Figura 2.10. Exemplos de diferentes modos de coordenação para ligantes selenonatos.<sup>9</sup>

### 2.2.1. Complexos de Lítio com Ligantes do tipo Fosfonatos.

De acordo com os dados obtidos na literatura e conforme mencionado antes, observa-se que compostos de coordenação de ligantes do tipo fosfonatos com íons  $\text{Li}^+$  são poucos, havendo apenas duas publicações em revistas internacionais, que serão descritas abaixo.

Luck e colaboradores<sup>17</sup> em 2002 comunicaram a síntese e caracterização do composto polimérico  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}))_n]$ , como mostra a Figura 2.11. O complexo foi obtido através do produto de hidrólise da reação 1,4-dibromo-2,3-dinitro-benzeno com dois equivalentes de n-butillítio, seguido da adição de 2,5 equivalentes de difenilclorofosfina em tetraídrofurano seco. Os dados estruturais mostram que a estrutura apresenta número de coordenação igual a quatro com geometria tetraédrica.

O ligante encontra-se coordenado na forma de pontes entre os centros metálicos, formando assim um polímero de coordenação unidimensional na direção do eixo cristalográfico *a*.



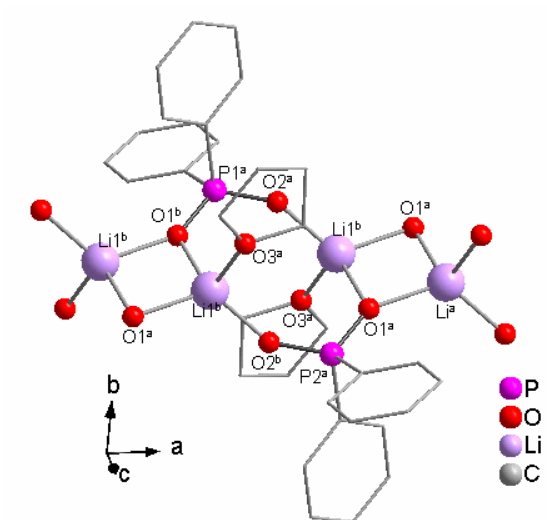


Figura 2.11. Projeção da estrutura do composto  $[\text{Li}(\text{O}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]_n$  com a omissão dos átomos de hidrogênio.<sup>17</sup>[simetria:  $^a1-x, -y, 1-z$ ,  $^b2-x, -y, 1-z$ ,  $^c1+x, y, z$ ]

No ano de 2005, Vidyasagar e colaboradores<sup>18</sup> demonstraram a síntese de sete novos complexos metálicos monovalentes de fenilfosfonatos e entre eles, fenilfosfonato de lítio  $\text{Li}(\text{HO}_3\text{PPh})(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})$ . Este composto é mais um exemplo de organofosfonato metálico, pois os grupamentos fosfonatos são interligados por metais inorgânicos. Foi sintetizado através de refluxo de um equivalente de ácido fenilfosfônico com um equivalente de carbonato de lítio em água. A evaporação lenta forneceu cristais incolores na forma de lâmina adequados para a análise por difração de raios-X.

Neste complexo unidimensional, o átomo de lítio está tetraedricamente coordenado a dois átomos de oxigênio de cada grupamento fosfonato, formando assim camadas ao longo do eixo cristalográfico *a*, com distância interplanar entre as camadas adjacentes igual a 14,99 Å. A Figura 2.12. mostra a estrutura do composto  $\text{Li}(\text{HO}_3\text{PPh})(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})$ .

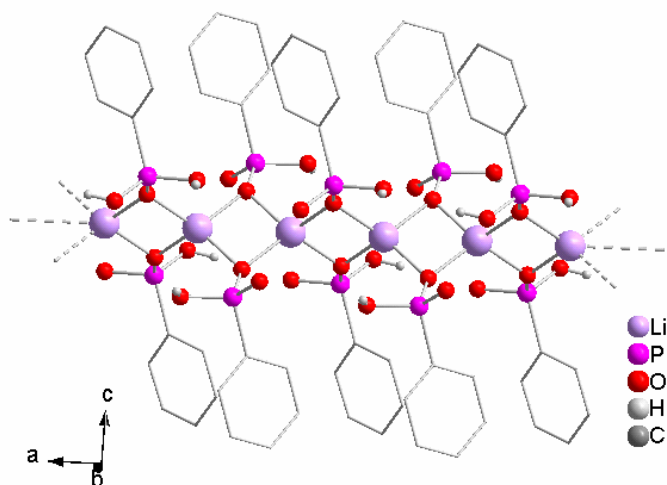


Figura 2.12. Projeção da estrutura do composto  $\text{Li}(\text{HO}_3\text{PPh})(\text{H}_2\text{O}_3\text{PPh})$ .<sup>18</sup>

### 2.2.2. Complexos de Lítio com Ligantes do tipo Sulfonatos.

Compostos de sulfonatos de lítio começaram a ser estudados no ano de 1993, mas complexos encontrados na literatura e já publicados existem poucos, do mesmo modo que os fosfonatos apresentados anteriormente.

No ano de 2001, Cai e colaboradores<sup>19</sup> descreveram a síntese de sete novos sulfonatos, três exemplos de metais alcalinos e quatro exemplos de metais alcalinos terrosos. A síntese do complexo 1,5-naftalenodissulfonato de lítio  $[\text{Li}_2(1,5\text{-nds})(\text{H}_2\text{O})_2]$  foi feita através do refluxo de dois equivalentes de sulfato de lítio monohidratado e um equivalente de ácido naftalenodissulfônico em água destilada. Após o resfriamento formam-se cristais incolores na forma de placas.

O complexo formado  $[\text{Li}_2(1,5\text{-nds})(\text{H}_2\text{O})_2]$  forma redes tridimensionais análogas àquelas dos compostos de fosfonatos descritos anteriormente na revisão bibliográfica dos grupamentos seleninatos. Entretanto, o íon metálico é coordenado por grupamentos sulfonatos  $\text{SO}_3^-$  de diferentes modos, demonstrando um aumento na intensidade de coordenação associada com o decréscimo da razão carga/raio, um fenômeno bem conhecido, embora pouco demonstrado e documentado com ânions orgânicos.

A unidade assimétrica do composto consiste em um cátion metálico, uma molécula de água e metade do ânion 1,5-naftalenodissulfonato, o qual é completado

por sua outra metade através de um centro de inversão. O íon lítio é coordenado por um oxigênio de uma molécula de água e três oxigênios de três grupamentos  $\text{SO}_3^-$  em uma geometria tetraédrica distorcida como demonstra a Figura 2.13.

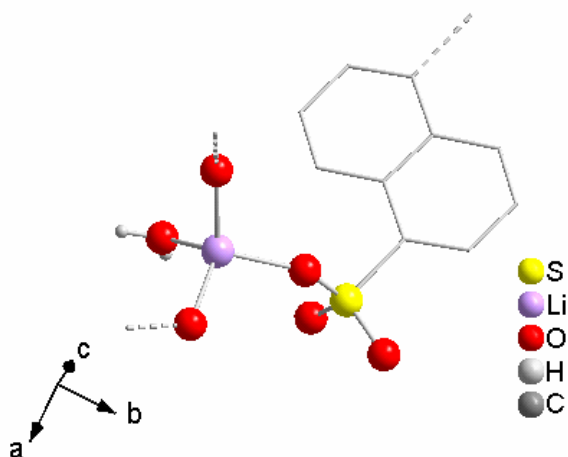


Figura 2.13. Projeção da estrutura do composto  $[\text{Li}_2(1,5\text{-nds})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , demonstrando a geometria tetraédrica distorcida do íon  $\text{Li}^+$ .<sup>19</sup>

### 3. Dados Estatísticos do Estudo das Ligações

#### 3.1. Estudo das distâncias de ligação Ag-O

Com a finalidade de relacionar com as estruturas deste trabalho, foram obtidas da literatura, a partir do banco de dados C.S.D.,<sup>20</sup> médias dos comprimentos da ligação Ag-O. Para a pirâmide de base quadrada distorcida mostrada na Figura 3.1, foi gerado um histograma com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação experimentais obtidas nos compostos sintetizados.

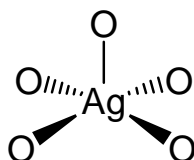


Figura 3.1. Geometria do centro metálico pesquisado na literatura.

Para ser considerada uma ligação, a distância encontrada entre os átomos envolvidos deve ser menor ou igual ao valor da soma dos raios covalentes ou iônicos dos mesmos. Se esta distância for maior que a soma dos raios, é considerada como uma interação, como no caso das forças de van der Waals. Porém existem exceções, como por exemplo, quando as distâncias de ligação sejam maiores que a soma de seus respectivos raios, estas podem ser consideradas como ligações, levando-se em conta sua direção e seu ângulo.<sup>21</sup>

A Tabela 3.1 demonstra alguns dados referentes à relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos no estudo das distâncias entre o centro metálico prata e um átomo de oxigênio para o mesmo tipo de geometria dos compostos sintetizados neste trabalho. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha e os resultados são demonstrados na Tabela 3.1 abaixo e no Histograma Ag-O na Figura 3.2.

Tabela 3.1. Dados estatísticos dos histogramas para os compostos que apresentam ligação Ag-O, e raios individuais de cada átomo da ligação.

	<b>Ag</b>	<b>O</b>
Raio de van der Waals <sup>22</sup>	2,10	1,55
Raio covalente <sup>23</sup>	1,53	0,73
Raio iônico <sup>24</sup>	1,26	1,32
Eletronegatividade <sup>25</sup>	1,9	3,5
	<b>Ag-O</b>	
Soma dos raios de van de Waals <sup>22</sup>	3,65	
Soma dos raios covalentes <sup>23</sup>	2,26	
Soma dos raios iônicos <sup>24</sup>	2,58	
Diferença de eletronegatividade <sup>25</sup>	1,6	
Número de dados	85	
Média	2,48	
Desvio padrão	0,1118	
Mínimo	2,256	
Máximo	2,791	

O Histograma Ag-O está apresentado na Figura 3.2, com distribuição das médias dos comprimentos de ligação Ag-O, para centros metálicos com modo de coordenação pirâmidal de base quadrada distorcida, obtido na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.<sup>20</sup>

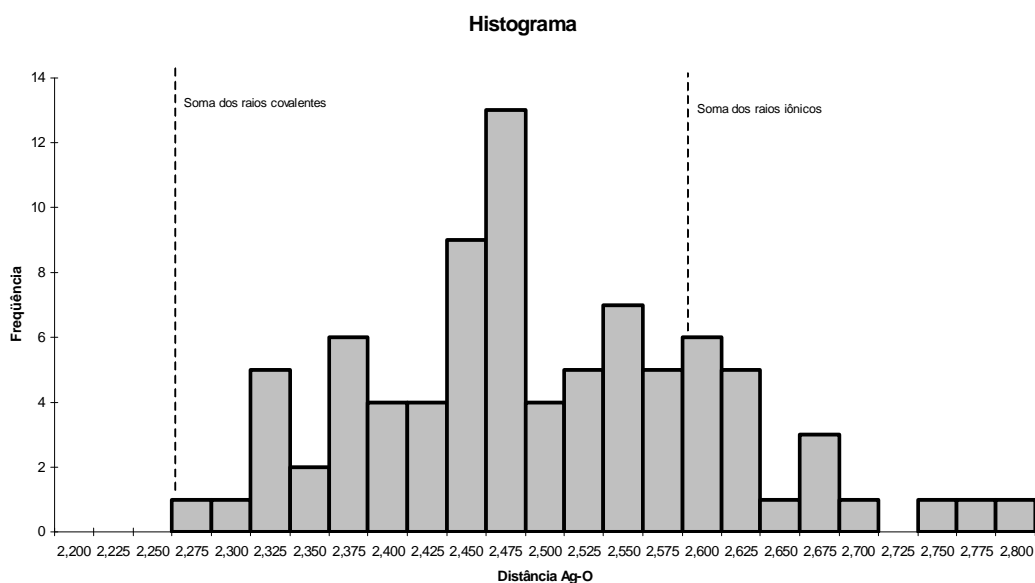


Figura 3.2. Média das distâncias de ligação Ag-O, em compostos quadrados piramidais com número de coordenação igual a cinco.

### 3.2. Estudo das distâncias de ligação Li-O.

Como foi realizado anteriormente para os compostos de prata, foram obtidos para a estrutura de lítio, através do banco de dados C.S.D.,<sup>20</sup> as médias dos comprimentos de ligação Li-O. A geometria do centro metálico encontrada no composto de lítio descrito neste trabalho **3** é tetraédrica, como mostra a Figura 3.3. Foram gerados também histogramas com a distribuição dos dados obtidos que serão discutidos e comparados com as distâncias de ligação experimentais obtidas no composto **3** sintetizado. A Tabela 3.2. apresenta a relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos para o centro metálico lítio, do mesmo modo como o estudo anterior realizado para o centro metálico prata.

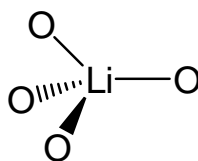


Figura 3.3. Geometria tetraédrica do centro metálico lítio pesquisada na literatura.

Tabela 3.2. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Li-O e dados estatísticos dos histogramas.

	<b>Li</b>	<b>O</b>
Raio de van der Waals <sup>22</sup>	2,20	1,55
Raio covalente <sup>23</sup>	1,34	0,73
Raio iônico <sup>24</sup>	0,68	1,32
Eletronegatividade <sup>25</sup>	1,0	3,5
	<b>Li-O</b>	
Soma dos raios de van der Waals <sup>22</sup>	3,75	
Soma dos raios Covalentes <sup>23</sup>	2,07	
Soma dos raios Iônicos <sup>24</sup>	2,00	
Diferença de eletronegatividade <sup>25</sup>	2,5	
Número de dados	3660	
Média	1,948	
Desvio padrão	0,072	
Mínimo	1,487	
Máximo	2,555	

O Histograma Li-O encontra-se na Figura 3.4. com as médias dos comprimentos da ligação Li-O com modo de coordenação tetraédrica, obtidos na literatura, a partir do banco de dados C.S.D.<sup>20</sup>

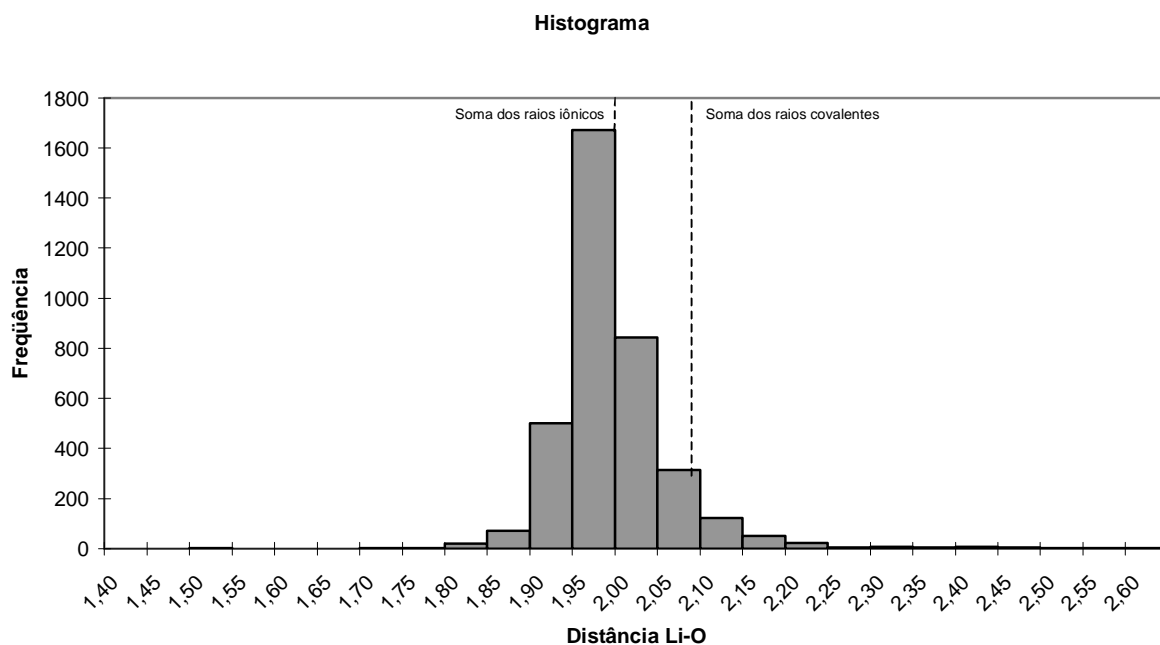


Figura 3.4. Média das distâncias dos comprimentos de ligação Li-O, em compostos tetraédricos com número de coordenação igual a quatro.

De acordo com Linus Pauling<sup>25</sup>, é conveniente discutir corretamente os tipos de ligação existentes entre os átomos nos compostos, para confirmar se as ligações são essencialmente covalentes ou com uma porcentagem de caráter iônico ou vice versa. Através da diferença de eletronegatividade entre os átomos da ligação, Pauling criou uma equação com a qual é possível estimar os valores do caráter iônico e covalente da ligação:

$$\text{caráter iônico} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2},$$

onde  $c$  possui o valor de  $\frac{1}{4}$  e  $(x_A - x_B)$  são a diferença de eletronegatividade entre os átomos da ligação.<sup>25</sup>

Como nesta dissertação foram estudadas as ligações Ag-O e Li-O, foram calculados os valores percentuais das ligações para que fosse possível caracterizá-las, e deste modo os valores encontrados foram: para a ligação Ag-O os valores



encontrados foram: 67% covalente e 33% iônico, já para a ligação Li-O foram: 21% covalente e 79% iônico.

## 4. Discussões dos Resultados

### 4.1. Seleninatos Metálicos

A seqüência de reações desenvolvidas na parte experimental envolve um sal de prata com ligantes do tipo seleninato, obtidos através da desprotonação dos ácidos selenínicos com hidróxido de amônio, 28%, como o esquema ilustrado na Figura 4.1. Os compostos na forma de pó  $\text{Ag}(\text{RSeO}_2)$  onde  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  e  $\text{C}_4\text{H}_9$ , foram facilmente sintetizados a partir da reação de nitrato de prata, com sal de amônio do ligante com agitação durante 2 horas, filtração a vácuo e lavagem com éter etílico para a remoção de impurezas.

Cristais incolores em forma de lâminas foram obtidos somente para o composto  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)$  **1** a partir da evaporação lenta da solução de amônia aquosa, 4,9 M, permitindo elucidar a estrutura do composto **1** que será um dos objetos de estudo desta dissertação.

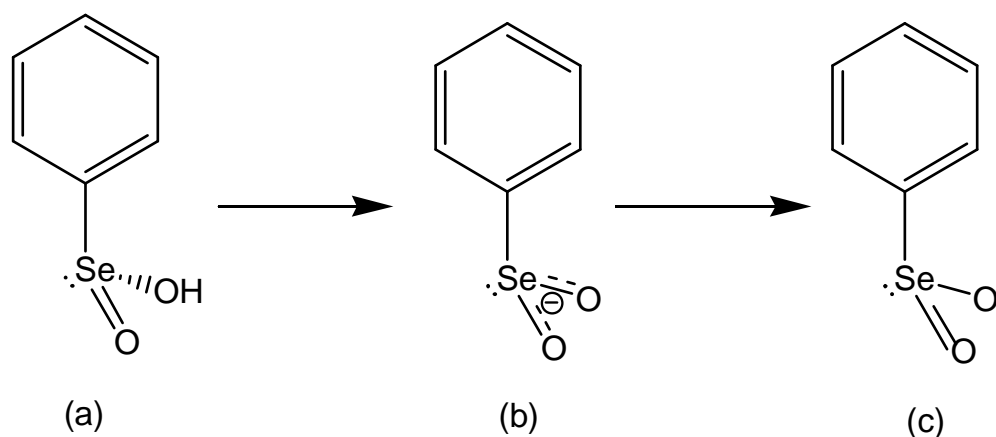


Figura 4.1. Desprotonação do ácido selenínico (a) gerando o ânion fenilseleninato com carga deslocalizada (b) ou com carga localizada (c).

A seguir será abordada uma discussão individual do composto **1**, na forma de cristal e na forma de pó, e, por fim, a discussão geral dos compostos sintetizados.

#### 4.1.1. Discussão Estrutural do composto fenilseleninato de prata $\text{Ag}(\text{O}_2\text{SePh})$ (**1**)

O composto  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{SePh})$  **1** foi obtido através da cristalização de  $\text{Ag}(\text{O}_2\text{SePh})$  em uma solução de água/amônia 4,9 M. Os cristais do composto (**1**) possuem sistema cristalino triclinico caracterizado pelo grupo espacial  $P(-1)$  (nº 02 – International Tables of Crystallography.)<sup>26</sup> Os dados referentes à coleta da amostra estão dispostos na Tabela 5.3 no capítulo 5, página 49.

A fórmula mínima do composto **1** consiste em um ânion do ligante fenilseleninato e o centro metálico prata  $\text{Ag}^+$ , como pode ser verificado na Figura 4.2. que mostra a unidade assimétrica do composto **1**. A estrutura do composto **1** forma um polímero de coordenação bidimensional no plano  $bc$ . A Tabela 4.1 reúne os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **1**.

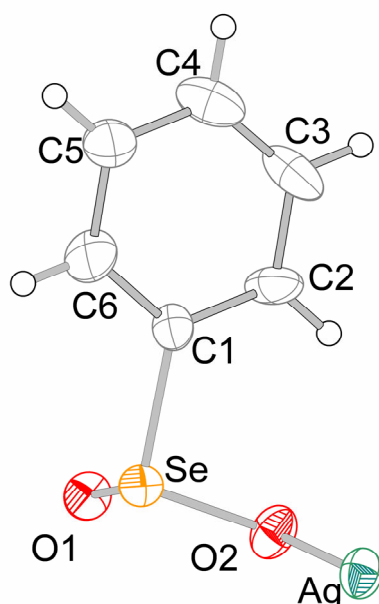


Figura 4.2. Projeção da unidade assimétrica do complexo **1**.

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

Ag1-O2	2,388(9)	O2-Ag1-O1 <sup>b</sup>	117,9(2)
Ag1-O2 <sup>b</sup>	2,525(9)	O1-Ag1-O2 <sup>a</sup>	149,6(2)
Ag1-O1 <sup>c</sup>	2,548(7)	O1 <sup>b</sup> -Ag1-O2 <sup>a</sup>	87,99(18)
Ag1-O1 <sup>a</sup>	2,407(6)	O2-Ag1-O1	89,57(17)
Ag1-O1	2,552(7)	O1 <sup>b</sup> -Ag1-O1	149,7(3)
Se1-O1 <sup>d</sup>	1,693(6)	O2 <sup>a</sup> -Ag1-O1	62,26(19)
Se1-O2	1,728(5)	O2-Ag1-O1 <sup>c</sup>	84,8(2)
Ag1...Ag1 <sup>d</sup>	3,3097(12)	O1 <sup>b</sup> -Ag1-O1 <sup>c</sup>	96,1(2)
Ag1...Ag1 <sup>e</sup>	3,3145(12)	O2 <sup>b</sup> -Ag1-O1 <sup>c</sup>	109,44(19)
Se-C1	1,974(8)	O1-Ag1-O1 <sup>c</sup>	99,07(19)

Operações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes <sup>a</sup>  $x+1, y, z$ , <sup>b</sup>  $x, y+1, z$ , <sup>c</sup>  $-x+1, -y+2, -z$ , <sup>d</sup>  $x-1, y, z; -x+1, -y+3, -z$ , <sup>e</sup>  $x, y-1, z$ .

O complexo **1** apresenta o íon Ag<sup>+</sup> numa geometria de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada distorcida, como mostra a Figura 4.3, formada pelo átomo de prata e cinco átomos de oxigênio provenientes dos grupamentos fenilseleninatos, sendo que existem quatro grupamentos ligados aos átomos de oxigênio, onde um grupamento se coordena a dois átomos de oxigênio. Os ângulos de ligação entre o centro metálico Ag<sup>+</sup> e os oxigênios coordenados (O-Ag-O) possuem a média de 93,39° para os átomos da base (O1, O2, O1<sup>a</sup> e O2<sup>2</sup>) e 149,65° para os átomos apicais (O1<sup>c</sup>), quando os ângulos esperados para a geometria pirâmidal de base quadrada são 90° e 180°.

Os comprimentos das ligações Ag-O no complexo **1** situam-se entre 2,388(9) a 2,548(7) Å, valores estes dentro do padrão quando comparados com a média das distâncias buscadas no estudo anterior pelo C.S.D.<sup>20</sup>, em compostos com centro metálico Ag<sup>+</sup> com um número de coordenação igual a cinco (2,480 Å). Os dados completos referentes aos comprimentos de ligações foram mostrados no Histograma na Figura 3.2 na página 21.

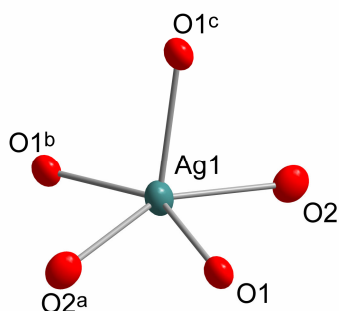


Figura 4.3. Geometria de coordenação para o íon metálico  $\text{Ag}^+$  no composto **1** [simetria <sup>a</sup>  $1+x, y, z$ ; <sup>b</sup>  $x, 1+y, z$ ; <sup>c</sup>  $1-x, 2-y, -z$ ]

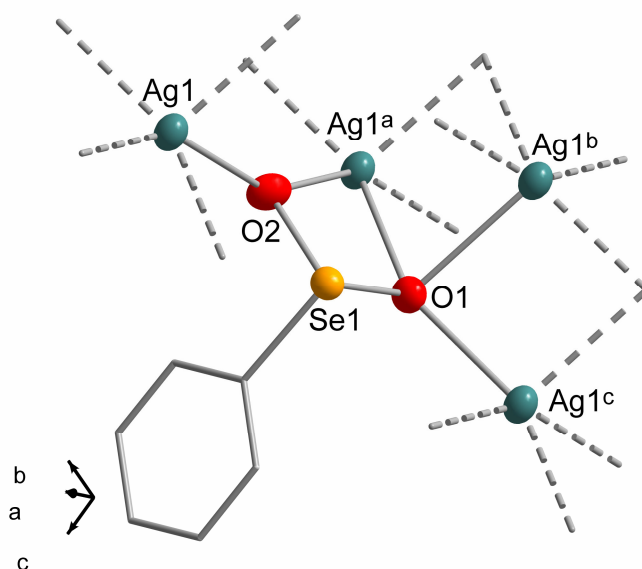


Figura 4.4. Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato aos centros metálicos para o composto **1**. [simetria: <sup>a</sup>  $1+x, y, z$ ; <sup>b</sup>  $-x, 2-y, -z$ ; <sup>c</sup>  $-1+x, -1+y, z$ ]

O ligante fenilseleninato no complexo **1** mostra uma localização da ligação dupla. A ligação  $\text{Se-O1}$ , de comprimento  $1,693(6)$  Å, demonstra uma equivalência com as ligações  $\text{Se=O}$  pesquisadas no banco de dados C.S.D.,<sup>20</sup> que apresenta ligações  $\text{Se-O}$  com média  $1,682(7)$  Å de 27 observações. A ligação  $\text{Se-O2}$ ,  $1,728(5)$  Å, tem comprimento similar à média de ligações  $\text{Se-O}$ ,  $1,755(12)$  Å de 27 observações no C.S.D.

Quando se analisa o modo de coordenação do ligante fenilseleninato ao centro metálico prata, constata-se que o ligante forma cinco ligações com quatro íons  $\text{Ag}^+$  (Figura 4.4.): duas com o O2 e três com o O1. Um átomo de prata ( $\text{Ag1}^a$ ) encontra-se

ligado simultaneamente aos dois átomos de oxigênio, O1 e O2. O átomo O2 da ligação Se1-O2 coordena-se a dois íons  $\text{Ag}^+$  formando uma ponte  $\text{Ag1-O2-Ag1}^a$ , que resulta na formação polimérica ao longo do eixo  $b$ . O átomo O1 da ligação Se1-O1 coordena-se a outros três íons  $\text{Ag}^+$  formando uma ponte tripla  $\text{Ag1}^b\text{-O1-Ag1}^c$  e  $\text{Ag1}^a\text{-O1-Ag1}^b$ . [simetria:  $^a 1+x, y, z$ ,  $^b -x, 2-y, -z$ ,  $^c -1+x, -1+y, z$ ]

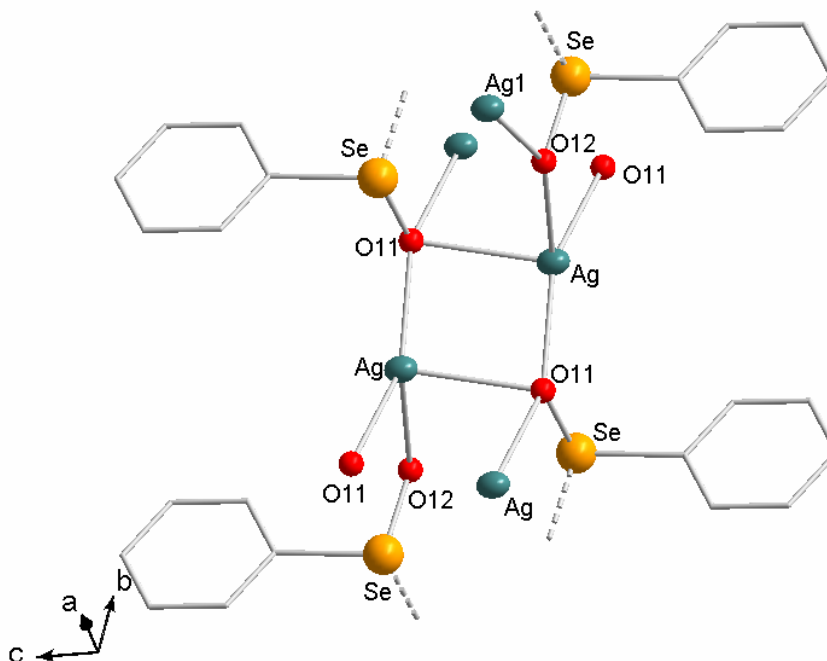


Figura 4.5. Projeção da estrutura do composto **1** na sua forma polimérica bidimensional.

O composto **1** no estado sólido apresenta-se sob a forma de camadas que formam um polímero de coordenação bidimensional paralelo ao plano cristalográfico  $bc$  (Figura 4.5). Sendo que dentro desta estrutura, no centro do quadrado formado por dois átomos de prata e dois átomos de oxigênio encontra-se um centro de inversão, que é o elemento de simetria que caracteriza o grupo espacial  $P(-1)$ . Outra característica deste composto refere-se ao valor da distância interplanar apresentados na Figura 4.6. A distância interplanar equivale à metade do eixo  $c$ , que é  $14,976(2)$  Å, portanto, possui o valor de  $7,4880(12)$  Å, resultado bastante próximo àquele encontrado pela análise de difração de raios-X em pó, que foi de  $7,4963$  Å; esta análise de raios-X em pó será discutida no capítulo 4. Os grupamentos fenílicos estão localizados entre as camadas adjacentes, apresentando interações do tipo van der Waals.

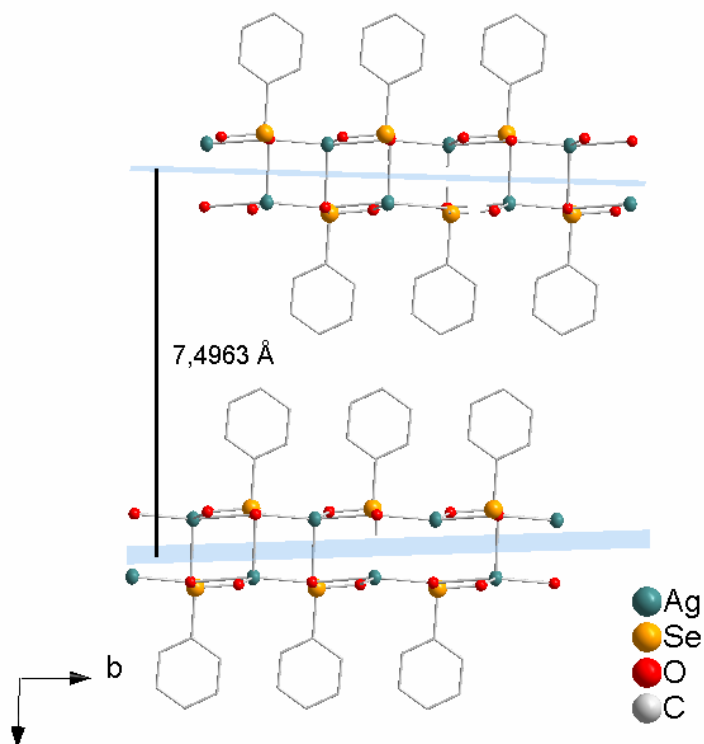


Figura 4.6. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto 1.

#### 4.1.2. Espectroscopia na região do i.v. para o composto 1.

A espectroscopia na região do infravermelho foi a primeira técnica empregada para a caracterização dos compostos em forma de pó para verificar se houve alguma alteração em comparação com o espectro do ácido selenínico. Os espectros foram registrados numa janela espectral na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A Tabela 4.2 apresenta as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura<sup>27</sup>, onde as letras m (média), f (forte), mf (muito forte) indicam as intensidades das bandas no infravermelho.

A) Região de absorção (700-900  $\text{cm}^{-1}$ ) Nesta região observam-se as bandas de deformação simétrico e assimétrico de ligação (Se-O).

B) Região de absorção ( $650-700\text{ cm}^{-1}$ ) Nesta região aparecem as bandas de deformação da ligação (Se-C).

C) Região de absorção ( $1500-1660\text{ cm}^{-1}$ ) Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento da ligação (C=C) do anel aromático.

D) Região de absorção ( $1300-1500\text{ cm}^{-1}$ ) Série das bandas originadas pelas vibrações de deformações angulares no plano dos hidrogênios das fenilas, ligação (C-H).

E) Região de absorção ( $1600-2000\text{ cm}^{-1}$ ) Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento da ligação (C-H) do anel aromático, são chamadas de overtones.

F) Região de absorção ( $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ ) Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento de ligação (C-C) do anel aromático.

A Tabela 4.2 apresenta as principais bandas de absorção no infravermelho para o composto **1** na forma de monocristal triturado.

Tabela 4.2. Atribuições do espectro de infravermelho do composto **1**.

$\delta$ Se-C	695,83 (mf)
$\delta$ Se-O	737,70 (m)
	793,13 (f)
	858,37 (m)
$\nu$ C=C	1652,99 (m)
$\delta$ C-H	1345,99 (f)
	1394,19 (f)
	1437,34 (f)
	1457,35 (mf)
$\nu$ overtones	1800-2000 (m)
$\nu$ C-C	1018,42 (m)
	1058,80 (m)
	1104,52 (m)
	1193,19 (m)

Intensidades: m (média), f (forte) e mf (muito forte).



As mudanças do espectro de infravermelho devem ser interpretadas de acordo com o modo de coordenação, segundo o critério do modo das ligações dos ligantes ambidentados de organoseleninatos, e assim pode ocorrer aumento ou diminuição do comprimento das ligações.

#### 4.1.3. Difração de raios-X em pó para os compostos.

A difração por raios-X em pó utiliza uma amostra triturada na qual se faz a varredura de todos os ângulos. Embora a orientação dos cristais seja absolutamente aleatória, sempre haverá uma fração de amostra com orientação adequada para cada plano. A difração em pó feita para o composto, tem como principal objetivo confirmar que este composto apresenta sua estrutura em camadas. Através dos dados obtidos pela difração de raios-X em pó, pode-se calcular a distância entre as camadas, uma vez que esta análise fornece o valor  $2\theta$ , o qual aplicado à lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ), a equação fundamental da cristalografia, permite chegar ao valor  $d$  (distância entre as camadas). A Tabela 4.3. resume os dados coletados na difração de raios-X de pó para o composto **1**, cujo espectro de difração encontra-se em anexo.

Tabela 4.3. Resumo dos dados coletados no espectro de difração de raios-X em pó para o composto **1**, considerando  $n\lambda=2d\sin\theta$  com  $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1,5405 \text{ \AA}$ .

Código	Composto	$2\theta$	$d(\text{\AA})$
<b>1</b>	Ag(O <sub>2</sub> SePh)	5,90°	7,4963

Através da análise dos espectros de difração de raios-X em pó, pode-se confirmar a distância entre as camadas formadas pelos íons metálicos centrais na estrutura dos complexos.

A análise de raios-X em pó do composto **1** nos permite observar a presença de um pico forte em baixo ângulo  $2\theta = 5,9^\circ$  (Espectro A.1 em anexo), logo, aplicando-se a lei de Bragg, tem-se um valor para a distância entre as camadas, perpendicular ao eixo  $c$ , igual a 7,4963 Å. Para o composto **1** a distância interplanar equivale à metade do

eixo *c*, que é de 7,48802(12) Å; assim, o valor encontrado nas duas análises foi muito próximo.

Não há fundamentação científica em realizar-se difratogramas para o pó do produto bruto e querer comparar com a análise de raios-X de monocristais. Se fossem utilizados monocristais triturados seria mais adequado do que o uso do pó bruto.

#### 4.2. Selenonatos Metálicos

As reações desenvolvidas para a obtenção do composto  $\text{Li}(\text{PhSeO}_3)$  **2** estão descritas na parte experimental, e envolvem o sal acetato de lítio com o ligante de fenilselenonato, obtido pela desprotonação do ácido fenilselenônico, de acordo com o esquema ilustrado na Figura 4.7. A cristalização do composto  $\text{Li}(\text{PhSeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  **3** a partir do composto **2** está descrita do mesmo modo. O composto na forma de pó  $\text{Li}(\text{PhSeO}_3)$  **2** foi sintetizado a partir da reação de acetato de lítio com ácido fenilselenônico, sob refluxo em metanol por duas horas. Cristais incolores em forma de lâmina adequados para a difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta da solução água/acetona 19,33 M em um dessecador, permitindo assim elucidar-se a estrutura do Fenilselenonatotrisaqualítio(I) **3** a qual será descrita a seguir.

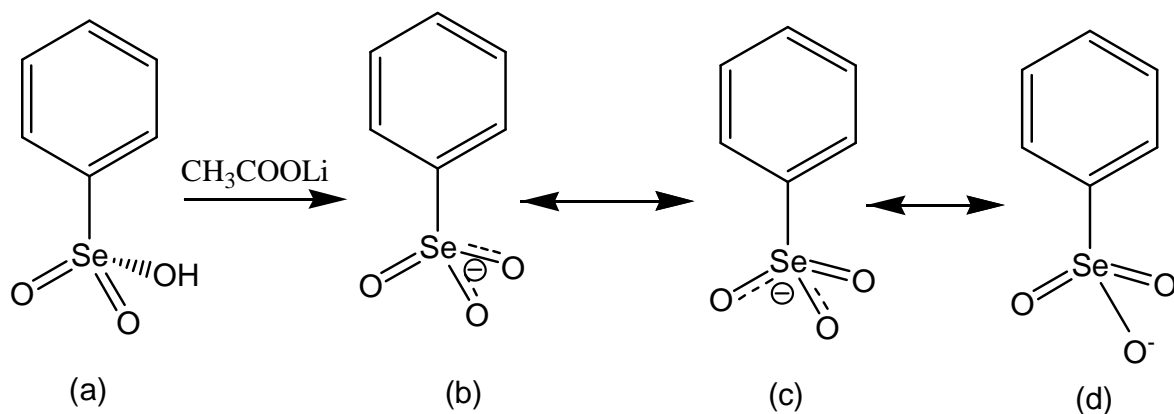


Figura 4.7. Desprotonação do ácido selenônico (a) gerando o ânion selenonato com carga deslocalizada (b) e (c) e carga localizada (d).

#### 4.2.1. Discussão Estrutural do composto fenilselenonatotrissqualítio(I) $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3] \mathbf{3}$

O composto fenilselenonatotrissqualítio(I) **3** foi obtido através da cristalização de  $\text{Li}(\text{PhSeO}_3)$  em uma solução de água/acetona 19,33 M. Os cristais do composto **3** possuem cela monoclinica caracterizada pelo grupo espacial  $P2_1/c$  (nº 14 – International Tables of Crystallography.)<sup>26</sup> que é centrossimétrico e apresenta grupo pontual  $2/m$  e inclui quatro unidades assimétricas na cela unitária. Os dados referentes à coleta da amostra estão dispostos na Tabela 5.4. no capítulo 5, página 50. A fórmula mínima do composto **3** consiste em um ânion do ligante fenilselenonato e o centro metálico lítio  $\text{Li}^+$  e três moléculas de água coordenadas ao centro metálico, a unidade assimétrica pode ser verificado na Figura 4.8.

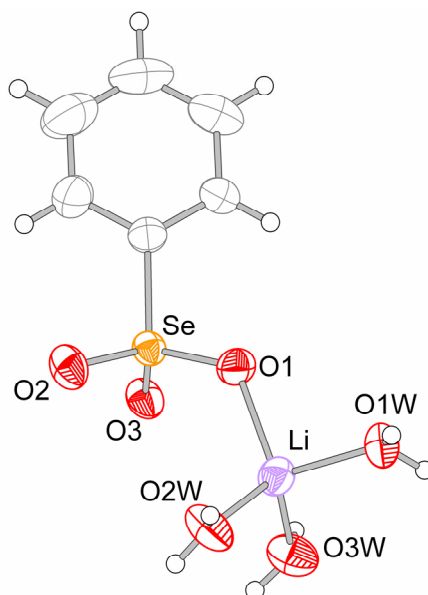


Figura 4.8. Projeção da unidade molecular mínima do composto **3**.

No composto **3**, o comprimento das ligações Se-O, entre 1,622(3) e 1,627(3) Å, são valores que podem ser considerados equivalentes com os valores encontrados na literatura, onde as duas ligações duplas estão em ressonância com a ligação simples, 1,624(10) Å, de 12 observações no C.S.D.<sup>20</sup> A Tabela 4.4. demonstra os principais comprimentos e ângulos de ligação do composto **3**.

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

Li-O1W	1,921(9)	O2W-Li-O1W	110,4(4)
Li-O2W	1,896(8)	O3W-Li-O1W	109,8(4)
Li-O3W	1,911(9)	O2W-Li-O3W	106,3(4)
Li-O1	1,988(8)	O2W-Li-O1	115,6(4)
Se-O1	1,626(3)	O3W-Li-O1	113,8(4)
Se-O2	1,622(3)	O1W-Li-O1	100,8(4)
Se-O3	1,627(3)	O2-Se-O1	112,75(16)
		O2-Se-O3	111,74(16)
		O1-Se-O3	110,58(16)
		Se-O1-Li	126,7(3)

Onde W simboliza os átomos de oxigênio provenientes das moléculas de água.

Este complexo apresenta o cátion  $\text{Li}^+$  com uma geometria de coordenação tetraédrica, como ilustra a Figura 4.9, formada pelo átomo de oxigênio O1, proveniente do grupamento aniônico selenonato e três átomos de oxigênio (O1W, O2W e O3W) provenientes de três moléculas de água. A análise dos ângulos de ligação para O2W-Li-O1W e O3W-Li-O1W são de  $110,4(4)^\circ$  e  $109,8(4)^\circ$  quando os ângulos ideais esperados para uma geometria de coordenação tetraédrica seriam de  $109,5^\circ$  demonstrando uma pequena distorção da geometria de coordenação.

No composto **3** os comprimentos das ligações Li-O situam-se na faixa entre 1,896(8) a 1,988(8) Å, dentro do padrão quando compara-se com a média das distâncias Li-O, buscadas no banco de dados C.S.D.<sup>20</sup>, em compostos com centro metálico  $\text{Li}^+$  com número de coordenação igual a quatro que é de 1,948 Å. Os dados completos foram registrados no Histograma da Figura 3.4, na página 23.

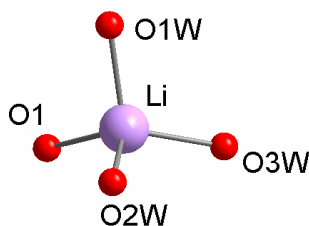


Figura 4.9. Geometria de coordenação do centro metálico de  $\text{Li}^+$  no composto **3**.

Quando se analisa o modo de coordenação do ligante fenilselenonato ao centro metálico, observa-se que o ligante forma apenas uma ligação com o centro metálico lítio, e cinco ligações com átomos de hidrogênio. O átomo O1 é o responsável pela coordenação com o íon  $\text{Li}^+$  e também por formar uma interação intermolecular com o átomo de hidrogênio H21 de uma molécula de água vizinha. Já os átomos O2 e O3 formam apenas interações com dois átomos de hidrogênio cada um, (H11 e H32) e (H12 e H22) respectivamente, que são atribuídos as moléculas de água vizinhas que estão coordenadas a um segundo centro metálico  $\text{Li}^+$ , como verifica-se na Figura 4.10. As distâncias das ligações e os ângulos de ligações de hidrogênio estão descritas na Tabela 4.5. abaixo.

Tabela 4.5. Distâncias de ligação [Å] e ângulos [°] das ligações de hidrogênio encontradas no complexo **3**.

D-H...O	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1W-H11...O2 <sup>a</sup>	0,83(3)	2,04(3)	2,852(5)	166(5)
O1W-H12...O3 <sup>b</sup>	0,86(3)	1,91(3)	2,767(5)	171(6)
O2W-H21...O1 <sup>a</sup>	0,80(2)	2,12(3)	2,856(6)	154(5)
O2W-H22...O3 <sup>c</sup>	0,83(2)	1,96(3)	2,781(6)	176(5)
O3W-H31...O1W <sup>d</sup>	0,85(3)	2,05(3)	2,883(5)	168(6)
O3W-H32...O2 <sup>c</sup>	0,83(3)	2,02(3)	2,836(5)	170(6)

[Simetria: <sup>a</sup>  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; <sup>b</sup>  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; <sup>c</sup>  $-x+1, -y, -z+1$ ; <sup>d</sup>  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ].

A formação polimérica acontece ao longo do eixo *b*, onde ocorre a formação de pontes de ligantes entre os centros metálicos, dando assim continuidade ao polímero, como ilustra a Figura 4.11. A operação de simetria que dá continuidade ao polímero de coordenação **3** é um plano de espelhamento-translação, onde o eixo *c* é perpendicular ao eixo *b*, que ocorre com deslizamento em meia unidade do eixo *c* com operador de simetria número #4 da International Tables of Crystallography ( $x, \frac{1}{4}, z$ ) e após espelhamento perpendicular ao eixo *b*.

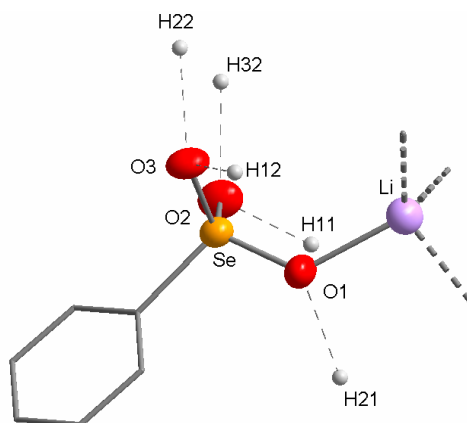


Figura 4.10. Projeção do modo de coordenação do ligante fenilselenonato ao centro metálico e aos átomos de hidrogênio, formando as ligações de hidrogênio, para o composto **3**.

Cada um dos seis átomos de hidrogênio das três moléculas de água formam ligações de hidrogênio, constituída de ligações com cinco átomos do ânion fenilselenonato e um átomo de oxigênio de uma molécula de água vizinha, como pode ser verificado na Figura 4.11. onde as ligações de hidrogênio são simbolizadas pelas linhas tracejadas e formam redes bidimensionais, a direção vertical é paralela ao eixo *c* e a direção horizontal é paralela ao eixo *b*.

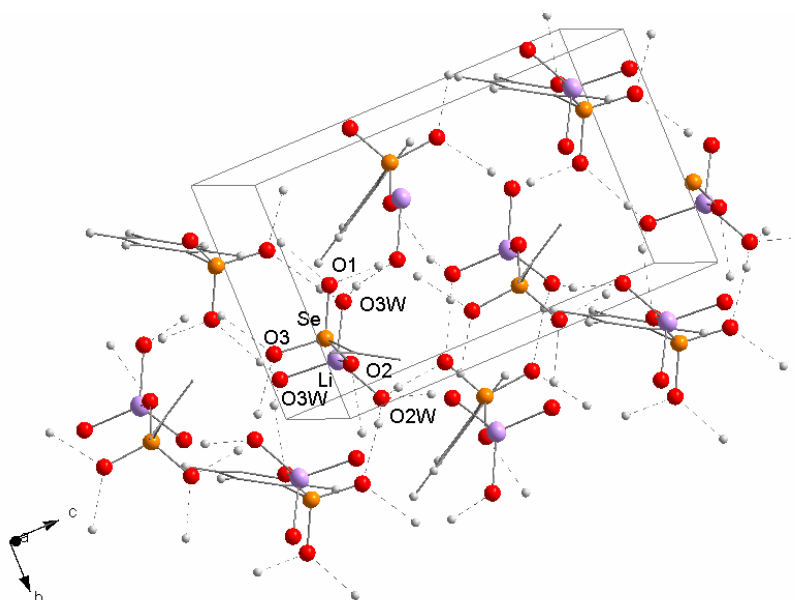


Figura 4.11. Visão do plano cristalográfico *bc* das ligações de hidrogênio (linhas tracejadas) na formação da rede bidimensional do composto **3**. Os grupamentos fenil estão representados pelas linhas e os átomos de Hidrogênio das fenilas estão omissos para melhor visualização.

O composto **3** apresenta no estado sólido uma rede dupla de ligação de hidrogênio que forma um complexo bidimensional em uma estrutura em camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*, pode-se comprovar a formação desta rede na Figura 4.12. (visão polimérica) abaixo. As moléculas do complexo **3** empacotam de um modo alternado acima e abaixo de um centro de inversão, onde os grupos selenonatos ( $\text{SeO}_3$ ) e os grupamentos  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$  estão adjacentes a dois planos paralelos.

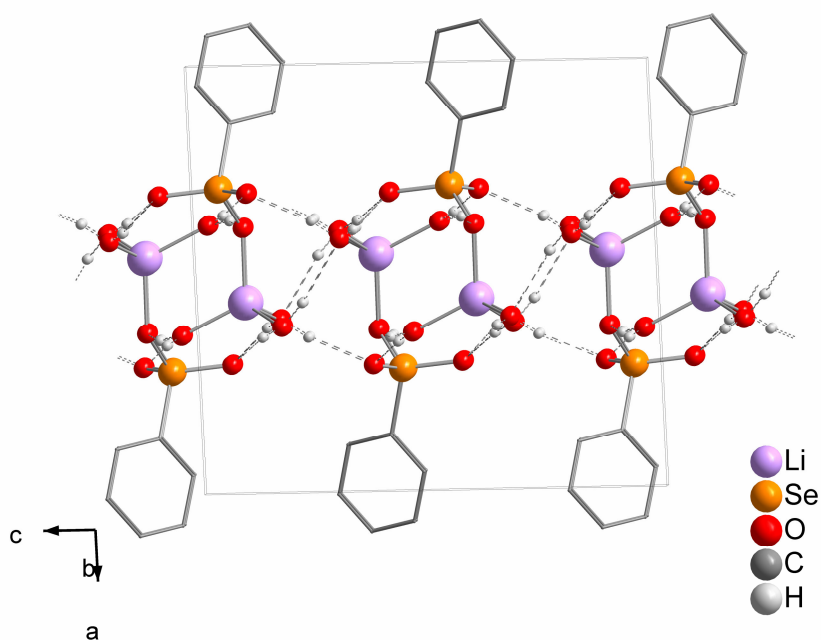


Figura 4.12. Projeção da estrutura do composto **3** na sua forma polimérica bidimensional no eixo cristalográfico *bc*.

Nota-se que este complexo apresenta o valor de distância interplanar de  $11,336(12) \text{ \AA}$  que é praticamente o mesmo valor do eixo cristalográfico *a*, que é o eixo onde ocorre a formação das camadas adjacentes, como mostra a Figura 4.13.

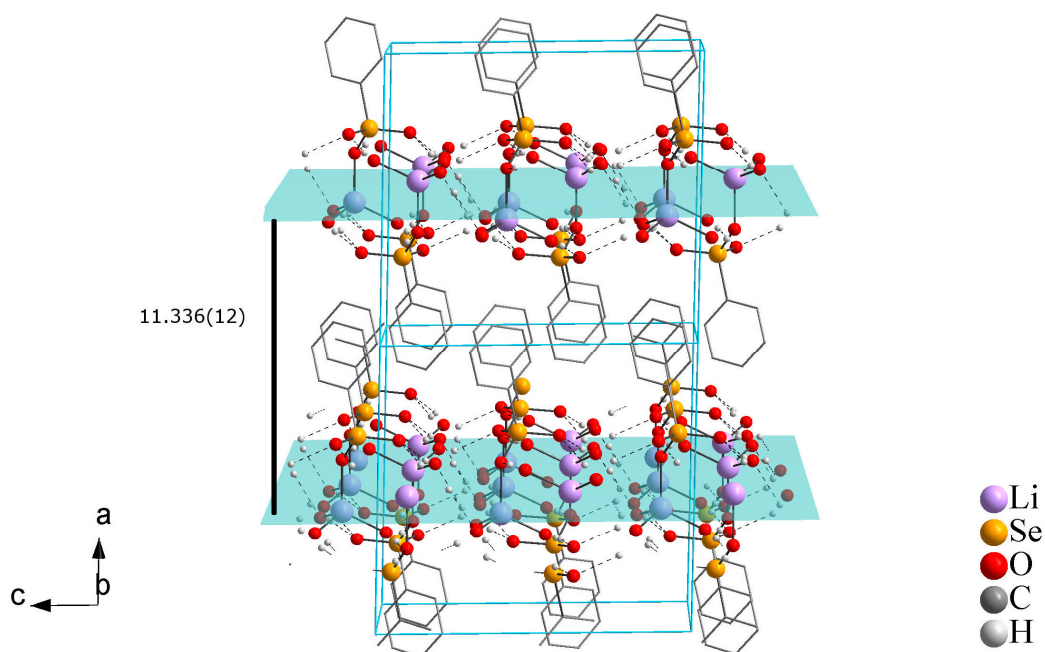


Figura 4.13. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o composto **3**.

#### 4.2.2. Espectroscopia na região do i.v. para o composto **3**.

A espectroscopia na região do infravermelho foi à técnica complementar empregada para a caracterização do composto em sua forma cristalina. Os espectros foram registrados numa janela espectral na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção com as respectivas correlações existentes segundo a literatura.<sup>27</sup> Nas intensidades foram adotadas as letras (f) para forte, (m) para média e (mf) para muito forte.

A) Região de absorção (700-900  $\text{cm}^{-1}$ ) Nesta região observam-se as bandas de deformação simétrico e assimétrico de ligação (Se-O).

B) Região de absorção (650-700  $\text{cm}^{-1}$ ) Nesta região aparecem as bandas de deformação da ligação (Se-C).

C) Região de absorção (1500-1660  $\text{cm}^{-1}$ ) Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento da ligação (C=C) do anel aromático.



D) Região de absorção (1300-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) Série das bandas originadas pelas vibrações de deformações angulares no plano dos hidrogênios das fenilas, ligação (C-H).

E) Região de absorção (1600-2000  $\text{cm}^{-1}$ ) Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento da ligação (C-H) do anel aromático, são chamadas de overtones.

F) Região de absorção (1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) Série de bandas originadas pelas vibrações de estiramento de ligação (C-C) do anel aromático.

A Tabela 4.6. apresenta as principais bandas de absorção no infravermelho para o composto **3**.

Tabela 4.6. Atribuições do espectro de infravermelho do composto **3**.

Atribuição	Frequência $\text{cm}^{-1}$
$\delta$ Se-O	753,91 (m)
	862,79 (f)
	896,82 (mf)
$\delta$ Se-C	622,42 (m)
$\nu$ C=C	1585,40 (m)
	1665,02 (m)
$\delta$ C-H	1446,28 (m)
$\nu$ overtones	1800-2000 (m)
$\nu$ C-C	1096,89 (m)
	1261,77 (m)

Nas intensidades foram adotadas as letras (F) para forte, (M) para média e (mF) para muito forte.

## 5. Parte Experimental

### 5.1 Materiais e Métodos

#### 5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram realizados em pastilha sólida de KBr, utilizando-se 2-3 mg de amostra por 100 mg de KBr. O aparelho utilizado foi o espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 370 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>27</sup> na Universidade Federal de Santa Maria, com resolução de 0,02  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.1.2 Difração de Raios-X em monocristal

Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos compostos foram obtidos de um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Bruker Kappa APEX-II CCD 3 Kw *Sealed Tube System*, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) da UFSM.<sup>28</sup> Solução e refinamento das estruturas foram feitos usando o pacote de programas SHELX97.<sup>29</sup>

#### 5.1.3 Difração de Raios-X de pó

Os dados referentes à difração de pó foram coletados em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XD-7A, com tubo de cobre, com comprimento de onda de 1,54056  $\text{Å}$  no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo, Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria.

#### 5.1.4 Análise elementar

As análises elementares dos complexos foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) – USP – São Carlos.

#### 5.1.5 Ponto de Fusão

Os valores de ponto de fusão (p.f.) foram determinados em um aparelho digital Micro Química APEF – 301, e não são corrigidos.

### 5.1.6 Solventes e Reagentes

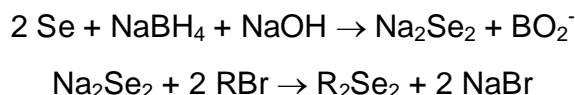
Os solventes foram purificados e secos antes de serem utilizados, conforme técnicas padrão usuais existentes na literatura.<sup>33</sup> Os reagentes comerciais foram convenientemente purificados.

## 5.2 Procedimentos Experimentais

Todas as técnicas preparativas foram realizadas sob atmosfera inerte, com argônio como gás de proteção. Os solventes foram submetidos a secagem com sódio metálico, benzofenona e cloreto de cálcio e destilados antes do uso.

### 5.2.1 Obtenção dos Disselenetos Alquílicos

A síntese dos disselenetos alquílicos, onde R igual a etil, iso-propil e butil, foi realizada pelo método de Yang<sup>30</sup>, através da formação do precursor disseleneto de sódio e após reação com o haleto orgânico correspondente.



Uma solução contendo 2,00 g de NaOH (50 mmol), 0,03g de cloreto de tetraetilamônio e 25 mL de água destilada foi agitada durante 10 minutos e então adicionou-a a um balão com três bocas e de capacidade de 250 mL, contendo 3,95 g (50 mmol) de selênio ativado (estufa a 50°C por 24 horas). Preparou-se uma solução de 0,20 g de NaOH (5,00 mmol), 0,250 g de NaBH<sub>4</sub> (6,50 mmol) em 10 mL de água, a qual foi agitada por 10 minutos, e então foi adicionada gota a gota ao balão de 3 bocas. Esta mistura reacional foi deixada sob agitação por duas horas à temperatura ambiente e adicionou-se a seguir o haleto orgânico, gota a gota, nas seguintes quantidades: EtBr 3,70 mL, iPrBr 4,70 mL e BuBr 5,70 mL. A mistura foi agitada por 24 horas e extraída com éter etílico (4 vezes de 60 mL), seca em MgSO<sub>4</sub>, filtrada e extraiu-se o solvente em um rotaevaporador.

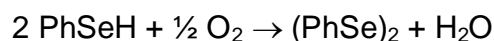
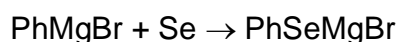
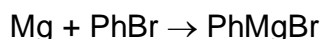
Após a obtenção dos disselenetos alquílicos, destilou-se os mesmos a pressão reduzida (30 mmHg), e seus pontos de ebulição estão descritos a seguir. Os rendimentos das reações descritas acima se aproximam a 90%, aproximadamente. A Tabela 5.1 compara os rendimentos das reações de síntese dos disselenetos alquílicos antes e após a destilação para a purificação dos mesmos, e seus pontos de ebulição.

Tabela 5.1. Rendimentos das reações de síntese de disselenetos antes e depois da destilação a pressão reduzida e os pontos de ebulição correspondentes.

Disseleneto correspondente	Rendimento antes da destilação	Ponto de Ebulição/ Pressão (°C)/ (30 mmHg)	Rendimento após a destilação
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Se})_2$	85%	95	74%
$((\text{CH}_3)_2\text{CHSe})_2$	86%	110	80%
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Se})_2$	83%	175	72%

### 5.2.2 Obtenção de Disseleneto arílico

O disseleneto arílico que foi sintetizado foi o difenil disseleneto. O mesmo foi obtido através da reação de Grignard<sup>31</sup> descrita abaixo:



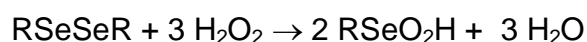
A um balão contendo 2,37g (0,098 mol) de magnésio ativado em éter etílico anidro adicionou-se, vagorosamente, 15,34 g (10,30 mL; 0,098 mol) de bromobenzeno previamente destilado, sob atmosfera de argônio. Adicionou-se alguns cristais de iodo elementar e deixou-se sob aquecimento até o início da reação. Após o consumo do magnésio, adicionou-se 7,74 g (0,098 mol) de selênio elementar em porções. Após a

adição total do selênio, agitou-se a mistura por mais 2 h. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação por 24 horas em atmosfera normal para oxidação. Em seguida, adicionou-se solução saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para neutralização. Extraíu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente através de rotaevaporação. Recristalizou-se o produto em etanol absoluto. Os cristais amarelos de disseleneto de difenila obtidos foram secos sob vácuo.

Rendimento: 87% (26,61 g; 85,26 mmol)

### 5.2.3 Obtenção dos Ácidos Selenínicos

Após a síntese dos disselenetos, os mesmos são oxidados através da técnica de McCulloch, com peróxido de hidrogênio concentrado ( $\text{H}_2\text{O}_2$  28%)<sup>32</sup> a 5°C no máximo.



Os disselenetos sólidos (10g) foram primeiramente dissolvidos em 10 mL de 1,4-dioxano e aquecidos até 60°C para que todo produto sólido seja solubilizado. Após, resfriou-se a mistura em banho de gelo até 0°C e iniciou-se a oxidação gota a gota com peróxido de hidrogênio, controlando-se sempre a temperatura, para que esta não aumente mais que 10°C. Deixou-se a mistura sob agitação durante trinta minutos e então filtrou-se a vácuo e ocorrendo a formação de um pó branco que foi lavado com éter etílico e seco a vácuo. As análises físicas realizadas foram ponto de fusão e espectroscopia na região do infravermelho.

Os disselenetos líquidos precisam primeiramente ser destilados a baixa pressão, após solubilizou-se 10 g de disseleneto em 15 mL de éter etílico destilado, a temperatura baixa foram oxidados da mesma forma que os disselenetos sólidos, usando peróxido de hidrogênio na proporção 1:3 de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após extraíu-se o produto com acetato de etila (3 x de 20 mL), secou-se o produto com sulfato de magnésio anidro ( $\text{MgSO}_4$ ), eliminou-se o solvente no rotaevaporador e deixou-se o mesmo em um dessecador sob argônio em uma geladeira. Formam primeiramente compostos líquidos

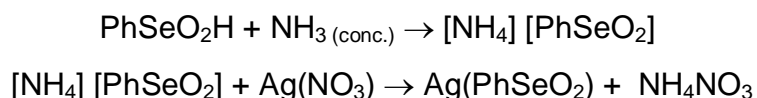
e incolores, que ao perderem solvente formam cristais brancos instáveis e higroscópicos.

#### 5.2.4 Obtenção de Compostos de Seleninatos de Prata.

Após a obtenção dos ácidos selenínicos (benzeno, etil, iso-propil e butil), os mesmos foram colocados para reagir com nitrato de prata, de acordo com o seguinte procedimento: Os ácidos selenínicos foram solubilizados em algumas gotas de hidróxido de amônio, formando o sal de amônio, após são deixados sobre agitação e aquecimento a temperatura não muito elevada para a evaporação total de amônia, durante trinta minutos. Solubilizou-se a quantidade equivalente de nitrato de prata numa quantidade mínima de água. Sobre a solução de nitrato de prata adicionou-se gota a gota a solução do sal de amônio e deixou-se sob agitação durante trinta minutos. Filtrou-se a vácuo e lavou-se o produto com álcool etílico ou éter etílico. Deixou-se no dessecador para secar. Após o produto estar seco, testou-se a solubilidade do mesmo em diferentes pares de solventes para a cristalização.

Para os radicais R estudados, apenas o composto fenilseleninato de prata possuiu boa solubilidade em diferentes solventes e, portanto formou cristais aptos para serem analisados através da difração de raios-X de monocristal. Os derivados alquílicos foram solubilizados apenas em soluções contendo amônia, mas com a evaporação do solvente não houve formação de cristais bons.

##### 5.2.4.1 Obtenção do Composto Fenilseleninato de prata (1).



Na síntese do composto fenilseleninato de prata, foi utilizada a seguinte metodologia: em um balão de 25 mL com uma boca, foi adicionado 0,070g (0,376 mmol) de ácido fenilselenínico que foi dissolvido em algumas gotas de amônia

concentrada ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). A mistura da reação foi deixada sob aquecimento e agitação mecânica durante 20 minutos, para o total desprendimento da amônia.

Após dissolve-se 0,064g (0,376 mmol) de nitrato de prata em uma pequena quantidade de água destilada. Acrescenta-se o sal de amônio gota a gota sobre a solução do metal, ocorrendo a precipitação instantânea. A mistura é agitada magneticamente durante duas horas e após filtra-se a vácuo. Lava-se o precipitado com água e acetona, resultando em um pó branco. Foram feitas análises de espectroscopia de i.v., ponto de fusão, análise elementar e difração de raios-X de pó para o composto. Não houve alteração visual com aquecimento até 300°C para o composto.

A cristalização deste composto foi testada em várias soluções como água, água/metanol, água/py, água/thf, água/dmf, água/dmso,  $\text{NH}_3$  (28%), py/ $\text{NH}_3$  (28%), acetona/hexano, MeOH, MeOH/py entre outros pares de solvente, mas o composto não apresentou uma perfeita solubilidade nas soluções para a formação de monocristais nestas combinações de solvente.

A cristalização do composto **1** foi feita através da evaporação lenta de uma solução água/ $\text{NH}_3$  1,588 M, resultando em cristais incolores, na forma de lâminas, que foram submetidos à análise por difração de raios-X. Foi realizada também análise elementar C/H para o composto **1** e o resultado teórico e experimental está disposto na Tabela 5.2.

Rendimento da reação: 85,11%

Teórico: 0,1095g

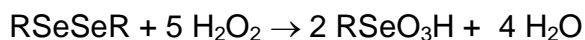
Experimental: 0,0932g

Tabela 5.2. Dados de análise elementar dos compostos sintetizados.

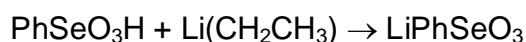
Código	Fórmula	Análise Elementar			
		Teórico		Experimental	
		%C	%H	%C	%H
1	$\text{Ag}(\text{O}_2\text{SePh})$	24,35	1,70	23,76	1,60

### 5.2.5 Obtenção dos Ácidos Selenônicos

Os ácidos selenônicos foram obtidos através da mesma técnica de obtenção dos ácidos selenínicos, pela oxidação com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 28%) a baixa temperatura.<sup>32,9</sup>



#### 5.2.5.1. Obtenção dos Compostos Fenilselenonato de lítio (2) e fenilselenonatotrissqualítio(I) (3)



A síntese do fenilselenonato de lítio foi realizada do seguinte modo: em um balão de 50 mL com duas bocas solubilizou-se 0,051 g (0,25 mmol) de ácido fenilselenônico em metanol destilado. Após, em outro balão solubilizou-se 0,017 g (0,25 mmol) de acetato de lítio em metanol destilado. Então adicionou-se o conteúdo do segundo balão sobre o primeiro, deixa-se sob refluxo durante duas horas, então ocorre a formação de um precipitado branco de fenilselenonato de lítio. O precipitado foi filtrado a vácuo e o produto é lavado com álcool etílico e deixado em um dessecador.

Foram feitas análises de espectroscopia de i.v. e ponto de fusão para o composto. Havendo fusão do composto **3** na faixa entre 227-229 °C, valores estes não corrigidos.

A cristalização deste composto foi testada em várias soluções como água, água/metanol, água/py, água/thf, água/dmf, água/dmso, acetona/hexano, MeOH, MeOH/py entre outros pares de solvente, mas o composto não apresentou uma perfeita solubilidade nas soluções para a formação de monocristais nestas combinações de solvente.

A cristalização do composto **3** foi feita através da evaporação lenta de uma solução água/acetona, resultando em cristais incolores, na forma de lâminas, que foram submetidos à análise por difração de raios-X.

Rendimento da reação: 75,6%

Peso: 0,0389 g



### 5.3. Determinação das estruturas cristalinas dos compostos 1 e 3.

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 do programa SHELX-97. Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.<sup>33</sup>

As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier. As projeções gráficas foram executadas utilizando-se o programa Ortep3 for Windows<sup>34</sup> e Diamond.<sup>35</sup> A Tabela 5.3 e a Tabela 5.4. reúnem dados complementares referentes à coleta de dados e do refinamento das estruturas cristalina do composto **1** e do composto **3**. O composto **1** apresentou geminação meroédrica, onde a lei de geminação é caracterizado pela matriz:  $(1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ -1\ 0\ -1)$ , representando uma rotação de ordem dois ao redor o eixo cristalográfico *x*.

Tabela 5.3. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto **1**.

<b>1</b>	
Fórmula empírica	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Ag O <sub>2</sub> Se
Peso Molecular	295,93
Temperatura	292(2) K
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> (-1)
Parâmetros de cela (Å) (°)	<i>a</i> = 4,7417(7)
	<i>b</i> = 4,7867(6)
	<i>c</i> = 14,976(2)
	$\alpha$ = 91,753(11)
	$\beta$ = 99,104(9)
	$\gamma$ = 90,122(8)
Volume da cela elementar (Å <sup>3</sup> )	335,48(8)
<i>Z</i>	2
Cor e forma do cristal	Lâmina incolor
Tamanho do Cristal	0,15 x 0,15 x 0,03 mm
Densidade calculada	2,93 mg/m <sup>3</sup>
<i>F</i> (000)	276
Coefficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	8,351
<i>T</i> min. e máx.	0,63 e 0,93
Região de Varredura $\theta$ (°)	4,14 à 33,19
Índices de Varredura	$-6 \leq h \leq 7; -7 \leq k \leq 7; -23 \leq l \leq 21$
Parâmetros refinados	111
Reflexões coletadas	8025
Reflexões Independentes	2494 / $R_{int} = 0.0383$
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0528
$R_1$ e $wR_2$ (todos os dados)	0,0528, 0,1404
<i>S</i>	1,07
$\rho$ máx. e min.	2,26 e - 2,38 Å <sup>3</sup>
Completeza de região de varredura	96,5%

Tabela 5.4. Dados da coleta de intensidades e do refinamento da estrutura cristalina/molecular do composto **3**.

<b>3</b>	
Fórmula empírica	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> Li O <sub>6</sub> Se
Peso Molecular	265,05
Temperatura	292(6) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Parâmetros de cela (Å) (°)	<i>a</i> = 11,3410(11)
	<i>b</i> = 7,6180(8)
	<i>c</i> = 12,3021(13)
	<i>β</i> = 91,720(6)
Volume da cela elementar (Å <sup>3</sup> )	1062,37(19)
<i>Z</i>	4
Cor e Forma do cristal	Lâmina incolor
Tamanho do Cristal	0,10 x 0,10 x 0,02 mm <sup>3</sup>
Densidade calculada	1,657 mg/m <sup>3</sup>
Coeficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	3,533
<i>T</i> min. e máx.	0,63 e 0,93
<i>F</i> (000)	528
Região de Varredura <i>θ</i> (°)	3,13 à 26,4
Índices de Varredura	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14; -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9; -15 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Parâmetros refinados	151
Reflexões coletadas	8507
Reflexões Independentes	2147 / <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0818
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0,052
<i>R</i> <sub>1</sub> e <i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0423, 0,0707
<i>S</i>	0,99
<i>ρ</i> máx. e min.	0,66 e -0,58 Å <sup>3</sup>
Completeza de região de varredura	98,2 %

## 6. Conclusões

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

- I. o composto **1** possui estrutura em camadas formando polímeros de coordenação bidimensionais, onde os grupamentos seleninatos formam pontes entre os átomos de prata;
- II. o composto **3** sintetizado apresenta-se na forma de uma rede unida por ligações de hidrogênio no estado sólido, formando um complexo em camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*;
- III. de acordo com os modos de coordenação do ligante ao centro metálico, o composto **1** coordena-se de modo bidentado e o composto **3** de modo monodentado;
- IV. os compostos obtidos poderão servir como modelos estruturais para estudos sobre a classe dos seleninatos e dos selenonatos metálicos, uma classe bastante escassa na literatura atualmente.

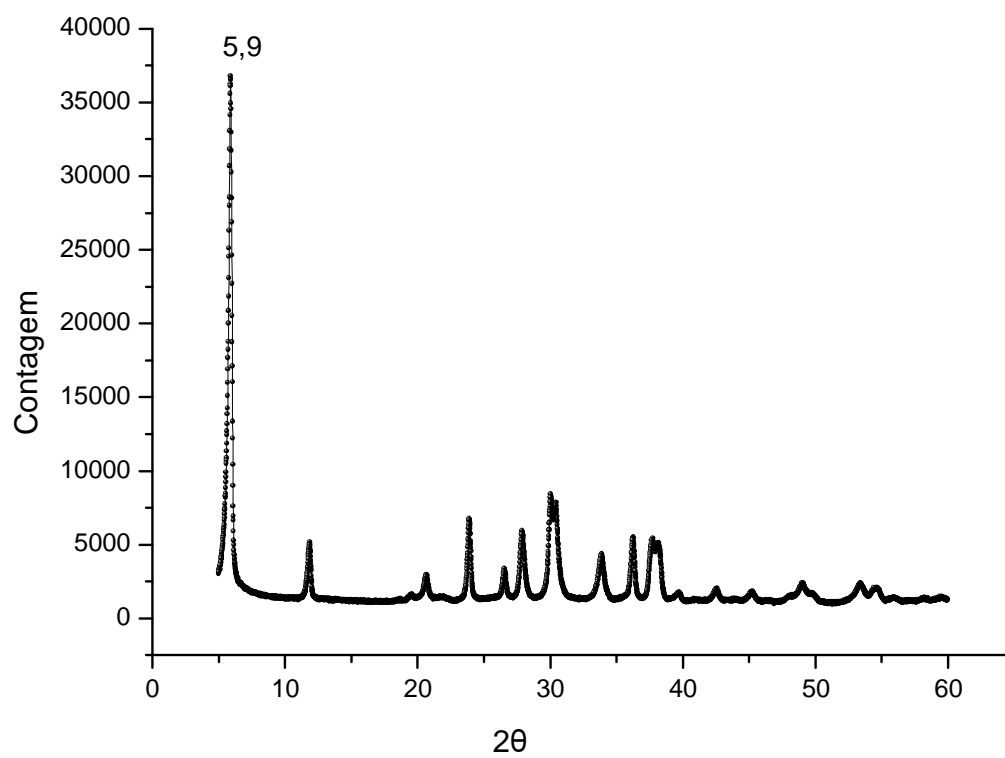
## 7. Referências Bibliográficas

1. Mugesh, G., Singh H. B.; *Chem. Soc. Rev.*, **29**(2000), 347–357.
2. Lehn, J. M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, Alemanha, 1995.
3. Cotê, A. P., Shimizu, G. K. H., *Coord. Chem. Rev.*, **245**(2003), 49-64.
4. James, S. L., *Chem. Soc. Rev.*, **32**(2003), 276-288.
5. Hoffart, D. J., Dalrymple, S. A., Shimizu, G. K. H., *Inorg. Chem.*, **44**(2005), 8868-8875.
6. Poojary, D. M., Clearfield, A., *J. Organomet. Chem.*, **512**(1996), 237-242.
7. Thompson, M. E., *Chem. Mater.*, **6**(1994), 1168-1175.
8. Katz, H. E., *Chem. Mater.*, **6**(1994), 2227-2232.
9. Patai, S., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, **1**, An Interscience Publication, Jerusalem, 1986.
10. Chacok, N. E., Wernsdorfer, W., Abboud, K., Christou, G.; *Inorg. Chem.*, **43** (2004), 5919-5930.
11. Tonetto, T. C., Comunicação Pessoal, 2006.
12. Fu, R., Xia, S., Xiang, S., Hu. S. Wu, X.; *J. Solid State Chem.*, **177**(2004), 4626-4631.
13. Shimizu, G. K. H., Enright, G. D., Rateliffe, C. I., Preston, K. F., Reid, J. L., Ripmeester, J. A.; *Chem. Comm.*, (1999), 1485-1486.
14. Shimizu, G. K. H., Enright, G. D., Rateliffe, C. I., Rego, G. S., Reid, J. L., Ripmeester, J. A.; *Chem. Mater.*, **10**(1998), 3282-3283.
15. Smith, G., Lynch, D. E., Kennard, C. H. L., *Inorg. Chem.*, **35**(1996), 2711-2712.
16. Weng Ng, S., Gao S., Zhu, Z., Huo L. H., *Acta Cryst.*, **E61**(2005), m279-m281.
17. Luck, R. L., Kongprakaiwoot, N., Urnezis, E., *Acta Cryst.* **E58**(2002), 735-736.
18. Vidyasagar, K., Prabhakara, R. R.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2005), 4936-4943.
19. Kennedy, A., R., Kirkhouse, J. B. A., McCarney, K., Puissegur, O., Smith, W. E., Staunton, E., Teat, S. J., Cherryman. J.C., James, R.; *Chem. Eur. J.*, **10**(2004), 4606-4615.
20. Programa ConQuest 1.6, CSD. (Versão 5.26); 2002.

21. Shriver, D. F., Atkins, P. W., *Química Inorgânica*, Bookman, Porto Alegre, 2003.
22. Batsanov, S. S.; *Inorg. Mater.*, **37**(2001), 871-885.
23. Suresh, C. H., Koga, N.; *J. Phys. Chem. A.*, **105**(2001), 5940-5944.
24. Weast, R. C., Astle, M. J.; Beyer, W. H.; "Handbook of Chemistry and Physics", Ed. 64<sup>o</sup>, CRC Press, Florida, 1983.
25. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca. NY. 1960.
26. Hahn, T.; *International Tables for Crystallography*, Vol A (1987), Space- Group Symetry, 2<sup>nd</sup> Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
27. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V.1 e V.1, 5<sup>th</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 1997.
28. Bruker (2004) APEX2 (Versão 1.0.22), COSMO (Versão 1.48), SAINT (Versão 7.06A) and SADABS (Versão 2.10). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
29. Sheldrick, G.M.; SHELX-(Programs for Solution and Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
30. Yang, X., Wang, Q., Tao, Y., Xu, H., *J. Chem. Research*, (2002), 160-161.
31. McCulloch, J.D., Campbell, T.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**(1945), 1966-1968.
32. J. D. McCulloch, E.S. Gould, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(1944), 674-676.
33. Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>a</sup> Ed. Pergamon Press, New York, 1988.
34. Farrugia, L. J.; ORTEP 3- Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **30**(1997), 565.
35. Diamond-Visual Crystal Structure Information System, V2., *Crystal Impact*, Germany, 2000.

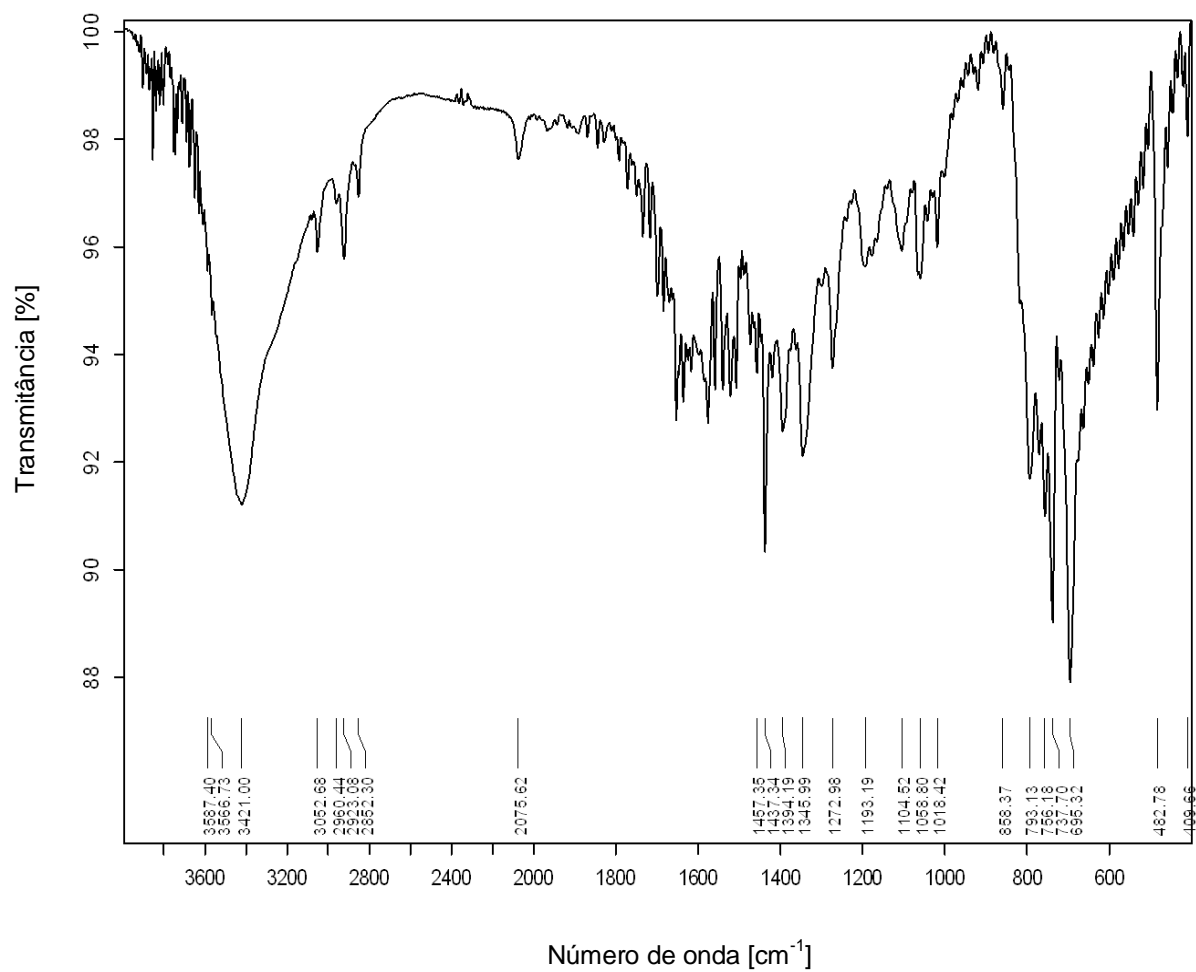
## Anexos

### A. Espectro de difração de raios-X de pó do composto 1 – PhSeO<sub>2</sub>Ag

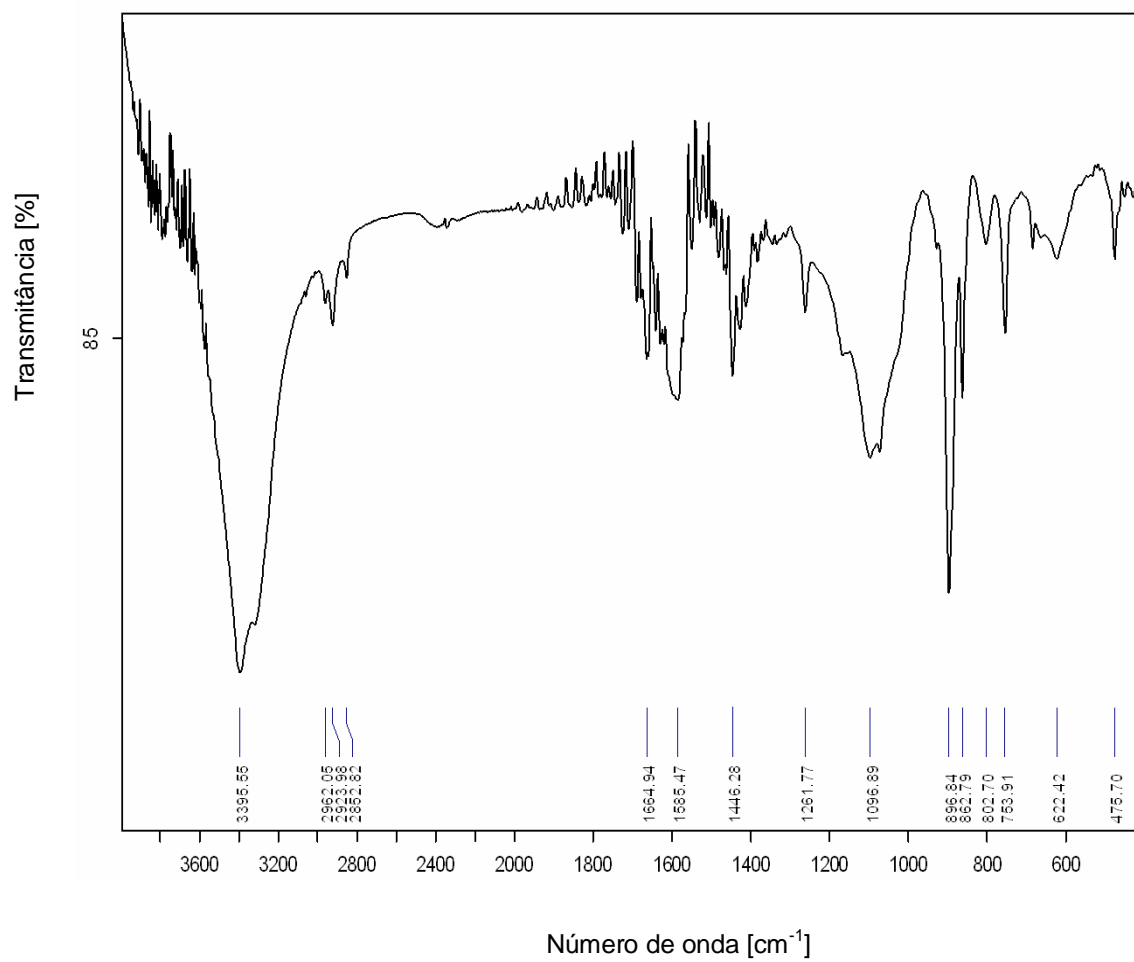


## B. Espectros de Infravermelho

### B.1 I.V. do composto PhSeO<sub>2</sub>Ag 1





**B.2 I.V. do composto  $\text{PhSeO}_3\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3$** 

### C. Tabela de Parâmetros de Refinamento do composto PhSeO<sub>2</sub>Ag 1

**Tabela C.1** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **1** ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre os parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	5335(2)	12571(1)	774(1)	33(1)
Se(3)	299(2)	7809(2)	1063(1)	27(1)
O(1)	6703(12)	7429(14)	905(5)	31(1)
O(2)	578(19)	11385(10)	967(4)	37(1)
C(1)	1150(40)	7670(20)	2394(5)	28(1)
C(2)	1210(40)	10089(18)	2937(7)	42(4)
C(3)	1740(40)	9920(20)	3873(7)	50(5)
C(4)	2200(40)	7330(30)	4267(5)	51(2)
C(5)	2140(40)	4920(20)	3725(8)	46(5)
C(6)	1620(40)	5089(19)	2788(7)	49(5)
C(1B)	1020(30)	7600(30)	2344(5)	28(1)
C(2B)	3800(30)	7220(40)	2777(10)	46(6)
C(3B)	4370(30)	7080(40)	3714(10)	49(6)
C(4B)	2160(40)	7320(30)	4218(6)	51(2)
C(5B)	-620(30)	7690(40)	3786(9)	54(6)
C(6B)	-1190(20)	7830(40)	2849(9)	35(4)

**Tabela C.2.** Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto **1**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem a expressão:  $-2 \pi^2 \cdot [h^2 (a^*)^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) (b^*) U_{12}]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ag(1)	28(1)	28(1)	41(1)	2(1)	2(1)	-4(1)
Se(3)	22(1)	30(1)	28(1)	2(1)	4(1)	0(1)
O(1)	21(2)	35(3)	37(3)	4(2)	1(2)	0(2)
O(2)	39(3)	26(2)	47(3)	6(2)	11(4)	8(3)
C(1)	25(3)	25(3)	33(3)	0(2)	-1(4)	3(4)
C(2)	63(13)	42(8)	24(7)	6(6)	17(10)	17(11)
C(3)	49(11)	60(11)	34(8)	-20(8)	-6(9)	16(13)
C(4)	48(5)	75(6)	31(4)	-8(4)	8(6)	13(8)
C(5)	54(13)	42(9)	38(9)	5(6)	-4(10)	3(11)
C(6)	57(12)	34(7)	49(10)	13(7)	-18(11)	10(11)
C(1B)	25(3)	25(3)	33(3)	0(2)	-1(4)	3(4)
C(2B)	27(9)	64(16)	48(13)	9(10)	3(8)	-13(9)
C(3B)	30(9)	71(16)	44(13)	8(10)	-4(8)	0(9)
C(4B)	48(5)	75(6)	31(4)	-8(4)	8(6)	13(8)
C(5B)	64(15)	70(16)	34(12)	6(11)	24(11)	3(13)
C(6B)	34(9)	43(10)	25(9)	-4(7)	1(7)	-2(7)

### E. Tabela de Parâmetros de Refinamento do composto $\text{PhSeO}_3\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$ **3**

**Tabela E.1** Coordenadas atômicas ( $\times 10^4$ ) e parâmetros de deslocamentos térmicos isotrópicos equivalentes dos átomos não hidrogenóides do composto **3** ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). Desvio padrão entre os parênteses.

	x	y	z	U(eq)
Li	5530(6)	3182(11)	3926(6)	40(2)
Se	2861(1)	1962(1)	4395(1)	31(1)
O(1)	3781(2)	3372(4)	3904(3)	42(1)
O(2)	3005(3)	1757(4)	5705(2)	46(1)
O(3)	2967(3)	80(4)	3780(2)	41(1)
C(1)	1319(4)	2793(6)	4075(4)	36(1)
C(2)	441(4)	2342(7)	4751(5)	56(2)
C(3)	-711(5)	2798(9)	4486(7)	80(2)
C(4)	-935(6)	3726(10)	3559(7)	86(2)
C(6)	1090(4)	3710(7)	3137(4)	53(2)
C(5)	-60(5)	4186(9)	2883(6)	79(2)
O(1W)	5942(3)	5317(5)	3197(3)	41(1)
O(2W)	6276(4)	3100(6)	5327(3)	56(1)
O(3W)	6102(3)	1207(5)	3144(3)	53(1)

**Tabela E.2.** Parâmetros de deslocamento térmicos anisotrópicos ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dos átomos não hidrogenóides para o composto **3**. Os parâmetros  $U_{ij}$  correspondem a expressão:  $-2 \pi^2 \cdot [ h^2 ( a^* )^2 U_{11} + \dots + 2 h k(a^*) ( b^* ) U_{12} ]$ .

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Li	40(4)	45(6)	36(5)	0(4)	6(3)	1(4)
Se	36(1)	28(1)	31(1)	0(1)	2(1)	0(1)
O(1)	34(2)	33(3)	59(2)	5(2)	7(2)	-3(2)
O(2)	62(2)	48(3)	27(2)	0(2)	-3(2)	3(2)
O(3)	59(2)	28(2)	35(2)	-2(1)	4(2)	7(2)
C(1)	37(2)	33(3)	38(3)	-5(2)	1(2)	3(2)
C(2)	51(3)	53(5)	64(4)	8(3)	13(3)	-1(3)
C(3)	47(4)	80(6)	113(6)	-3(5)	18(4)	0(4)
C(4)	46(4)	97(7)	117(7)	-3(5)	-4(4)	27(4)
C(6)	52(3)	54(4)	53(4)	13(3)	7(3)	17(3)
C(5)	66(4)	85(6)	85(5)	19(4)	-12(4)	26(4)
O(1W)	54(2)	34(3)	34(2)	2(2)	6(2)	-5(2)
O(2W)	83(3)	42(3)	42(2)	2(2)	-12(2)	14(3)
O(3W)	59(2)	47(3)	52(3)	-8(2)	-13(2)	10(2)

Acta Crystallographica Section E

**Structure Reports**

**Online**

ISSN 1600-5368

Editors: **W. Clegg** and **D. G. Watson**

## **Layered triaqua(phenylselenonato)lithium(I)**

**Aline Machado and Robert A. Burrow**

Copyright © International Union of Crystallography

Author(s) of this paper may load this reprint on their own web site provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases or the like is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

## Layered triaqua(phenylselenonato)lithium(I)

Aline Machado and Robert A. Burrow\*

Laboratório de Materiais Inorgânicos, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 97119-900, Brazil

Correspondence e-mail: rburrow@ewald.base.ufsm.br

## Key indicators

Single-crystal X-ray study

T = 296 K

Mean  $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.008 \text{ \AA}$ 

R factor = 0.042

wR factor = 0.088

Data-to-parameter ratio = 14.2

For details of how these key indicators were automatically derived from the article, see <http://journals.iucr.org/e>.

The title compound,  $[\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Se})(\text{H}_2\text{O})_3]$ , shows an extensive hydrogen-bonding network in the solid state, forming complex layers parallel to the crystallographic  $bc$  plane. The interlayer distance is 11.336 (12) Å. The molecules pack in an alternating up-down fashion in the plane of the layers so that the  $\text{SeO}_3$  and  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$  groups are adjacent, creating a double net of hydrogen bonding between the two groups. Each of the six H atoms of the water molecules forms hydrogen bonds, with five to O atoms of the phenylselenonate and one to the O atom of a neighboring water molecule. The Li cation has a tetrahedral geometry formed by one O atom of the phenylselenonate anion and three water molecules. The Li–O distances are in the range 1.896 (8)–1.921 (9) Å to the water molecules and 1.988 (8) Å to the phenylselenonate.

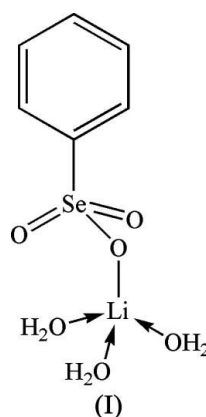
Received 5 January 2006

Accepted 26 January 2006

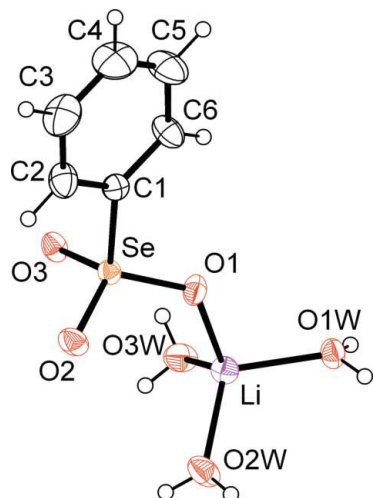
Online 3 February 2006

## Comment

Organoselenonates are little studied but offer a coordination chemistry similar to those of the better known organosulfonates (Côté & Shimizu, 2003; Kennedy *et al.*, 2004) and organophosphonates (Clearfield, 2002; Vioux *et al.*, 2004). These coordinating anions usually form laminar structures in the solid state. Continuing our interest in the coordination chemistry of alkali metals (Siquiera *et al.*, 2005), we synthesized phenylselenonic acid and prepared its lithium salt. Crystallization from an aqueous acetone solution produced the title compound, (I) (Fig. 1). Table 1 lists selected distances and angles for (I).



Each  $\text{Li}^+$  cation is tetrahedrally coordinated by O atoms from three different water molecules and one O atom from the  $\text{PhSeO}_3^-$  anion (Table 1). The Se–O distances of the  $\text{PhSeO}_3^-$  anion are equal within experimental error (Table 1), showing a delocalization of the negative charge across all three O atoms. The molecules of (I) pack in an alternating up-



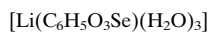
**Figure 1**  
An ORTEP-3 (Farrugia, 1997) representation (30% probability displacement ellipsoids) of (I), showing the atom numbering scheme.

down fashion across centers of inversion so that the  $\text{SeO}_3$  and  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3$  groups are adjacent in two parallel planes. Each of the six H atoms of the water molecules forms hydrogen bonds, with five to O atoms of the phenylselenonate anion and one to the O atom of a neighboring water molecule (Table 2). This results in a double net of hydrogen bonding that forms a complex two-dimensional layer structure parallel to the crystallographic  $bc$  plane (Figs. 2, 3 and 4).

## Experimental

Single crystals of the title compound were formed from the slow evaporation of an acetone–water solution (2:1  $v/v$ ) of lithium phenylselenonate in a desiccator.

### Crystal data



$M_r = 265.05$

Monoclinic,  $P2_1/c$

$a = 11.3410$  (11) Å

$b = 7.6180$  (8) Å

$c = 12.3021$  (13) Å

$\beta = 91.720$  (6)°

$V = 1062.37$  (19) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$D_x = 1.657$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation

Cell parameters from 872

reflections

$\theta = 3.2$ – $19.0^\circ$

$\mu = 3.53$  mm<sup>-1</sup>

$T = 296$  (2) K

Plate, colorless

$0.10 \times 0.10 \times 0.02$  mm

### Data collection

Bruker APEXII CCD area-detector diffractometer

$\varphi$  and  $\omega$  scans

Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2004)

$T_{\min} = 0.63$ ,  $T_{\max} = 0.93$

8507 measured reflections

2147 independent reflections

1364 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.082$

$\theta_{\text{max}} = 26.4^\circ$

$h = -14 \rightarrow 14$

$k = -9 \rightarrow 9$

$l = -15 \rightarrow 14$

### Refinement

Refinement on  $F^2$

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.042$

$wR(F^2) = 0.088$

$S = 0.99$

2147 reflections

151 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

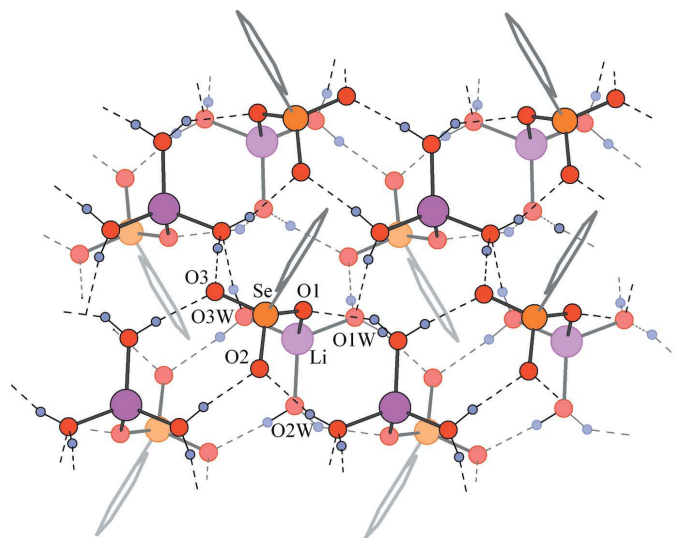
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0351P)^2]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

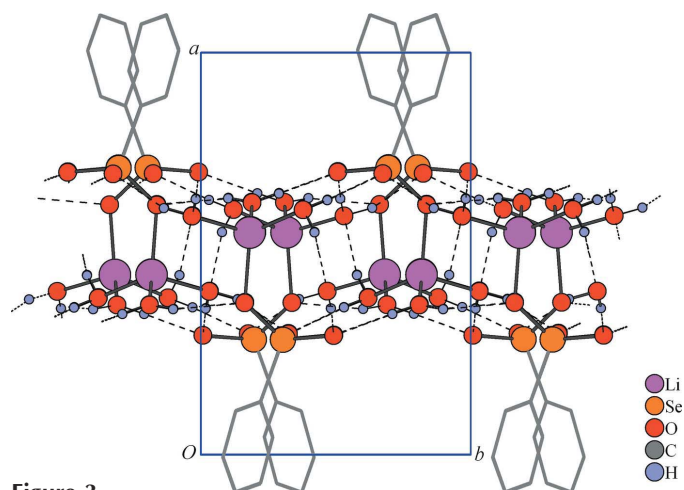
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.66$  e Å<sup>-3</sup>

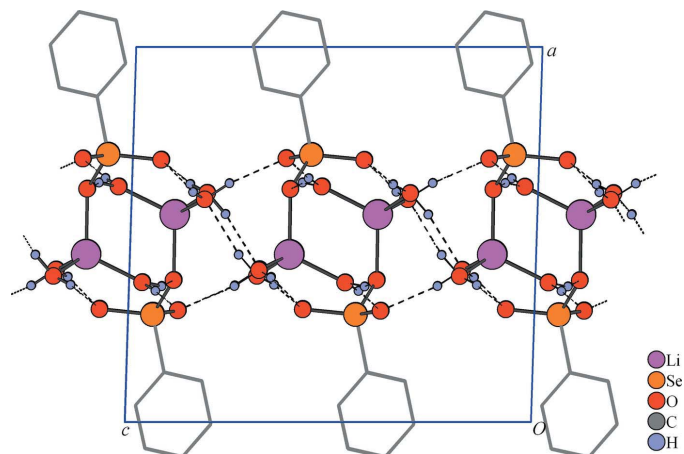
$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.58$  e Å<sup>-3</sup>



**Figure 2**  
A view of the hydrogen-bonding (dashed lines) network in (I). The vertical direction is parallel to the  $c$  axis and the horizontal direction is parallel to the  $b$  axis. The phenyl groups are represented by line figures. H atoms attached to C have been omitted.



**Figure 3**  
View of (I) perpendicular to the  $ab$  plane. The phenyl groups are represented as solid grey lines and hydrogen bonds as dashed lines. H atoms attached to C have been omitted.



**Figure 4**  
View of (I) perpendicular to the  $ac$  plane. The phenyl groups are represented as solid grey lines and hydrogen bonds as dashed lines. H atoms attached to C have been omitted.



**Table 1**  
Selected geometric parameters (Å, °).

Li1—O1W	1.921 (9)	Se1—O1	1.626 (3)
Li1—O2W	1.896 (8)	Se1—O2	1.622 (3)
Li1—O3W	1.911 (9)	Se1—O3	1.627 (3)
Li1—O1	1.988 (8)		
O2W—Li1—O1W	110.4 (4)	O1W—Li1—O1	100.8 (4)
O3W—Li1—O1W	109.8 (4)	O2—Se1—O1	112.75 (16)
O2W—Li1—O3W	106.3 (4)	O2—Se1—O3	111.74 (16)
O2W—Li1—O1	115.6 (4)	O1—Se1—O3	110.58 (16)
O3W—Li1—O1	113.8 (4)	Se1—O1—Li1	126.7 (3)

**Table 2**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
O1W—H11...O2 <sup>i</sup>	0.83 (3)	2.04 (3)	2.852 (5)	166 (5)
O1W—H12...O3 <sup>iii</sup>	0.86 (3)	1.91 (3)	2.767 (5)	171 (6)
O2W—H21...O1 <sup>i</sup>	0.80 (2)	2.12 (3)	2.856 (6)	154 (5)
O2W—H22...O3 <sup>iii</sup>	0.83 (2)	1.96 (3)	2.781 (6)	176 (5)
O3W—H31...O1W <sup>iv</sup>	0.85 (3)	2.05 (3)	2.883 (5)	168 (6)
O3W—H32...O2 <sup>iii</sup>	0.83 (3)	2.02 (3)	2.836 (5)	170 (6)

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$ .

All H atoms were located in a difference Fourier map. Phenyl H atoms were placed at idealized positions, with C—H distances of 0.93 Å, and refined using a riding model, with  $U_{\text{iso}}(\text{H})$  values of  $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ . Water H atoms were restrained to a model geometry with O—H and H...H distances of 0.865 (10) and 1.369 (3) Å, based on the average for 81 Li-bound water molecules measured at room temperature found in the Cambridge Structural Database (Version

5.26, update of August 2005; Allen, 2002);  $U_{\text{iso}}(\text{H})$  values of  $1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$  were used.

Data collection: *COSMO/APEX2* (Bruker, 2004); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2004); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997); molecular graphics: *ORTEP-3* (Farrugia, 1997); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 1999).

Financial support from the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), grants 478831/2003-0 and 475294/2004-1, is gratefully acknowledged, as are fellowships (RAB) from CNPq. The diffractometer was funded by a CT-INFRA grant from the Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

## References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- Bruker (2004). *APEX2* (Version 1.0.22), *COSMO* (Version 1.48), *SAINT* (Version 7.06A) and *SADABS* (Version 2.10). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Clearfield, A. (2002). *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6**, 495–506.
- Côté, A. P. & Shimizu, G. K. H. (2003). *Chem. Eur. J.* **9**, 5361–5370.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
- Kennedy, A. R., Kirkhouse, J. B. A., McCarney, K. M., Puisegur, O., Smith, W. E., Staunton, E., Teat, S. J., Cherryman, J. C. & James, R. (2004). *Chem. Eur. J.* **10**, 4606–4625.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXS97* and *SHELXL97*. University of Göttingen, Germany.
- Siquiera, M. R., Facco, J. T., Lang, E. S., Lorenzini, F., Rizzatti, M. R., Ellena, J. & Burrow, R. A. (2005). *Acta Cryst.* **C61**, m161–m164.
- Vioux, A., Le Bideau, J., Mutin, P. H. & Leclercq, D. (2004). *Top. Curr. Chem.* **232**, 145–174.