



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

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO ENVOLVENDO SELENINATOS DE METAIS
ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Santa Maria, RS, Brasil

2007

**SÍNTESE E ANÁLISE ESTRUTURAL DE NOVOS POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO ENVOLVENDO SELENINATOS DE METAIS
ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS**

por

Juliano Rosa de Menezes Vicenti

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

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil

2007

Universidade Federal de Santa Maria-UFSM
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 NOVOS POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO ENVOLVENDO SELENINATOS DE METAIS
ALCALINOS E ALCALINOS TERROSOS**

elaborada por

Juliano Rosa de Menezes Vicenti

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Robert Alan Burrow – Orientador – UFSM

Prof. Dr. Manfredo Hörner – Co-orientador – UFSM

Profa. Dra. Lourdes Teresinha Kist – UNISC

Santa Maria, dezembro de 2007

***A minha Família. Especialmente a minha
mãe Neida, madrinha Neiva e avó Silvia.***

***A minha noiva Sabrina, alma gêmea
e fonte de inspiração.***

AGRADECIMENTOS

- * Agradeço a minha mãe Neida pelo incentivo, amor e principalmente pela dedicação, sem os quais absolutamente nada teria sido possível, inclusive a graduação;
- * A minha madrinha e “metade mãe” Neiva pelos mesmos motivos acima e pelo suporte afetivo e habitacional;
- * A minha noiva Sabrina pelo amor, carinho e companheirismo em mais esta etapa e também pela compreensão quando o trabalho exigia dedicação quase que exclusiva;
- * Ao restante da minha família, tia Neísa, tio Renê, tio Antônio e prima Luciana pelo acompanhamento mesmo que a distância e em especial agradeço a minha avó Silvia pela torcida;
- * A Deus por todas as oportunidades e pela presença em meu caminho;
- * À família da minha noiva pela confiança depositada;
- * Aos meus colegas de laboratório Tiago, Rodrigo, Vânia, Aline, Rubia, Carson, Roberta, Tatiane, Márcia e Luciele pelo companheirismo, agradável convivência e especialmente pela ajuda incondicional nos momentos mais difíceis dentro do laboratório;
- * Ao amigo Pablo pela amizade sólida e pelas horas de descontração desde a época do ensino médio;
- * Ao prof. Dr. Robert Alan Burrow pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos;
- * A profa. Dra. Lourdes Teresinha Kist e ao prof. Dr. Manfredo Hörner pelas valiosas sugestões a este trabalho e por aceitarem o convite para fazerem parte da banca examinadora;
- * Ao prof. Dr. Valeriano Antonio Corbellini pelos ensinamentos transmitidos durante a graduação sobre como escrever textos cada vez melhores e com clareza;
- * Aos funcionários da UFSM Ademir e Valéria pelo atendimento dedicado aos problemas dos acadêmicos;
- * Ao pessoal do laboratório de materiais magnéticos e magnetismo (LMMM) da UFSM pelo auxílio na operação do difratômetro de raios-X para pós;
- * Ao prof. Dr. Sandro Giacomini do Centro de Ciências Rurais (CCR) pelo auxílio na realização da análise elementar de C e H para os compostos sintetizados.

RESUMO

Título: Síntese e Análise Estrutural de Novos Polímeros de Coordenação Envolvendo Seleninatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Autor: Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Sete novos compostos envolvendo o ligante fenilseleninato e os metais alcalinos e alcalinos terrosos foram obtidos neste trabalho: poli-fenilseleninato lítio(I) **(1)**, *catena*-poli-bis(aqua)-fenilseleninato sódio(I) **(2)**, poli-fenilseleninato potássio(I) **(3)**, poli-tetraquis(aqua)-bis(fenilseleninato) magnésio(II) **(4c)**, *catena*-poli-bis(ácido fenilselenínico)-bis(fenilseleninato) cálcio(II) **(5)**, *catena*-poli-acetato-ácido fenilselenínico-fenilseleninato estrôncio(II) **(6)** e *catena*-poli-bis(fenilseleninato) bário(II) **(7c)**. Destes compostos foram elucidadas as estruturas de **(2)**, **(4c)**, **(5)**, **(6)** e **(7c)**, sendo que os polímeros de coordenação **(1)** e **(3)** apresentaram-se sob a forma de material amorfo. A síntese de todos os compostos foi realizada através de uma mistura contendo o ácido fenilselenínico e o acetato do metal desejado em metanol previamente seco, sendo as reações mantidas sob agitação mecânica constante e a temperatura ambiente por 90 minutos. Cristais foram obtidos diretamente das soluções em metanol após uma semana, com exceção dos compostos **(4c)** e **(7c)**, cujos pós foram dissolvidos em hidróxido de amônio concentrado e em água deionizada, respectivamente, ocorrendo assim a formação de cristais apropriados para análise após uma semana. A análise por difração de raios-X em monocristal revelou a formação de polímeros de coordenação bidimensionais, com exceção do composto **(5)**, que possui cadeias unidimensionais. Os parâmetros básicos de cela unitária e de refinamento das estruturas cristalinas foram os seguintes (Å e °): $a = 6,0576(5)$, $b = 13,8771(11)$, $c = 6,0733(6)$, $\alpha = 90$, $\beta = 116,052(5)$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0470$ e $wR_2 = 0,0668$ [$I > 2\sigma(I)$] para o composto **(2)** (sistema cristalino monoclinico, grupo espacial Pc); $a = 13,9470(5)$, $b = 5,0443(2)$, $c = 11,9802(5)$, $\alpha = 90$, $\beta = 90,985(3)$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0339$ e $wR_2 = 0,0629$ [$I > 2\sigma(I)$] para o composto **(4c)** (sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$); $a = 5,9262(2)$, $b = 10,0707(4)$, $c = 11,2799(4)$, $\alpha = 91,496(2)$, $\beta = 94,201(2)$, $\gamma = 92,269(2)$, $R_1 = 0,0212$ e $wR_2 = 0,0605$ [$I > 2\sigma(I)$] para o composto **(5)** (sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P-1$); $a = 11,3610(7)$, $b = 6,9836(4)$, $c = 24,6038(14)$, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0493$ e $wR_2 =$

0,1280 [$I > 2\sigma(I)$] para o composto **(6)** (sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pnma$) e $a = 6,3685(10)$, $b = 6,8811(12)$, $c = 15,549(3)$, $\alpha = 90$, $\beta = 94,436(8)$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0400$ e $wR_2 = 0,1269$ [$I > 2\sigma(I)$] para o composto **(7c)** (sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/m$). Dados coletados através de difração de raios-X em pó mostraram que os compostos **(2)**, **(4c)** e **(5)** têm sua cristalinidade modificada quando expostos a diferentes condições experimentais de umidade (~ 47% com tempos de exposição variáveis). A análise térmica foi empregada para avaliar o conteúdo de água nos compostos **(2)** e **(4c)** e evidenciou a provável formação do composto Na_2SeO_2 contendo o ânion SeO_n^{2-} (onde n pode ser igual a 2, 3, 4 ou 5). Alguns destes compostos contendo este tipo de ânion são novos, além de serem muito interessantes principalmente do ponto de vista espectroscópico envolvendo as técnicas de infravermelho e Raman, uma vez que apresentam diferentes tipos de simetria, pertencendo a diferentes grupos pontuais. Outras técnicas instrumentais utilizadas visando à complementação da caracterização dos compostos obtidos compreendem a espectroscopia de infravermelho e a análise elementar para os elementos C e H.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA-UFSM

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Título: Síntese e Análise Estrutural de Novos Polímeros de Coordenação Envolvendo Seleninatos de Metais Alcalinos e Alcalinos Terrosos

Autor: Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Dissertação de Mestrado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, dezembro de 2007

ABSTRACT

Title: Synthesis and Structural Analysis of New Coordination Polymers involving Seleninatos of Alkaline and Alkaline Earth Metals

Author: Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Seven new compounds involving the phenylseleninato ligand and alkaline and alkaline earth metals were obtained in this work: poly-phenylseleninato lithium(I) **(1)**, *catena*-poly-bis(aqua)-phenylseleninato sodium(I) **(2)**, poly-phenylseleninato potassium(I) **(3)**, poly-tetraquis(aqua)-bis(phenylseleninato) magnesium(II) **(4c)**, *catena*-poly-bis(phenylseleninic acid)-bis(phenylseleninato) calcium(II) **(5)**, *catena*-poly-acetato-phenylseleninic acid-phenylseleninato strontium(II) **(6)** and *catena*-poly-bis(phenylseleninato) barium(II) **(7c)**. Among of these compounds, the structures of **(2)**, **(4c)**, **(5)**, **(6)** and **(7c)** were determined and **(1)** and **(3)** coordination polymers appeared to be amorphous. All compounds were synthesized in a mixture containing the phenylseleninic acid and the desired metal acetate using previously dried methanol as solvent, under constant mechanical stirring at room temperature for 90 minutes. Crystals were obtained directly from methanol solutions after slow evaporation after one week, except for compounds **(4c)** and **(7c)**, whose powders were dissolved in concentrated ammonium hydroxide and in deionized water, respectively, yielding suitable crystals for analysis after one week. Single crystal X-ray diffraction revealed the formation of 2D coordination polymers, with the exception of compound **(5)**, which exhibits 1D chains. The unit cell and refinement basic parameters for the five determined crystalline structures are as following: $a = 6,0576(5)$, $b = 13,8771(11)$, $c = 6,0733(6)$, $\alpha = 90$, $\beta = 116,052(5)$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0470$ and $wR_2 = 0,0668$ [$I > 2\sigma(I)$] for compound **(2)** (monoclinic crystal system, space group *Pc*); $a = 13,9470(5)$, $b = 5,0443(2)$, $c = 11,9802(5)$, $\alpha = 90$, $\beta = 90,985(3)$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0339$ and $wR_2 = 0,0629$ [$I > 2\sigma(I)$] for compound **(4c)** (monoclinic crystal system, space group *P2₁/c*); $a = 5,9262(2)$, $b = 10,0707(4)$, $c = 11,2799(4)$, $\alpha = 91,496(2)$, $\beta = 94,201(2)$, $\gamma = 92,269(2)$, $R_1 = 0,0212$ and $wR_2 = 0,0605$ [$I > 2\sigma(I)$] for compound **(5)** (triclinic crystal system, space group *P-1*); $a = 11,3610(7)$, $b = 6,9836(4)$, $c = 24,6038(14)$, $\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0493$ and $wR_2 = 0,1280$ [$I > 2\sigma(I)$] for compound **(6)** (orthorhombic crystal system, space group *Pnma*) and $a = 6,3685(10)$, $b = 6,8811(12)$, $c = 15,549(3)$, $\alpha = 90$, $\beta = 94,436(8)$, $\gamma = 90$, $R_1 = 0,0400$

and $wR_2 = 0,1269$ [$>2\sigma(I)$] for compound **(7c)** (monoclinic crystal system, space group $C2/m$). Collected data using powder X-ray diffraction showed that compounds **(2)**, **(4c)** and **(5)** have their crystalline phase modified when exposed to different moisture experimental conditions (~ 47% with variable times of exposure). Thermal analysis was performed to investigate the water content present in compounds **(2)** and **(4c)**, revealing the probably formation of compound Na_2SeO_2 containing the SeO_n^{2-} anion (where n can be equal to 2, 3, 4 or 5). Some of these compounds containing such anions are new and very interesting for spectroscopic studies involving infrared and Raman techniques, since they presents different symmetry motifs, belonging to different point groups. Other instrumental methods used to characterize the compounds obtained were infrared spectroscopy and C/H elemental analysis.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Title: Synthesis and Structural Analysis of New Coordination Polymers involving Seleninatos of Alkaline and Alkaline Earth Metals

Author: Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, December, 2007

SUMÁRIO

Resumo	7
Abstract.....	9
Sumário	11
Lista de Figuras	13
Lista de Tabelas	17
Lista de Siglas e Abreviaturas	18
INTRODUÇÃO.....	19
OBJETIVOS.....	20
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.1. Seleninatos e Selenonatos: Complexos de Coordenação	22
1.2. Fosfinatos e Fosfonatos: Complexos de Coordenação	25
1.3. Sulfonatos: Complexos de Coordenação	34
CAPÍTULO 2. ESTUDO DAS LIGAÇÕES M–O.....	40
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	46
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1.1. Espectroscopia de infravermelho.....	47
3.1.2. Difração de raios-X em monocristal.....	47
3.1.3. Análise termogravimétrica (TGA/DTA)	48
3.1.4. Análise elementar	48
3.1.5. Solventes e reagentes	49
3.1.6. Programas	49
3.1.7. Difração de raios-X em pó	49
3.1.8. Ponto de fusão.....	49
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	50
3.2.1. Síntese do disseleneto de difenila	50
3.2.2. Síntese do ácido fenilselenínico	51
3.2.3. Síntese dos complexos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.....	51
3.2.4. Avaliação das alterações nas fases cristalinas dos compostos (2) , (4c) e (5) frente a diferentes condições experimentais	53
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1. Análise do ácido fenilselenínico	56
4.2. Análise dos complexos poli-[Li(O ₂ SePh)] (1) e poli-[K(O ₂ SePh)] (3)	60
4.3. Análises e discussão estrutural do complexo <i>catena</i> -poli-[Na(O ₂ SePh)(OH ₂) ₂] (2)	62
4.4. Análises e discussão estrutural do complexo poli-[Mg(O ₂ SePh) ₂ (OH ₂) ₄] (4c)	71
4.5. Análises e discussão estrutural do complexo <i>catena</i> -poli-[Ca(O ₂ SePh) ₂ (HO ₂ SePh) ₂] (5)	80
4.6. Análises e discussão estrutural do complexo <i>catena</i> -poli-[Sr(O ₂ SePh)(HO ₂ SePh)(O ₂ C ₂ H ₃)(OH ₂)]H ₂ O (6)	86
4.7. Análises e discussão estrutural do complexo <i>catena</i> -poli-[Ba(O ₂ SePh) ₂] (7c)	92
CONCLUSÕES.....	101
PERSPECTIVAS FUTURAS	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

ANEXO A.....106
ANEXO B.....113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modos de coordenação para os ligantes seleninatos (R = grupamento orgânico, M = centro metálico).....	22
Figura 2. Projeção da estrutura do <i>catena</i> -poli-[Ag(O ₂ SePh)] evidenciando os átomos de prata com número de coordenação igual a cinco. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.....	23
Figura 3. Fórmula estrutural genérica de um ácido selenônico (R = grupamento orgânico).....	24
Figura 4. Projeções da estrutura do poli-[Li(O ₃ SePh)(OH ₂) ₃]: (a) no plano cristalográfico <i>ab</i> e (b) camadas paralelas ao plano cristalográfico <i>bc</i>	25
Figura 5. Fórmulas estruturais genéricas de um (a) ácido fosfínico e de um (b) ácido fosfônico (R = grupamento orgânico).....	26
Figura 6. Diferentes modos de coordenação para o ligante fosfinato.....	26
Figura 7. Projeção da estrutura polimérica do complexo <i>catena</i> -poli-[Na(O ₂ PHPh)] no plano cristalográfico <i>ac</i> com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.....	28
Figura 8. Projeção dos modos de coordenação das três unidades do ânion fenilfosfinato cristalograficamente independentes no complexo <i>catena</i> -poli-[Na(O ₂ PHPh)].....	28
Figura 9. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o complexo <i>catena</i> -poli-[Na(O ₂ PHPh)].....	29
Figura 10. Projeção da estrutura polimérica do complexo <i>catena</i> -poli-[Ca ₂ (O ₂ PHEt) ₄ (OH ₂)] no plano cristalográfico <i>bc</i>	30
Figura 11. Projeções dos modos de coordenação das quatro unidades do ânion etilfosfinato cristalograficamente independentes.....	31
Figura 12. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o complexo <i>catena</i> -poli-[Ca ₂ (O ₂ PHEt) ₄ (OH ₂)].....	32
Figura 13. Projeção da estrutura polimérica do complexo <i>catena</i> -poli-[Ba(O ₂ PHPh) ₂ (OH ₂)] no plano cristalográfico <i>ac</i> com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.....	33
Figura 14. Projeção do modo de coordenação do ânion fenilfosfinato aos centros metálicos para o complexo <i>catena</i> -poli-[Ba(O ₂ PHPh) ₂ (OH ₂)].....	33
Figura 15. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o complexo <i>catena</i> -poli-[Ba(O ₂ PHPh) ₂ (OH ₂)].....	34
Figura 16. Modos de coordenação conhecidos para ligantes da classe dos sulfonatos.....	35
Figura 17. Fórmulas estruturais dos precursores H ₂ L _a e H ₃ L _b	36
Figura 18. Projeção da unidade assimétrica do <i>catena</i> -poli-[Ba(HL _a)(Cl)].....	36
Figura 19. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo <i>catena</i> -poli-[Ba(HL _a)(Cl)] na direção do eixo cristalográfico <i>b</i>	37
Figura 20. Projeção dos ambientes de coordenação dos cátions Ba ²⁺ e K ⁺ na unidade assimétrica do <i>catena</i> -poli-[KBa(L _b)(OH ₂) ₃].....	38
Figura 21. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo <i>catena</i> -poli-[KBa(L _b)(OH ₂) ₃] ao longo do eixo cristalográfico <i>a</i>	39
Figura 22. Geometrias de coordenação utilizadas na busca de dados estatísticos no C.S.D.	41
Figura 23. Histograma dos comprimentos da ligação Na–O envolvendo compostos com número de coordenação cinco.....	42
Figura 24. Histograma dos comprimentos da ligação Mg–O envolvendo compostos com número de coordenação seis.....	43
Figura 25. Histograma dos comprimentos da ligação Ca–O envolvendo compostos com número de coordenação seis.....	43
Figura 26. Histograma dos comprimentos da ligação Sr–O envolvendo compostos com	

número de coordenação oito.	44
Figura 27. Histograma dos comprimentos da ligação Ba–O envolvendo compostos com número de coordenação oito.	45
Figura 28. Rotas sintéticas utilizadas na obtenção dos produtos disseleneto de difenila e ácido fenilselenínico.	56
Figura 29. Espectro de infravermelho do disseleneto de difenila (–) e do bromobenzeno destilado (–) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	58
Figura 30. Espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico (–) e do disseleneto de difenila (–) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	58
Figura 31. Resultado da análise termogravimétrica para o ácido fenilselenínico. Curva de perda de massa (TGA –) e 1ª derivada (–).	60
Figura 32. Rotas sintéticas utilizadas na obtenção dos produtos (1) e (3).	60
Figura 33. Espectro de infravermelho do complexo (1) (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	61
Figura 34. Espectro de infravermelho do complexo (3) (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	62
Figura 35. Rota sintética utilizada na obtenção do produto (2).	62
Figura 36. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (2) evidenciando a geometria de coordenação dos átomos de sódio. Probabilidade dos elipsóides: 50%.	63
Figura 37. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (2). Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.	64
Figura 38. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (2) no plano cristalográfico <i>ab</i> . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.	65
Figura 39. Projeção das camadas do complexo (2) paralelas ao plano cristalográfico <i>ac</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.	66
Figura 40. Difratograma de raios-X em pó para o complexo (2).	67
Figura 41. Difratograma de raios-X em pó simulado para o complexo (2) utilizando-se o programa <i>DIAMOND</i>	68
Figura 42. Difratogramas de raios-X em pó para o complexo (2): (a) simulação utilizando o programa <i>DIAMOND</i> ; (b) amostra sintetizada; (c) amostra sintetizada e exposta à umidade por uma hora (~ 47% de umidade); e (d) amostra do item (c) seca em dessecador a temperatura ambiente.	68
Figura 43. Espectro de infravermelho do complexo (2) (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	69
Figura 44. Resultado da análise termogravimétrica para o complexo (2). Curva de perda de massa (TGA –), curva de variação de energia (DTA –) e 1ª derivada (–).	70
Figura 45. Espectro de infravermelho do complexo (2) (–) e do material residual proveniente de análise termogravimétrica (–) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	71
Figura 46. Rota sintética utilizada na obtenção dos produtos (4p) e (4c).	72
Figura 47. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (4c) evidenciando a geometria de coordenação do átomo de magnésio. Probabilidade dos elipsóides: 50%.	72
Figura 48. Projeções do (a) empacotamento das cadeias poliméricas e (b) das unidades octaédricas do complexo (4c). Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.	74
Figura 49. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (4c) evidenciando as camadas paralelas ao plano cristalográfico <i>bc</i> . Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.	75
Figura 50. Difratograma de raios-X em pó ampliado para o complexo (4c) mostrando em detalhe apenas os ângulos em que ocorre difração de raios-X com maior intensidade.	76

Figura 51. Difratoograma de raios-X em pó simulado para o complexo (4c) utilizando-se o programa <i>DIAMOND</i>	76
Figura 52. Difratoogramas de raios-X em pó ampliados para o complexo (4c) : (a) simulação utilizando o programa <i>DIAMOND</i> ; (b) amostra sintetizada; (c) amostra sintetizada exposta à umidade por uma hora (~ 47% de umidade); e (d) amostra do item (c) seca em dessecador a temperatura ambiente.	77
Figura 53. Espectro de infravermelho do complexo (4p) (-) e do ácido fenilselenínico (-) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	78
Figura 54. Espectro de infravermelho do complexo (4c) (-) e do complexo (4p) (-) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	79
Figura 55. Resultado da análise termogravimétrica para o complexo (4c) . Curva de perda de massa (TGA -) e 1ª derivada (-).....	80
Figura 56. Rota sintética utilizada na obtenção do produto (5)	80
Figura 57. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (5) evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cálcio. Probabilidade dos elipsóides: 50%.....	81
Figura 58. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (5) . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.	82
Figura 59. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (5) no plano cristalográfico <i>bc</i> . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.....	83
Figura 60. Difratoogramas de raios-X em pó: (a) para o complexo (5) e (b) difratoograma simulado para o complexo (5) utilizando-se o programa <i>DIAMOND</i>	84
Figura 61. Difratoogramas de raios-X em pó para o complexo (5) : (a) simulação utilizando o programa <i>DIAMOND</i> ; (b) amostra sintetizada; (c) amostra sintetizada exposta à umidade por uma hora (~ 47% de umidade); e (d) amostra sintetizada exposta à umidade por três horas (~ 47% de umidade).	85
Figura 62. Espectro de infravermelho do complexo (5) (-) e do ácido fenilselenínico (-) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	86
Figura 63. Rota sintética utilizada na obtenção do produto (6)	87
Figura 64. Geometria de coordenação do átomo de Sr no complexo (6) . Probabilidade dos elipsóides: 50%.....	87
Figura 65. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (6) . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila e acetato foram omitidos por motivo de clareza.....	88
Figura 66. Projeção das camadas do complexo (6) . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila e acetato foram omitidos por motivo de clareza.	90
Figura 67. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (6) no plano cristalográfico <i>ac</i> , evidenciando o empacotamento das cadeias. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila e acetato foram omitidos por motivo de clareza.	91
Figura 68. Espectro de infravermelho do complexo (6) (-) e do ácido fenilselenínico (-) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	92
Figura 69. Rota sintética utilizada na obtenção do produto (7c)	93
Figura 70. Geometria de coordenação do átomo de Ba no complexo (7c) . Probabilidade dos elipsóides: 50%.....	94
Figura 71. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (7c) . Os grupamentos fenila ligados aos átomos de selênio foram omitidos por motivo de clareza.....	96
Figura 72. Projeção das camadas do complexo (7c) . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.....	97
Figura 73. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (7c) no plano cristalográfico <i>ac</i> , evidenciando o empacotamento das cadeias. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.	98

Figura 74. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo (7c) no plano cristalográfico <i>bc</i> , evidenciando o plano de espelhamento paralelo ao eixo <i>b</i> . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.	98
Figura 75. Espectro de infravermelho do complexo (7p) (-) e do ácido fenilselenínico (-) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	99
Figura 76. Espectro de infravermelho do complexo (7c) (-) e do complexo (7p) (-) na região de 2000 – 500 cm ⁻¹	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals (Å) e diferença de eletronegatividade para as ligações M–O e dados estatísticos dos histogramas.....	42
Tabela 2. Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas.	48
Tabela 3. Principais tipos de movimentos moleculares observados nos complexos sintetizados através de análise por espectroscopia na região do infravermelho.	57
Tabela 4. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para o complexo (2)	65
Tabela 5. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (4c)	73
Tabela 6. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (5)	83
Tabela 7. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (6) (continuação na página 90).	89
Tabela 8. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo (7c)	95

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ph: grupamento fenila

Et: grupamento etila

C. S. D.: Cambridge Structural Database

v: estiramento axial

δ : deformação angular

MeOH: metanol

Goof: goodness-of-fit (parâmetro de correlação)

V: volume da cela unitária

Z: número de fórmulas elementares por cela unitária

ρ_{calc} : densidade calculada

μ : coeficiente de absorção

T_{min} : transmissão mínima

T_{max} : transmissão máxima

R_{int} , R_1 e wR_2 : Índices de discordância

I : intensidade das reflexões coletadas

(1) poli-[Li(O₂SePh)]

(2) *catena*-poli-[Na(O₂SePh)(OH₂)₂]

(3) poli-[K(O₂SePh)]

(4p) poli-[Mg(O₂SePh)₂]

(4c) poli-[Mg(O₂SePh)₂(OH₂)₄]

(5) *catena*-poli-[Ca(O₂SePh)₂(HO₂SePh)₂]

(6) *catena*-poli-[Sr(O₂SePh)(HO₂SePh)(O₂C₂H₃)(OH₂)]·2H₂O

(7p) poli-[Ba(O₂SePh)₂]

(7c) *catena*-poli-[Ba(O₂SePh)₂]

INTRODUÇÃO

O elemento selênio foi descoberto em 1818 por Berzelius e recebeu esse nome devido a Selene, deusa grega da lua. Biologicamente o selênio foi considerado por um longo período como sendo venenoso até que Schwarz e Foltz o identificaram como um micronutriente para bactérias, mamíferos e pássaros. Muitos livros e artigos aparecem na literatura descrevendo várias funções biológicas do selênio, incluindo a sua importância nutricional.¹

Embora o primeiro composto orgânico sintético contendo selênio (o dietilseleneto) tenha sido preparado por Löwig em 1836, o forte mau odor dos compostos de selênio, as dificuldades em suas purificações e a instabilidade dessas substâncias acabaram por gerar um atraso no desenvolvimento de pesquisas relacionadas às suas aplicações.¹

Atualmente a química do selênio tem recebido destaque especial devido a este elemento formar compostos com notáveis propriedades ópticas, podendo ser utilizados na fabricação de materiais fotossensíveis (fotocondutores e fotossensibilizadores).² Estes materiais podem se apresentar sob a forma de polímeros de coordenação, obtidos a partir da complexação de ligantes, como por exemplo, seleninatos e selenonatos com diferentes metais. Complexos análogos a estes contendo enxofre,^{3,4,5} fósforo^{2,6,7} e telúrio⁸ encontram-se relatados na literatura, embora possuam propriedades muitas vezes distintas apesar da semelhança estrutural.

Os ligantes do tipo ($RSeO_2^-$) onde R = grupamento alquil ou aril, chamados ligantes seleninatos e os ligantes do tipo ($RSeO_3^-$) chamados selenonatos formam interações intermoleculares e os complexos metálicos com este tipo de ligantes levam a formação de sólidos supramoleculares, geralmente cristalinos. Compostos de organoseleninato e organoselenonato podem ser considerados como supramoleculares. O termo Química Supramolecular surgiu em 1967, criado por Jean-Marie Lehn, foi usado para definir qualquer sistema dentro do qual existem interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals.⁹

Neste trabalho encontra-se relatada a síntese e a caracterização de novos polímeros de coordenação envolvendo a complexação de ligantes do tipo seleninato com os metais alcalinos e alcalinos terrosos, visando o desenvolvimento da química do organoselênio combinada com estes diferentes metais.

OBJETIVOS

Considerando-se as propriedades dos complexos envolvendo seleninatos e selenonatos descritas anteriormente, este trabalho tem como objetivos gerais a síntese e a elucidação estrutural por difração de raios-X em monocristal de novos polímeros de coordenação obtidos a partir do ligante fenilseleninato e dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

São objetivos específicos deste trabalho os que se seguem:

- I. Caracterização dos novos polímeros de coordenação sintetizados utilizando espectroscopia de infravermelho, ponto de fusão, análise termogravimétrica, difração de raios-X em pó e análise elementar;
- II. Verificação dos modos de coordenação que ocorrem entre os metais em questão e o ligante fenilseleninato;
- III. Síntese de novos sólidos unidimensionais e bidimensionais supramoleculares contendo interações do tipo ligações de hidrogênio e/ou forças de van der Waals;
- IV. Contribuir para a criação de um banco de dados contendo informações sobre estas novas moléculas, tendo em vista a escassa literatura existente com relações aos seleninatos e selenonatos.

CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Seleninatos e Selenonatos: Complexos de Coordenação

Em virtude da escassa literatura existente com respeito aos seleninatos e selenonatos, a fundamentação teórica deste trabalho será baseada também na discussão estrutural de alguns complexos análogos contendo enxofre (sulfonatos) e fósforo (fosfinatos e fosfonatos). Esta comparação entre estruturas contendo diferentes classes de ligantes torna-se possível principalmente devido à semelhança estrutural existente entre as mesmas,²⁻⁷ contribuindo assim para o enriquecimento do trabalho dentro de um contexto geral.

Os seleninatos e os selenonatos pertencem a uma classe de ligantes que são obtidos a partir da desprotonação dos ácidos selenínicos e dos ácidos selenônicos respectivamente. Na Figura 1 são mostrados os modos de coordenação mais comuns para os ligantes seleninatos, uma vez que neste trabalho foi utilizado o ligante fenilseleninato.

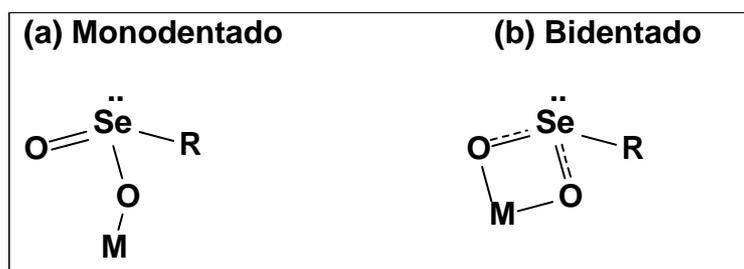


Figura 1. Modos de coordenação para os ligantes seleninatos (R = grupamento orgânico, M = centro metálico).

Fonte: Adaptado de *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*.¹⁰

Os ligantes seleninatos apresentam a geometria molecular tetraédrica mostrada na Figura 1, onde o átomo de selênio possui um par de elétrons isolado, estando ligado a dois átomos de oxigênio e um grupamento orgânico R.¹¹ Observa-se ainda na Figura 1(a) que para o modo de coordenação monodentado, um dos átomos de oxigênio presente na molécula do ligante coordena-se ao centro metálico M. No caso do modo de coordenação bidentado mostrado na Figura 1(b) ocorre uma situação em que ambos os átomos de oxigênio coordenam-se ao metal M, ocorrendo a deslocalização dos elétrons π presentes na ligação Se=O.¹⁰

Em 2006, o polímero de coordenação *catena*-poli-[Ag(O₂SePh)] foi sintetizado por

Machado, tratando-se de uma estrutura bidimensional de cela unitária triclínica e pertencente ao grupo espacial $P-1$ (nº 2–International Tables of Crystallography).¹² Para a síntese, realizou-se inicialmente a desprotonação do ácido fenilselenínico utilizando-se hidróxido de amônio concentrado e reagindo-se o sal formado com uma solução aquosa de nitrato de prata. O sólido branco obtido foi filtrado a vácuo e dissolvido em uma mistura de água/ NH_4OH , sendo que cristais aptos à difração de raios-X em monocristal foram obtidos através da evaporação lenta dessa solução. O rendimento na forma de pó foi de aproximadamente 85%.¹³

Neste complexo verificou-se que os comprimentos das ligações Ag–O situaram-se na faixa de 2,388(9)–2,548(7) Å e que o centro metálico prata apresentou uma geometria de coordenação do tipo pirâmide de base quadrada distorcida (número de coordenação igual a cinco), conforme é mostrado na Figura 2.¹³

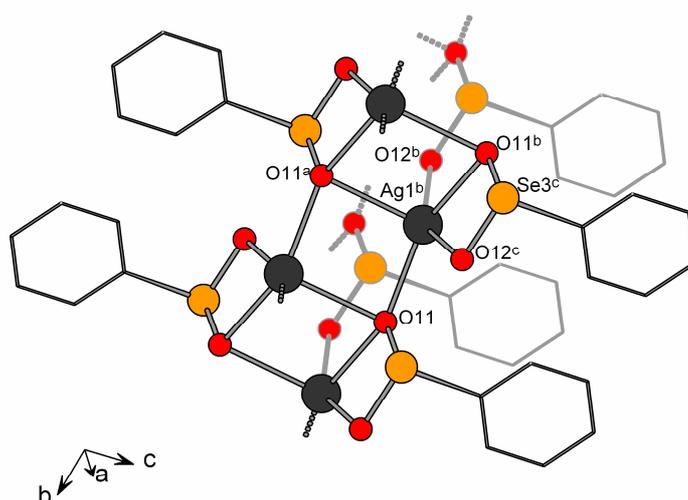


Figura 2. Projeção da estrutura do *catena*-poli-[Ag(O₂SePh)] evidenciando os átomos de prata com número de coordenação igual a cinco. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza (Simetria: ^a1-x, 1-y, -z; ^bx, -1+y, z; ^c1+x, -1+y, z).^{13,14}

Na projeção da Figura 2, pode-se observar claramente os átomos de prata sendo coordenados por cinco átomos de oxigênio provenientes do ligante fenilseleninato, sendo que em cada um dos quadrados formados por dois átomos de oxigênio e dois átomos de prata existe um centro de inversão. No ligante, os comprimentos encontrados para as ligações Se3–O11 e Se3–O12 foram de 1,693(6) e 1,728(5) Å respectivamente. A estrutura polimérica bidimensional forma-se no plano cristalográfico *ab* através de

conexões em forma de pontes, por meio do ligante fenilseleninato interligando os centros metálicos de prata. Cabe salientar ainda a propriedade que este polímero possui de formar um arranjo em camadas.¹³

Visando a confirmação da distância interplanar na estrutura em camadas formada foi realizada a análise por difração de raios-X em pó. Como resultado obteve-se um valor igual a 7,4963(12) Å para a distância interplanar, que é aproximadamente a metade do comprimento observado para o eixo cristalográfico *c* (14,976(12) Å). Os grupamentos fenílicos estão localizados entre as camadas adjacentes, apresentando interações do tipo van der Waals entre os anéis.¹³

Os ligantes selenonatos têm como precursores os ácidos selenônicos, cuja obtenção é realizada a partir da oxidação dos respectivos ácidos selenínicos utilizando-se peróxido de hidrogênio concentrado (20–28%)¹⁵ ou solução de permanganato de potássio.¹⁶ Os ácidos selenônicos são compostos bastante instáveis, tendo uma tendência bastante acentuada a sofrer decomposição.¹³ A fórmula estrutural genérica de um ácido selenônico é mostrada na Figura 3.

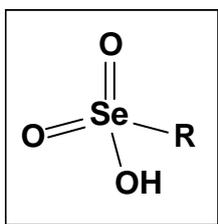


Figura 3. Fórmula estrutural genérica de um ácido selenônico (R = grupamento orgânico).¹³

A geometria molecular do ligante selenonato é tetraédrica, encontrando-se o átomo de selênio ligado a três átomos de oxigênio e a um grupamento orgânico R.¹¹

Em 2006, um novo polímero de coordenação bidimensional contendo o ligante fenilselenonato foi obtido por Machado e Burrow, o poli-[Li(O₃SePh)(OH₂)₃] (Figura 4). Os cristais deste complexo foram formados a partir da evaporação lenta de uma solução de água/acetona na proporção de 2:1 (v/v), pertencendo ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial *P2₁/c* (nº 14–International Tables of Crystallography).^{12,17}

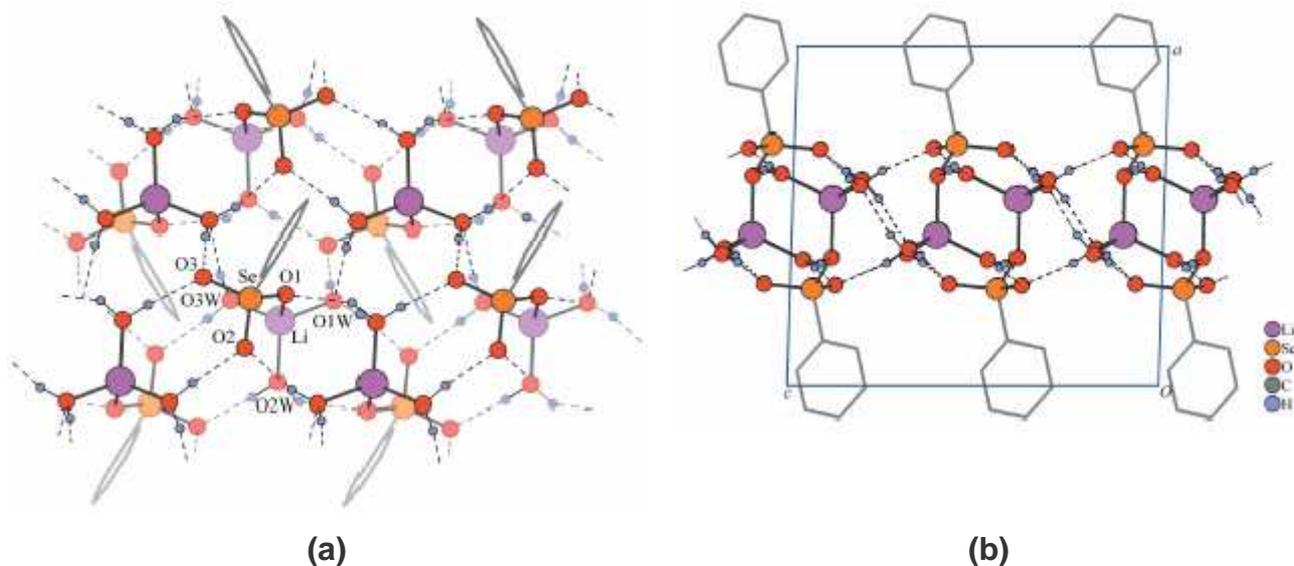


Figura 4. Projeções da estrutura do poli-[Li(O₃SePh)(OH₂)₃]: (a) no plano cristalográfico *ab* e (b) camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*.^{14,17}

Os comprimentos das ligações Li–O para este caso situaram-se na faixa de 1,896(8)–1,988(8) Å, enquanto que as ligações Se–O apresentaram os seguintes comprimentos: Se–O11 = 1,626(3) Å, Se–O12 = 1,622(3) Å e Se–O13 = 1,627(3) Å. As diferenças observadas nos comprimentos das ligações Se–O foram definidas como erro experimental e demonstram a deslocalização da carga negativa existente entre os três átomos de oxigênio do ligante fenilselenonato.¹⁷

Uma das características deste sólido é possuir uma rede dupla formada por interações de hidrogênio que gera uma estrutura bidimensional arranjada em camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*, com distâncias interplanares iguais a 11,336(12) Å. Os centros metálicos de lítio(I) encontram-se coordenados de uma forma tetraédrica distorcida através de três átomos de oxigênio provenientes das moléculas de água e de um átomo de oxigênio proveniente do ligante fenilselenonato (Figura 4).¹⁷

1.2. Fosfinatos e Fosfonatos: Complexos de Coordenação

Ligantes fosfinatos e fosfonatos são obtidos a partir de seus precursores, os ácidos fosfínicos, Figura 5(a) e os ácidos fosfônicos, Figura 5(b), respectivamente. Os ácidos fosfônicos podem ser obtidos a partir da oxidação dos respectivos ácidos fosfínicos.¹⁸

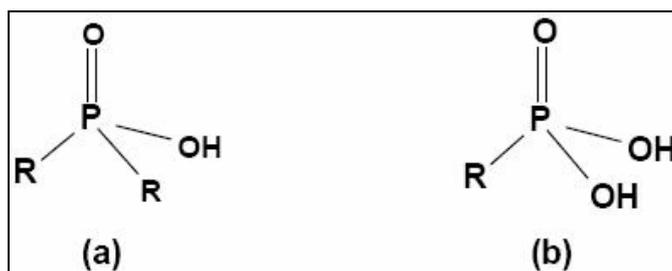


Figura 5. Fórmulas estruturais genéricas de um (a) ácido fosfínico e de um (b) ácido fosfônico (R = grupamento orgânico).¹⁸

Conforme pode-se observar na Figura 5, uma importante característica destes ligantes é o grupamento orgânico R que pode ser modificado para controlar a distância interplanar entre as camadas adjacentes, que pode variar de acordo com o volume desse grupamento. Além disso, a adição de grupos funcionais, tais como, hidroxila, amina e amida no final da cadeia orgânica, induzem variações estruturais podendo dar a estrutura uma característica tridimensional.¹⁹

Na Figura 6 são mostrados os diversos modos de coordenação que os ligantes fosfinatos podem exibir, onde R representa um grupamento orgânico genérico e M representa um determinado centro metálico.²⁰

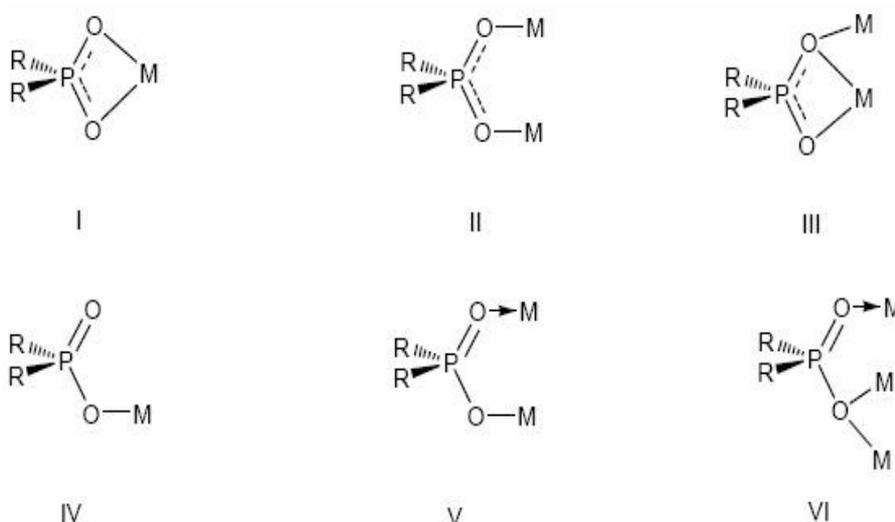


Figura 6. Diferentes modos de coordenação para o ligante fosfinato.²¹

As estruturas I, II e III mostram os modos de coordenação em que ocorre a deslocalização dos elétrons π presentes na ligação P=O. Em I, o ligante fosfinato atua como um ligante bidentado, coordenando o centro metálico através dos dois átomos de

oxigênio presentes. Já em II, cada átomo de oxigênio coordena-se a um átomo metálico e no caso de III ocorre uma situação semelhante à situação I, com a diferença que um dos átomos de oxigênio encontra-se coordenado a um segundo centro metálico.²¹

Nas estruturas IV, V e VI ocorre a formação de complexos sem a deslocalização dos elétrons π da ligação P=O. Em IV, o ligante pode coordenar-se ao metal através da desprotonação do respectivo ácido fosfínico. Em V, ocorre a mesma situação anterior, além de que o átomo de oxigênio presente na ligação P=O pode coordenar-se a um segundo centro metálico. Diferentemente de todas as outras estruturas, em VI ocorre a coordenação de três átomos metálicos por cada molécula de ligante.²¹

Estes dados demonstram a variedade de estruturas em potencial que podem ser obtidas fazendo-se uso destes ligantes reconhecidamente versáteis.²²

Em 2006, da Silva sintetizou os seguintes polímeros de coordenação envolvendo ligantes da classe dos fosfinatos e os centros metálicos de sódio, cálcio e bário: *catena*-poli-[Na(O₂PHPh)], *catena*-poli-[Ca₂(O₂PHEt)₄(OH₂)] e *catena*-poli-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)].¹⁸

O complexo *catena*-poli-[Na(O₂PHPh)] foi obtido a partir da cristalização do composto [Na(O₂PHPh)·1/2H₂O] em uma solução água/metanol. Os cristais possuem cela unitária monoclinica e pertencem ao grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14 – International Tables of Crystallography). Esta cela é constituída por doze fórmulas mínimas, sendo que a unidade assimétrica corresponde a três fórmulas mínimas. Cada uma destas fórmulas mínimas é formada por um ânion do ligante fenilfosfinato coordenado através do átomo de oxigênio ao íon Na⁺.^{12,18}

Os comprimentos das ligações Na1–O encontradas no centro prismático trigonal situaram-se dentro da faixa que varia de 2,209(2)–2,632(2) Å. Já os comprimentos das ligações envolvendo os centros metálicos com geometria piramidal quadrada, Na2–O e Na3–O, apresentaram valores que se encontram dentro da faixa que varia de 2,290(2)–2,479(2) Å.¹⁸

Com relação aos comprimentos das ligações P–O, verificou-se que para os átomos P1 e P2 eles são equivalentes, dentro do erro experimental (1,507(2) Å e 1,5067(18) Å; 1,5042(19) Å e 1,5015(19) Å, respectivamente), indicando a deslocalização da carga e a ressonância da ligação dupla. No que diz respeito ao átomo P3, os comprimentos das ligações P–O são distintos (P3–O31 = 1,488(2) Å e P3–O32 = 1,511(2) Å), sendo que estes valores caracterizam a localização da carga, possibilitando diferenciar a ligação simples P3–O32 da ligação dupla P3=O31.¹⁸

As duas geometrias apresentadas pelos três íons Na^+ , cristalograficamente independentes são mostradas na projeção da Figura 7.¹⁸

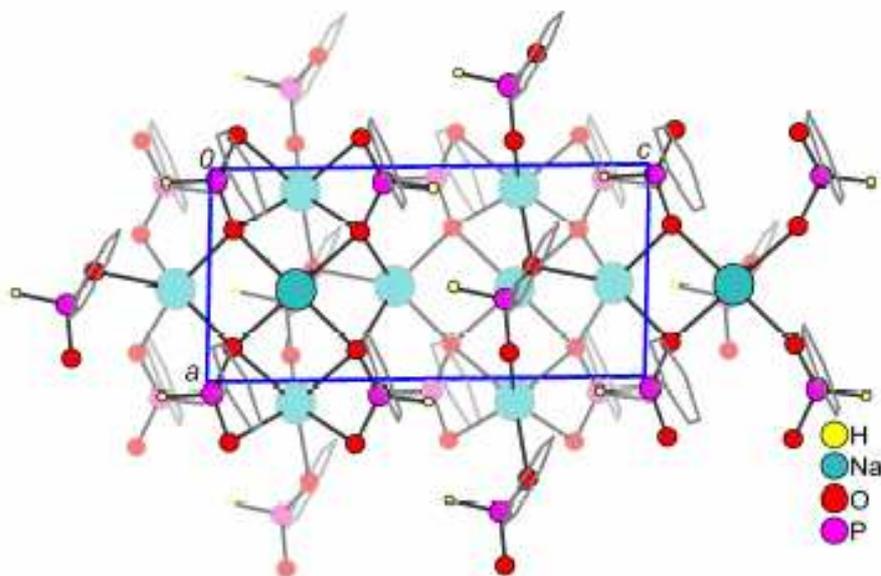


Figura 7. Projeção da estrutura polimérica do complexo *catena*-poli-[$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})$] no plano cristalográfico *ac* com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.^{14,18}

Fonte: adaptado de da Silva (2006).

Conforme pode-se visualizar na Figura 8, os três ligantes fenilfosfinato cristalograficamente independentes apresentam distintos modos de coordenação com relação aos centros catiônicos de Na^+ atuando como pontes entre os mesmos.¹⁸

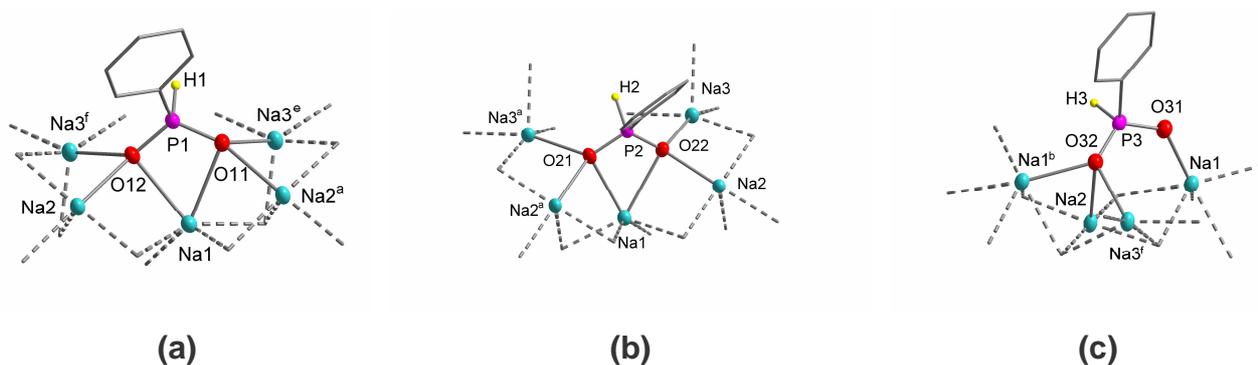


Figura 8. Projeção dos modos de coordenação das três unidades do ânion fenilfosfinato cristalograficamente independentes no complexo *catena*-poli-[$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})$] (Simetria: $^a 1+x, y, z$, $^b -1/2+x, y, z$, $^e 1+x, 3/2-y, 1/2+z$, $^f x, 3/2-y, -1/2+z$).^{14,18}

O complexo *catena*-poli-[$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})$] apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que gera uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico

ac. Observou-se que os centros metálicos de Na^+ distribuem-se de maneira irregular no plano ac, revelando a presença desses íons acima e abaixo de um plano médio formado pelos mesmos. Outra característica estrutural verificada refere-se à distância existente entre dois planos médios adjacentes formados pelos íons Na^+ , revelando que a distância interplanar equivale à metade do eixo cristalográfico *b*, que é de 30,6702(15) Å. Sendo assim, esta distância possui um valor de 15,3351(15) Å, conforme é mostrado na projeção da Figura 9.¹⁸

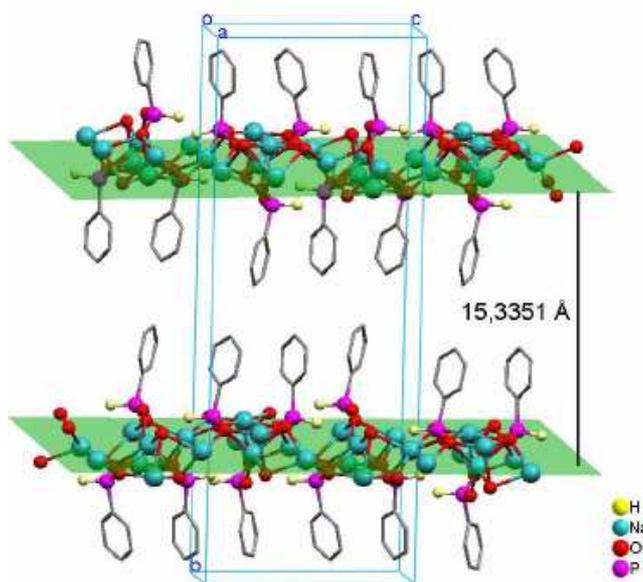


Figura 9. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o complexo *catena*-poli-[$\text{Na}(\text{O}_2\text{PPh})$].^{14,18}

O complexo *catena*-poli-[$\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{OH}_2)$] foi obtido através da cristalização de [$\text{Ca}(\text{O}_2\text{PHEt})_2$] $\cdot\text{H}_2\text{O}$ em uma solução de água/metanol. Os cristais possuem cela unitária monoclinica e pertencem ao grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14 – International Tables of Crystallography). O conteúdo da cela unitária do complexo envolve quatro fórmulas mínimas, sendo que a molécula [$\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{OH}_2)$] constitui a unidade assimétrica da cela unitária monoclinica.^{12,18}

A fórmula mínima do complexo *catena*-poli-[$\text{Ca}_2(\text{O}_2\text{PHEt})_4(\text{OH}_2)$] é formada por quatro ânions do ligante etilfosfinato e uma molécula de água coordenados a partir dos átomos de oxigênio a dois íons Ca^{2+} , encontrando-se disposta na Figura 10 uma projeção do referido complexo.¹⁸

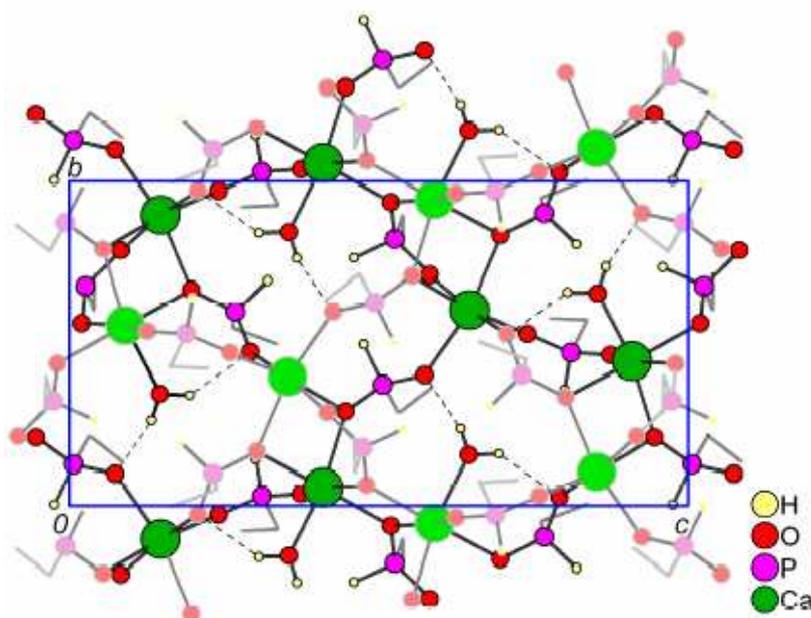


Figura 10. Projeção da estrutura polimérica do complexo *catena*-poli-[Ca₂(O₂PHEt)₄(OH₂)] no plano cristalográfico *bc*.^{14,18}

Fonte: adaptado de da Silva (2006).

Este complexo apresenta os dois íons Ca²⁺ cristalograficamente independentes em uma geometria de coordenação octaédrica distorcida. Os comprimentos das ligações Ca–O situam-se entre 2,227(2)–2,410(2) Å, sendo que quando os átomos de oxigênio apresentam-se como conectores de apenas um centro metálico as distâncias são mais curtas, dentro da faixa de 2,227(2)–2,340(2) Å. Quando os átomos de oxigênio formam pontes com dois centros metálicos as distâncias ficam mais longas, na faixa de 2,342(2)–2,410(2) Å.¹⁸

Na análise dos comprimentos de ligação entre os átomos P–O, verifica-se que nos átomos P2, P3 e P4 eles são equivalentes, dentro do erro experimental, indicando a deslocalização da carga e ressonância da ligação dupla. Já os comprimentos das ligações entre os átomos P–O no átomo P1 são distintos, sendo eles: P1–O12 = 1,487(2) Å, P1–O11 = 1,522(2) Å. Estes valores, como no complexo anterior, caracterizam a localização da carga, sendo possível diferenciar a ligação simples da ligação dupla.¹⁸

Com relação ao modo de coordenação dos quatro ligantes etilfosfinato cristalograficamente independentes ao centro metálico, observa-se que cada um deles possui uma geometria de coordenação diferente com os centros metálicos, conforme pode-se observar nas projeções mostradas na Figura 11.¹⁸

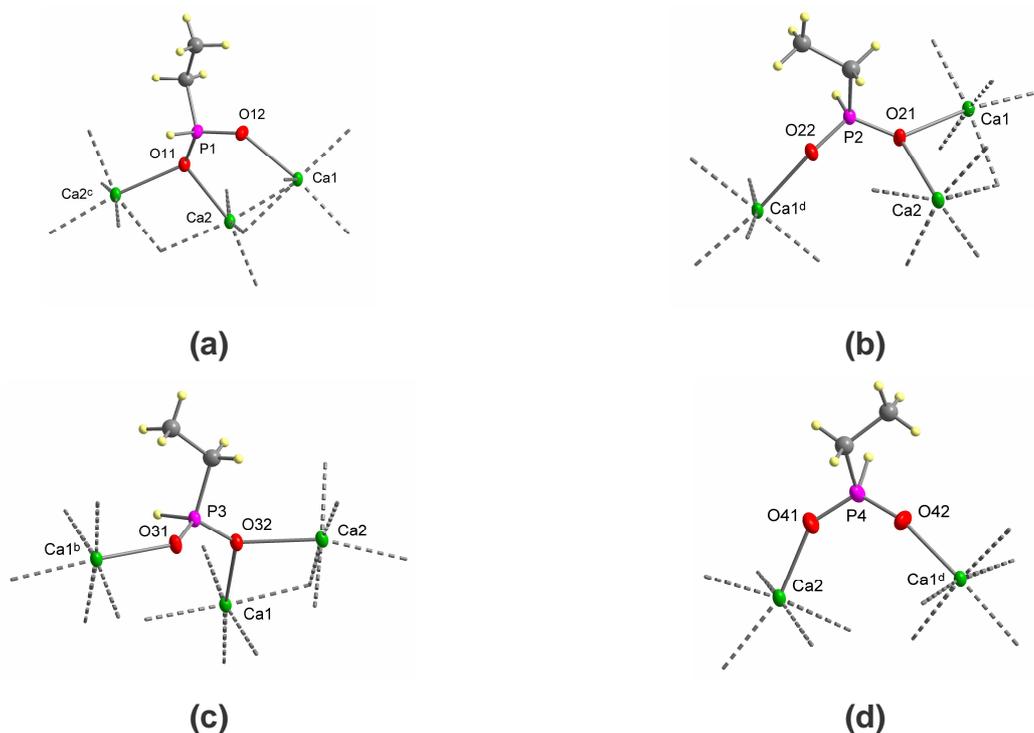


Figura 11. Projeções dos modos de coordenação das quatro unidades do ânion etilfosfinato cristalograficamente independentes (Simetria: $^b2-x, 2-y, -z$; $^c2-x, 1-y, -z$; $^d2-x, -1/2+y, 1/2-z$).^{14,18}

O complexo *catena*-poli-[Ca₂(O₂PHEt)₄(OH₂)] apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que geram uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico *bc*. Os íons Ca²⁺ formam um plano médio tendo os íons Ca²⁺ dispostos alternadamente em forma de *zigzag*. Nesta estrutura, os grupamentos etílicos estão dispostos quase que perpendicularmente ao plano médio formado, constituindo duplas camadas entre a lâmina inorgânica. Observa-se que os grupamentos etila fazem contatos entre as camadas adjacentes por forças de van der Waals. Conforme encontra-se ilustrado na projeção da Figura 12, a distância entre dois planos médios adjacentes equivale ao comprimento do eixo cristalográfico *a*, que é de 12,2082(4) Å.¹⁸

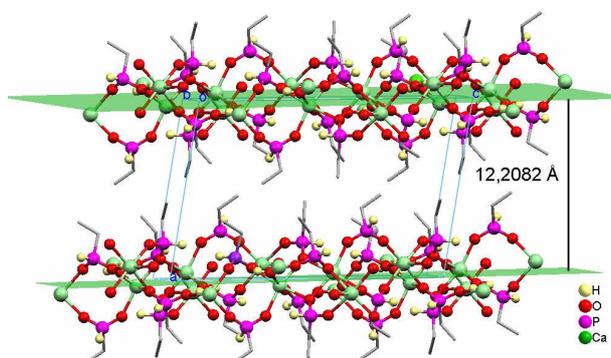


Figura 12. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o complexo *catena*-poli-[Ca₂(O₂PHet)₄(OH₂)].^{14,18}

O complexo *catena*-poli-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)] foi obtido através da cristalização de [Ba(O₂PHPh)₂] em uma solução de água/metanol. Os cristais possuem cela unitária ortorrômbica e pertencem ao grupo espacial *Pnma* (nº 62 – International Tables of Crystallography).¹² O conteúdo da cela deste complexo envolve quatro fórmulas mínimas, sendo que a unidade assimétrica da cela unitária é formada por meia fórmula mínima do complexo *catena*-poli-[Ba(O₂PHPh)₂(OH₂)]. Cada uma destas fórmulas mínimas é formada por dois ânions do ligante fenilfosfinato e uma molécula de água coordenados a partir dos átomos de oxigênio ao íon Ba²⁺. A Figura 13 mostra uma projeção do referido complexo.¹⁸

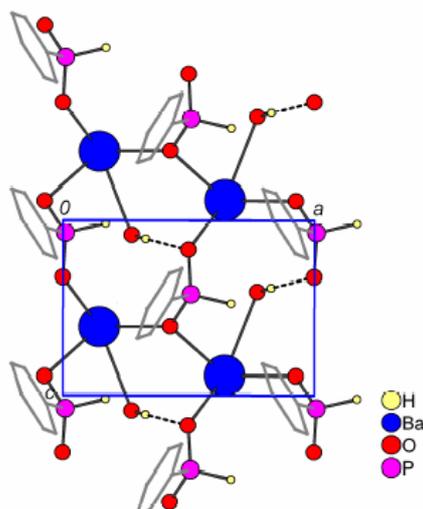


Figura 13. Projeção da estrutura polimérica do complexo *catena*-poli-[Ba(O₂PPh)₂(OH₂)] no plano cristalográfico *ac* com a omissão dos átomos de hidrogênio das fenilas.^{14,18}

Fonte: adaptado de da Silva (2006).

Este complexo apresenta o íon Ba²⁺ em uma geometria de coordenação do tipo prisma trigonal monoencapuzado, salientando-se que os comprimentos das ligações Ba1–O situam-se entre 2,743(3)–2,883(3) Å. Já para os comprimentos de ligação entre os átomos P–O, verificam-se os seguintes valores: P1–O12 = 1,505(2) Å e P1–O11 = 1,499(2) Å. Estes comprimentos de ligação são considerados equivalentes, dentro do erro experimental, podendo-se dizer assim que a carga encontra-se deslocalizada e em ressonância com a ligação dupla.¹⁸

Analisando-se o modo de coordenação do ligante fenilfosfinato ao centro metálico, observa-se que o ligante forma três ligações com três íons Ba²⁺, conforme ilustra a projeção mostrada na Figura 14.¹⁸

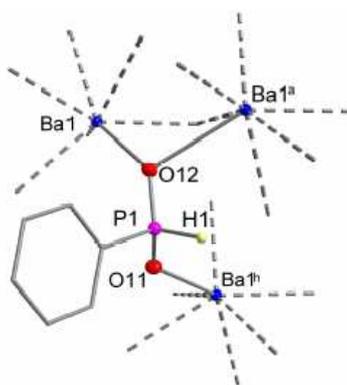


Figura 14. Projeção do modo de coordenação do ânion fenilfosfinato aos centros metálicos para o complexo *catena*-poli-[Ba(O₂PPh)₂(OH₂)] (Simetria: ^a1/2+x, 1/2–y, 3/2–

$z, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$.^{14,18}

O complexo *catena*-poli-[Ba(O₂PhPh)₂(OH₂)] apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas que gera uma rede polimérica bidimensional paralela ao plano cristalográfico *ac*. Os ligantes fenilfosfinato situados acima e abaixo do plano formam uma dupla camada entre a lâmina inorgânica, sendo que entre as camadas de grupamentos fenílicos adjacentes existem interações de van der Waals. Outra característica estrutural analisada refere-se aos valores interplanares apresentados, observando-se que a distância interplanar equivale à metade do comprimento do eixo cristalográfico *b*, que é de 32,2778(17) Å. Logo, a distância entre dois planos adjacentes é igual a 16,1389(17) Å, conforme é mostrado na projeção da Figura 15.¹⁸

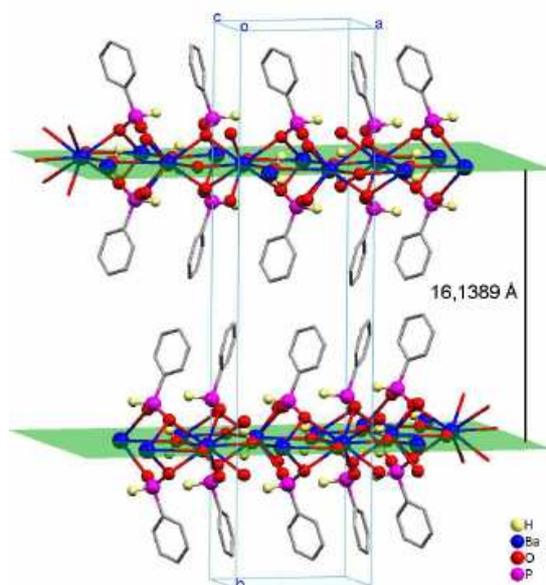


Figura 15. Projeção da distância interplanar entre dois planos adjacentes para o complexo *catena*-poli-[Ba(O₂PhPh)₂(OH₂)].^{14,18}

1.3. Sulfonatos: Complexos de Coordenação

Assim como os fosfinatos e fosfonatos, os sulfonatos apresentam características estruturais semelhantes aos seleninatos e selenonatos, principalmente relacionadas aos modos de coordenação envolvidos. São ligantes obtidos através da oxidação dos sulfinatos²³ ou, em muitos casos, são facilmente preparados pela reação de sulfonação do material de partida desejado.²⁴

Os ligantes do tipo sulfonato apresentam uma grande variedade de modos de

coordenação, atuando em muitos complexos como ligante bidentado (Figura 16, II e VI). Os três átomos de oxigênio ligados ao átomo central de enxofre podem coordenar-se a até seis centros metálicos, conforme encontra-se ilustrado na Figura 16.²⁵

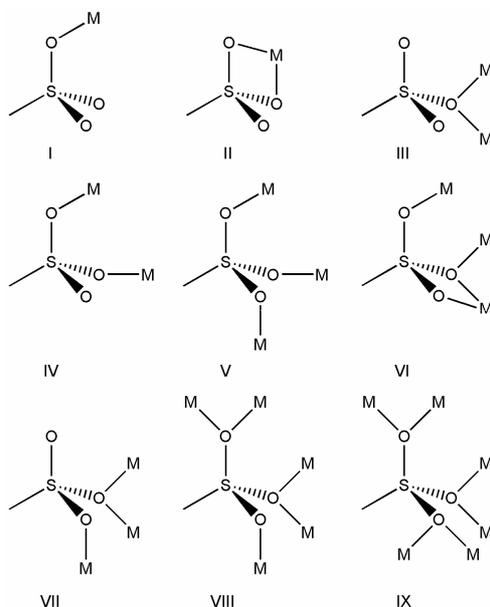


Figura 16. Modos de coordenação conhecidos para ligantes da classe dos sulfonatos.²⁵

Fonte: adaptado da ref. 25.

Analogamente à química de fosfonatos, os sulfonatos metálicos são uma nova classe de materiais que demonstram interessantes propriedades funcionais, como por exemplo, troca iônica. Todavia, em contraste com os ligantes fosfonatos, os grupamentos sulfonatos geralmente atuam como ligantes fracos no que se refere à capacidade de coordenação com centros metálicos.²⁵

Observando-se o favorecimento da coordenação de ligantes sulfonatos com metais alcalinos e alcalinos terrosos, dois novos polímeros de coordenação contendo estruturas lamelares foram sintetizados e caracterizados em 2006: *catena*-poli-[Ba(HL_a)(Cl)] (sistema cristalino monoclinico, grupo espacial *P2₁/c*) e *catena*-poli-[KBa(L_b)(OH₂)₃] (sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial *Pbca*), onde H₂L_a = ácido 4-hidróxifenilsulfônico e H₃L_b = ácido 4-hidróxi-5-nitro-1,3-fenildisulfônico. As fórmulas estruturais destes precursores dos ligantes HL_a⁻ e L_b³⁻ encontram-se ilustradas na Figura 17.²⁵

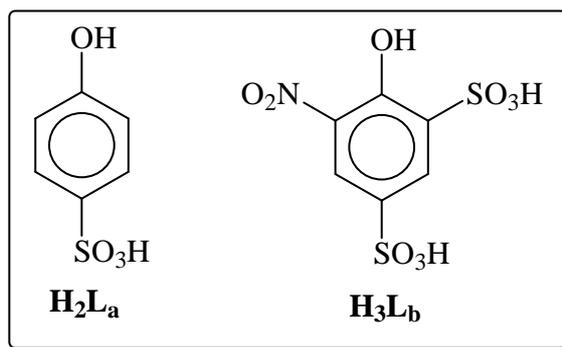


Figura 17. Fórmulas estruturais dos precursores H_2L_a e H_3L_b .²⁵

No complexo *catena*-poli-[Ba(HL_a)(Cl)] o cátion Ba²⁺ possui um número de coordenação igual a nove, sendo coordenado por cinco átomos de oxigênio provenientes dos grupamentos sulfonato de quatro ânions diferentes HL_a⁻, um átomo de oxigênio de um grupamento hidróxido e três ânions cloreto. Na projeção da Figura 18 é mostrada a unidade assimétrica do referido complexo.²⁵

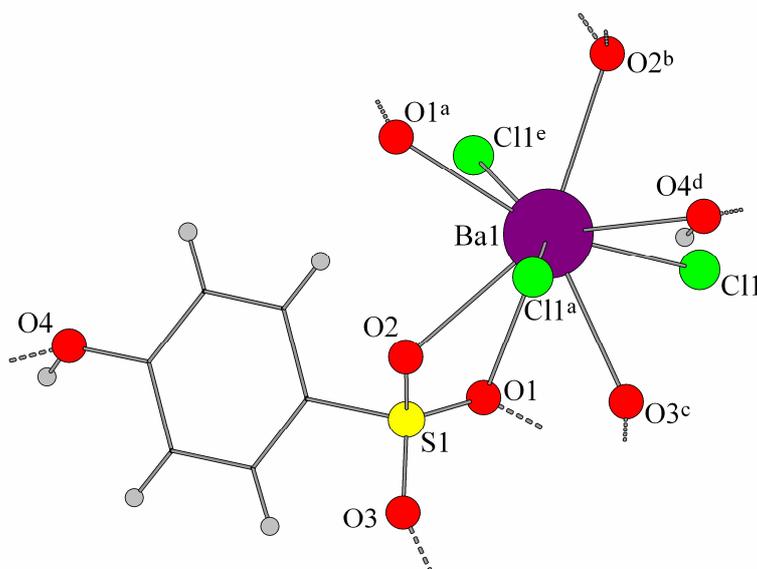


Figura 18. Projeção da unidade assimétrica do *catena*-poli-[Ba(HL_a)(Cl)]. Simetria: ^a x , $1/2-y$, $1/2+z$, ^b $1-x$, $1/2+y$, $5/2-z$, ^c $1-x$, $-y$, $2-z$, ^d $1+x$, $1/2-y$, $1/2+z$, ^e $1-x$, $1-y$, $2-z$.^{14,25}

Os comprimentos das ligações Ba–O (sulfonato) variam de 2,788–3,112 Å, Ba–O (hidroxila) é igual a 2,870 Å e Ba–Cl variam dentro da faixa de 3,113–3,253 Å. Os ângulos entre as ligações O–Ba–O variam de 47,53–148,93°, O–Ba–Cl variam na faixa de 59,11–149,96° e os ângulos Cl–Ba–Cl encontram-se entre 73,70–153,42°.²⁵

A característica mais interessante do complexo *catena*-poli-[Ba(HL_a)(Cl)] refere-se ao modo de coordenação dos ânions cloreto que auxiliam na formação das camadas poliméricas através de ligações em forma de ponte com os centros metálicos de bário. Na Figura 19 encontra-se uma projeção de parte da estrutura polimérica do complexo *catena*-poli-[Ba(HL_a)(Cl)].²⁵

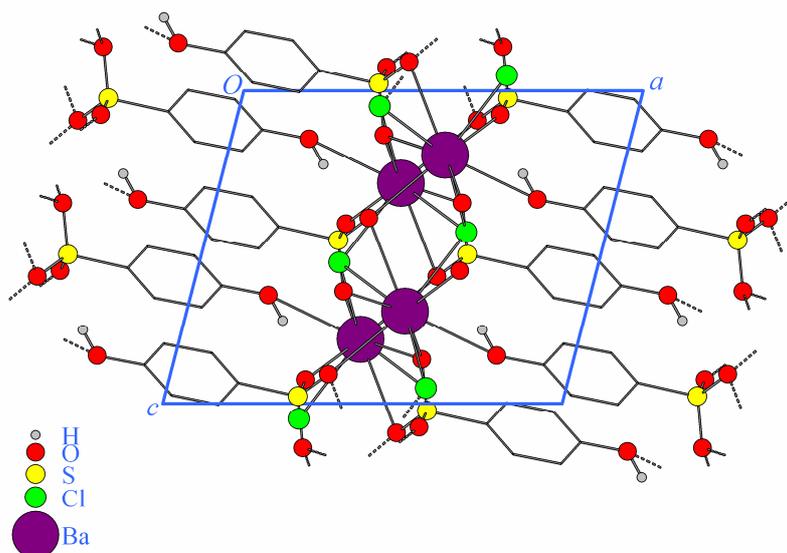


Figura 19. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo *catena*-poli-[Ba(HL_a)(Cl)] na direção do eixo cristalográfico *b*.^{14,25}

O complexo *catena*-poli-[KBa(L_b)(OH₂)₃] apresenta uma unidade assimétrica constituída por um cátion Ba²⁺, um cátion K(I), um ânion L_b³⁻ e três moléculas de água. Conforme é mostrado na Figura 20, o cátion Ba²⁺ apresenta um número de coordenação igual a nove: três átomos de oxigênio do grupamento sulfonato proveniente de três diferentes ânions L_b³⁻, dois átomos de oxigênio de um grupamento hidroxila, um átomo de oxigênio de um grupamento nitro e três moléculas de água.²⁵

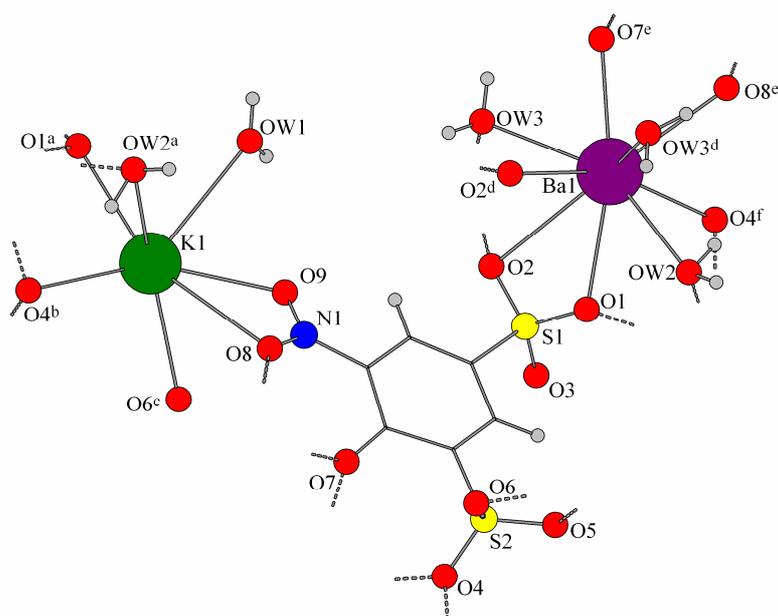


Figura 20. Projeção dos ambientes de coordenação dos cátions Ba^{2+} e K^+ na unidade assimétrica do *catena*-poli- $[\text{KBa}(\text{L}_b)(\text{OH}_2)_3]$. Simetria: ^a $x, 3/2-y, 1/2+z$; ^b $3/2-x, 1-y, 1/2+z$; ^c $-1/2+x, y, 1/2-z$; ^d $1/2+x, y, 1/2-z$; ^e $2-x, 1/2+y, 1/2-z$; ^f $3/2-x, 1/2+y, z$.^{14,25}

Os comprimentos das ligações Ba–O (sulfonato, 2,771, 2,801 e 2,832 Å) são próximos aos comprimentos das ligações Ba–O relatados para complexos similares. Os comprimentos das ligações Ba–O (hidroxila) de 2,702 e 2,904 Å também são próximos daqueles observados em complexos de sulfonato de bário já relatados. Os comprimentos das ligações Ba–O (água) variam de 2,821–2,908 Å e os ângulos O–Ba–O situam-se na faixa de 57,31–165,86°. O comprimento da ligação Ba–O (nitro) é igual a 2,842 Å.²⁵

No complexo *catena*-poli- $[\text{KBa}(\text{L}_b)(\text{OH}_2)_3]$ os cátions Ba^{2+} e K^+ encontram-se ligados através dos grupamentos sulfonato, dos grupamentos nitro e dos átomos de oxigênio proveniente dos grupos hidroxila dos ânions L_b^{3-} , formando dessa maneira camadas poliméricas inorgânicas. O ânion L_b^{3-} atua como um pilar orgânico estrutural onde existem canais ao longo do eixo cristalográfico *a* (Figura 21). Estes canais encontram-se preenchidos com moléculas de água que são fracamente ligadas aos cátions K^+ com comprimentos das ligações K–O iguais a 3,137(7) Å.²⁵

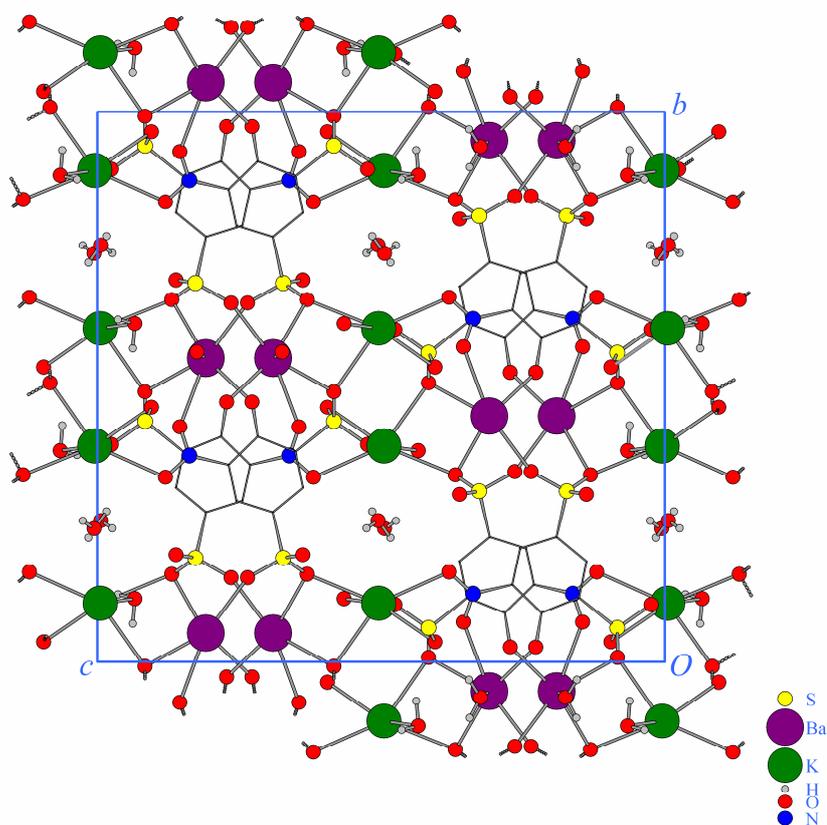


Figura 21. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo *catena*-poli-[KBa(L_b)(OH₂)₃] ao longo do eixo cristalográfico *a*.^{14,25}

CAPÍTULO 2. ESTUDO DAS LIGAÇÕES M–O

Com o objetivo de relacionar as estruturas relacionadas neste trabalho com outras determinadas anteriormente quanto aos comprimentos das ligações envolvendo os centros metálicos Na, Mg, Ca, Sr e Ba, dados estatísticos foram buscados no banco de dados C.S.D. (Cambridge Structural Database)²⁶ considerando-se as seguintes geometrias de coordenação representadas na Figura 22.

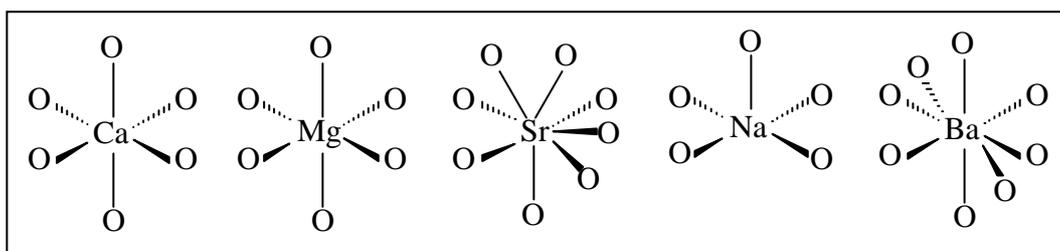


Figura 22. Geometrias de coordenação utilizadas na busca de dados estatísticos no C.S.D.

De acordo com Hambley,²⁷ 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 de forças de van der Waals. Porém, existem exceções em que, embora as distâncias de ligação sejam maiores que a soma de seus respectivos raios, podem ser consideradas como ligações levando-se em conta sua direção e seu ângulo.

Na Tabela 1 encontram-se dispostos dados referentes às ligações M–O bem como dados estatísticos buscados no C.S.D. e que foram empregados na elaboração dos histogramas para uma melhor visualização do conjunto de resultados obtidos.

Tabela 1. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals (Å) e diferença de eletronegatividade para as ligações M–O e dados estatísticos dos histogramas.

	Na–O (piramidal quadrada)	Mg–O (octaédrica)	Ca–O (octaédrica)	Sr–O (entre dodecaédrica e anti-prisma quadrada)	Ba–O (octaédrica)
Raio covalente ²⁸	2,27	2,03	2,47	2,65	2,71
Raio iônico ²⁹	2,07	2,12	2,31	2,52	2,66
Raio van der Waals ³⁰	4,08	3,85	4,12	4,2	4,36
Diferença de eletronegatividade ³¹	2,6	2,3	2,5	2,5	2,6
Número de dados ²⁶	2210	3276	1104	872	873
Média	2,388	2,075	2,335	2,605	2,788
Desvio padrão	0,3512	0,1881	0,1986	0,2810	0,2327
Mínimo	2,032	1,922	2,039	2,292	2,711
Máximo	3,21	2,556	2,696	3,216	3,23

A Figura 23 exibe o histograma referente aos comprimentos de ligações Na–O envolvendo um número de coordenação igual a cinco. Observa-se que a média dos comprimentos das ligações Na–O neste caso é igual a 2,388 Å e que este valor encontra-se acima da soma dos raios iônicos (2,07 Å) e covalentes (2,27 Å).

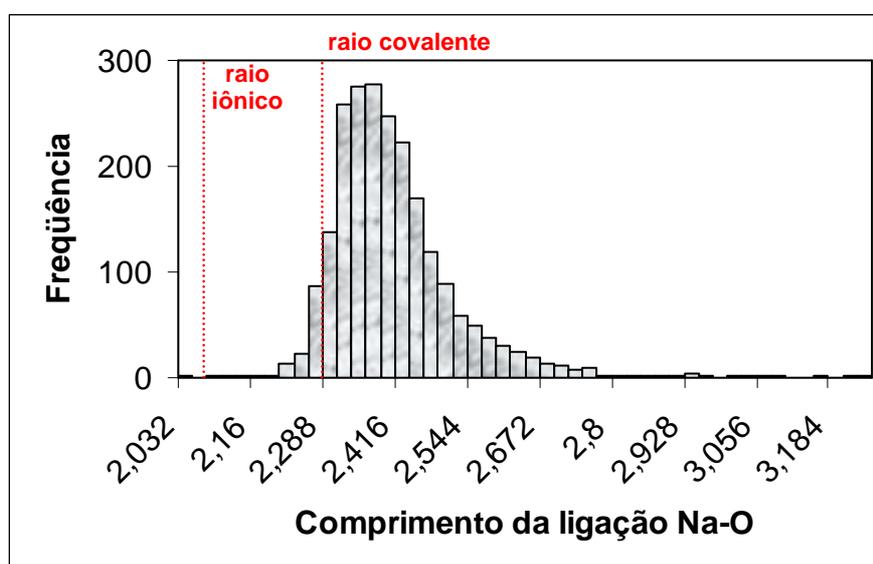


Figura 23. Histograma dos comprimentos da ligação Na–O envolvendo compostos com número de coordenação cinco.

O histograma da Figura 24 mostra a distribuição dos comprimentos de ligações Mg–O pesquisados com um número de coordenação igual a seis. Neste caso a média dos dados obtidos foi de 2,075 Å, sendo que este valor encontra-se acima da soma dos raios

covalentes (2,03 Å) e abaixo da soma dos raios iônicos (2,12 Å).

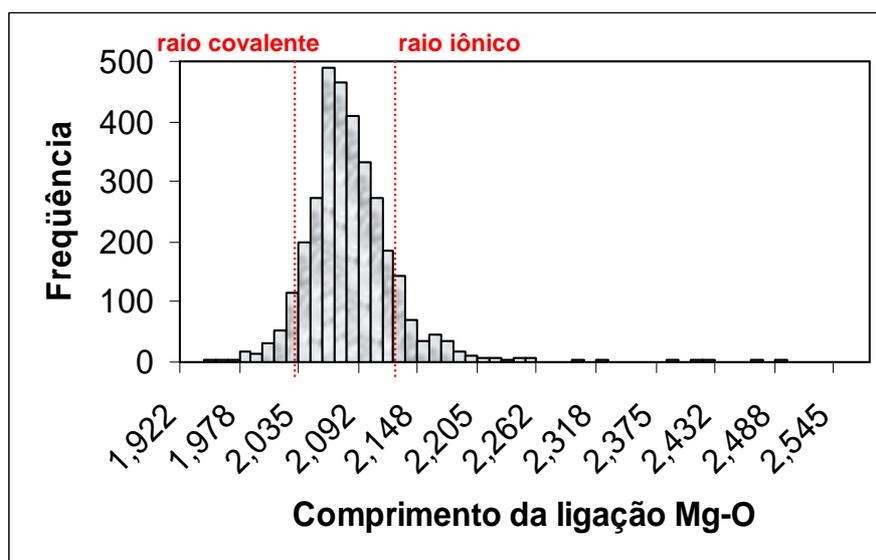


Figura 24. Histograma dos comprimentos da ligação Mg–O envolvendo compostos com número de coordenação seis.

Na Figura 25 encontra-se ilustrado o histograma da distribuição dos comprimentos de ligações Ca–O buscados em compostos similares envolvendo um número de coordenação igual a seis. O valor médio encontrado para este caso foi igual a 2,335 Å e encontra-se acima do valor da soma dos raios iônicos (2,31 Å) e abaixo do valor da soma dos raios covalentes (2,47 Å).

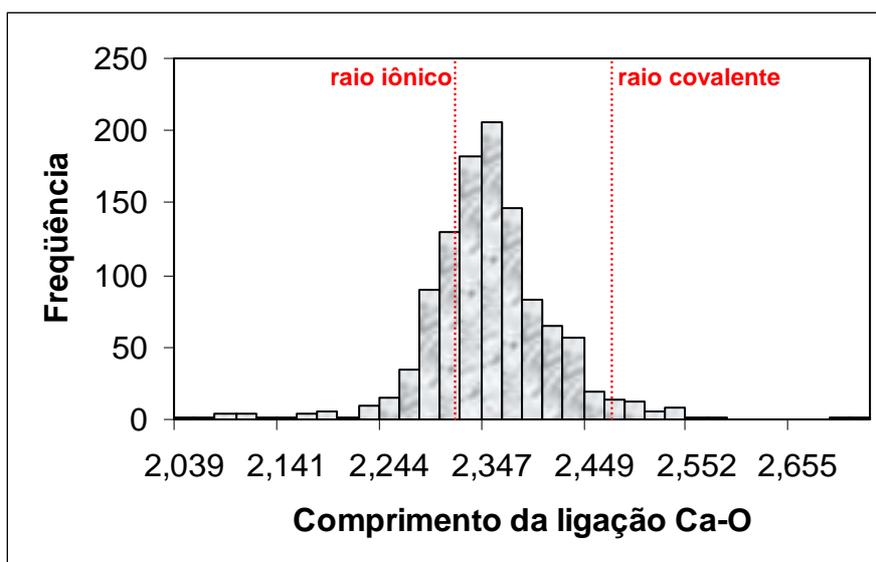


Figura 25. Histograma dos comprimentos da ligação Ca–O envolvendo compostos com número de coordenação seis.

No histograma da Figura 26 encontra-se a distribuição dos comprimentos das ligações Sr–O envolvendo um número de coordenação igual a oito, onde o valor médio encontrado foi igual a 2,605 Å. Este valor encontra-se abaixo da soma dos raios covalentes (2,65 Å) e acima da soma dos raios iônicos (2,52 Å). Cabe salientar que neste caso o número de coordenação oito gera uma geometria em que se observa praticamente uma mistura das formas dodecaédrica e anti-prisma quadrada.

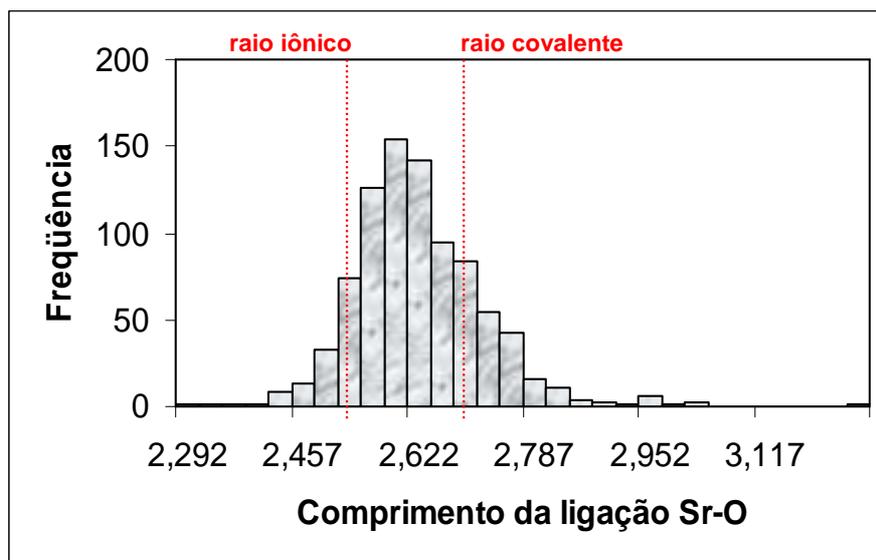


Figura 26. Histograma dos comprimentos da ligação Sr–O envolvendo compostos com número de coordenação oito.

Na Figura 27 encontra-se o histograma para a distribuição dos comprimentos das ligações Ba–O, considerando-se um número de coordenação igual a oito. A partir dos dados estatísticos coletados no banco de dados C.S.D. obteve-se como valor médio para o comprimento das ligações Ba–O em compostos similares 2,788 Å. Este valor encontra-se acima da soma dos raios covalentes (2,71 Å) e iônicos (2,66 Å). Cabe ressaltar que neste caso a geometria de coordenação encontrada foi aproximadamente octaédrica, o que é usualmente comum para um número de coordenação igual a seis.

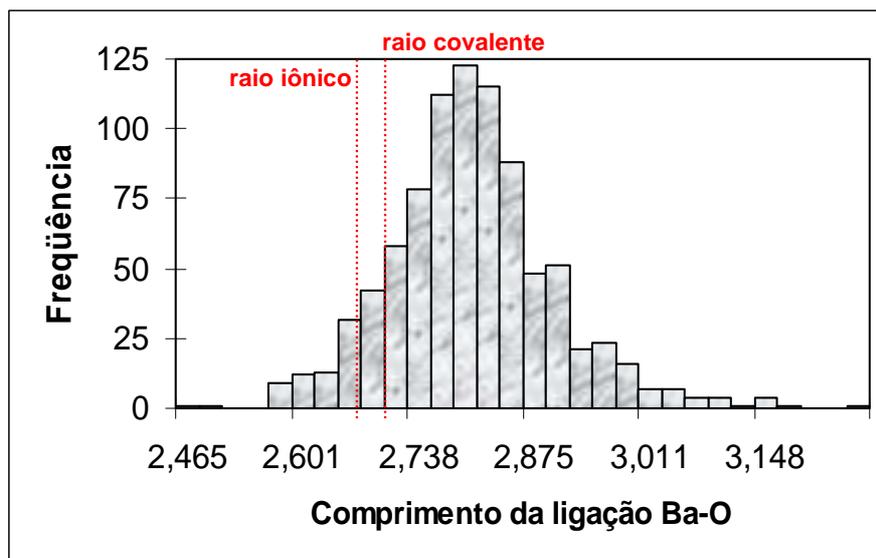


Figura 27. Histograma dos comprimentos da ligação Ba–O envolvendo compostos com número de coordenação oito.

Cabe salientar que o objetivo do levantamento dos dados contidos neste capítulo é utilizar os mesmos como comparativos durante a discussão dos resultados presentes no capítulo 4.

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram realizados em pastilha sólida de brometo de potássio. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 370 – 4000 cm^{-1} . O estudo espectroscópico foi realizado utilizando-se os complexos na forma de pó e também na forma de cristais, sendo que os espectros foram registrados na região de 400 – 4000 cm^{-1} e encontram-se dispostos no Anexo A.

3.1.2. Difração de raios-X em monocristal

Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos complexos foram obtidos em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Bruker X8 Kappa APEX-II CCD 3 Kw *Sealed Tube System*, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$).

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando os pacotes de programas cristalográficos SHELXL97³² e SHELXS97³³. Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier.

As tabelas completas obtidas após a solução e o refinamento das estruturas encontram-se dispostas no Anexo B, sendo que os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas.

	(2)	(4c)	(5)	(6)	(7c)
Fórmula	C ₆ H ₉ O ₄ SeNa	C ₁₂ H ₁₈ O ₈ Se ₂ Mg	C ₂₄ H ₂₂ O ₈ Se ₄ Ca	C ₁₄ H ₁₈ O ₈ Se ₂ Sr	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ Se ₂ Ba
Massa molecular	247,08	472,35	794,16	559,68	523,26
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	triclínico	ortorrômbico	monoclínico
Grupo espacial	<i>Pc</i> (7)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>P-1</i> (2)	<i>Pnma</i> (62)	<i>C2/m</i> (12)
<i>a</i> (Å)	6,0576(5)	13,9470(5)	5,9262(2)	11,3610(7)	6,3685(10)
<i>b</i> (Å)	13,8771(11)	5,0443(2)	10,0707(4)	6,9836(4)	6,8811(12)
<i>c</i> (Å)	6,0733(6)	11,9802(5)	11,2799(4)	24,6038(14)	15,549(3)
α (°)	90	90	91,496(2)	90	90
β (°)	116,052(5)	90,985(3)	94,201(2)	90	94,436(8)
γ (°)	90	90	92,269(2)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	458,66(7)	842,72(6)	670,58(4)	1952,1(2)	679,33(19)
<i>Z</i>	2	2	2	4	2
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1,789	1,791	1,967	1,959	2,774
μ (mm ⁻¹)	4,112	4,452	5,708	6,533	8,316
<i>F</i> (000)	244	448	386	1120	536
Tamanho do cristal (mm)	0,02 x 0,14 x 0,3	0,33 x 0,03 x 0,03	0,72 x 0,08 x 0,04	0,19 x 0,07 x 0,04	0,29 x 0,23 x 0,06
Temperatura (K)	293	100	293	293	100
Faixa de θ (°)	2,94 – 29,73	3,40 – 30,49	3,45 – 28,32	2,44 – 30,36	2,63 – 30,76
Reflexões coletadas	5864	11260	15760	10686	4489
Reflexões independentes	2198	2567	3320	2766	1136
<i>R</i> _{int}	0,0672	0,0562	0,0310	0,0574	0,0334
Goof sobre <i>F</i>	0,990	1,008	1,093	1,117	1,141
<i>R</i> finais [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ : 0,0470	<i>R</i> ₁ : 0,0339	<i>R</i> ₁ : 0,0212	<i>R</i> ₁ : 0,0493	<i>R</i> ₁ : 0,0400
	<i>wR</i> ₂ : 0,0668	<i>wR</i> ₂ : 0,0629	<i>wR</i> ₂ : 0,0605	<i>wR</i> ₂ : 0,1280	<i>wR</i> ₂ : 0,1269
<i>R</i> (todos os dados)	<i>R</i> ₁ : 0,1065	<i>R</i> ₁ : 0,0595	<i>R</i> ₁ : 0,0262	<i>R</i> ₁ : 0,0963	<i>R</i> ₁ : 0,0451
	<i>wR</i> ₂ : 0,0791	<i>wR</i> ₂ : 0,0706	<i>wR</i> ₂ : 0,0624	<i>wR</i> ₂ : 0,1388	<i>wR</i> ₂ : 0,1331
<i>T</i> _{min}	0,52628	0,3202	0,1048	0,3699	0,1965
<i>T</i> _{max}	0,91986	0,8776	0,8038	0,7801	0,6353
Correção de absorção	gaussiano	numérico	numérico	numérico	numérico
Parâmetro Flack	0,064(19)	–	–	–	–

3.1.3. Análise termogravimétrica (TGA/DTA)

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) foi realizada em um equipamento DTG-60WS da marca Shimadzu, utilizando-se 10 °C por minuto como condição analítica para todos os complexos analisados. Realizou-se ainda, quando possível, a análise dos resíduos provenientes do TGA/DTA através de espectroscopia na região do infravermelho. Dependendo da amostra, a análise foi conduzida até 600 °C ou até 900 °C. Para alguns complexos não foi possível realizar o registro dos dados referentes à variação da energia dos processos (DTA) devido a problemas técnicos no equipamento.

3.1.4. Análise elementar

Os complexos foram analisados quanto aos elementos carbono e hidrogênio em um equipamento Analisador Elementar modelo FlashEA 1112 da marca Thermo Electron. Como substância padrão utilizada para calibrar o equipamento foi empregado o 2,5-bis(5-tert-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno (C₂₆H₂₆N₂O₂S, BBOT) que apresenta 72,53% de C,

6,09% de H, 6,51% de N, 7,44% de S e 7,43% de O.

3.1.5. Solventes e reagentes

Todos os solventes e reagentes foram utilizados conforme recebidos, com exceção dos solventes éter etílico e metanol e dos acetatos metálicos, que foram secos antes do uso conforme técnicas usuais descritas na literatura³⁴ (utilizando-se aquecimento em estufa a temperatura de 100 °C para todos os acetatos metálicos).

3.1.6. Programas

Os programas Omnic³⁵ e Diamond¹⁴ foram empregados respectivamente para a edição dos espectros de infravermelho e para criação das projeções das estruturas cristalinas dos complexos determinadas através de difração de raios-X em monocristal.

3.1.7. Difração de raios-X em pó

Os dados referentes à difração de raios-X em pó foram coletados em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XD-7A, com tubo de cobre, com comprimento de onda de 1,54056 Å no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria. Os dados foram coletados na faixa de 2–60° para 2θ com passo igual a 0,05° e modo de tempo fixo. Foi utilizado um filtro de Ni para reduzir a radiação Cu K_{β} , sendo o comprimento de onda da radiação Cu K_{α} considerado igual a 1,5418 Å para fins de cálculos (média harmônica entre $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$).

3.1.8. Ponto de fusão

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

3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1. Síntese do disseleneto de difenila

A síntese do disseleneto de difenila foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura³⁶, sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas.

Inicialmente, para a obtenção do brometo de fenilmagnésio, adicionaram-se a um balão de três entradas 1,550 g (63,77 mmols) de magnésio (previamente tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹) juntamente com uma quantidade catalítica de iodo. O sistema foi então evacuado e mantido sob atmosfera de argônio.

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

Após a formação do brometo de fenilmagnésio, adicionaram-se 5,000 g (63,32 mmols) de selênio elementar ao balão utilizando-se um funil de adição de sólidos. Após a adição de todo o selênio manteve-se o sistema sob refluxo e atmosfera de argônio por uma hora. Em seguida, abriu-se o sistema e deixou-se resfriar até temperatura ambiente. Neutralizou-se a mistura reacional com gotas de solução saturada de cloreto de amônio mantendo-se a mistura em banho de gelo. Após cerca de 24 horas procedeu-se a adição de água deionizada ao balão e realizou-se a extração do disseleneto de difenila com éter etílico, secando-se a fase orgânica com sulfato de magnésio anidro e procedendo-se a redução do volume de solvente utilizando-se um rotaevaporador. Adicionou-se etanol e manteve-se esta solução final sob refrigeração (cerca de 4 °C) para ocorrer a formação do disseleneto de difenila. Este produto final de coloração amarela foi então filtrado em um funil de placa porosa, lavado com etanol e seco a temperatura ambiente em um dessecador; *rendimento*: 4,937 g (50%) (em relação à quantidade de Se^o utilizada); *ponto de fusão*: 63–65 °C.

3.2.2. Síntese do ácido fenilselenínico

A obtenção do ácido fenilselenínico foi realizada segundo a reação de oxidação com peróxido de hidrogênio concentrado a baixa temperatura.¹⁵

Em um balão de 100 mL dissolveram-se 3,000 g (9,62 mmols) de disseleneto de difenila em 10 mL de 1,4-dioxano. A mistura reacional foi resfriada em banho de gelo, adicionando-se logo em seguida 1,2 mL (49,41 mmols) de peróxido de hidrogênio concentrado (28%) gota a gota até ocorrer a formação de um produto com coloração branca. O produto foi filtrado em um funil de placa porosa e lavado com éter etílico, secando-se o mesmo sob vácuo; *rendimento*: 2,744 g (75,5%) (em relação à quantidade de disseleneto de difenila empregada); *ponto de fusão*: 106–108 °C.

3.2.3. Síntese dos complexos de metais alcalinos e alcalinos terrosos

Complexos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos envolvendo o ligante fenilseleninato foram sintetizados partindo-se dos seus respectivos acetatos e do ácido fenilselenínico como precursor para a formação do ligante. Como base de cálculo considerou-se os rendimentos obtidos relativos à quantidade de cada acetato metálico utilizada. Como rotas de síntese utilizaram-se as metodologias que se seguem:

1) Para o complexo Poli-[Li(O₂SePh)] (1): a uma solução contendo 70 mg (1,06 mmols) de acetato de lítio em metanol adicionou-se gota a gota uma segunda solução contendo 200 mg (1,06 mmols) de ácido fenilselenínico em metanol. A mistura reacional foi submetida à agitação mecânica constante e mantida a temperatura ambiente por um período de uma hora e trinta minutos. Após este período, a solução obtida foi filtrada em uma pipeta de Pasteur contendo o meio filtrante celite para a remoção de possíveis materiais insolúveis. A evaporação lenta do metanol desta solução em um dessecador resultou na formação de cristais que foram lavados com n-hexano para a remoção do ácido acético residual proveniente da reação; *rendimento*: 41 mg (20%) (cristais); *ponto de fusão*: acima de 250 °C;

2) Para o complexo Catena-Poli-[Na(O₂SePh)(OH₂)₂] (2): a uma solução contendo 36 mg (0,44 mmols) de acetato de sódio em metanol adicionou-se gota a gota uma segunda solução contendo de 50 mg (0,26 mmols) ácido fenilselenínico em metanol.

Esta mistura reacional foi submetida aos mesmos procedimentos realizados para **(1)** a partir do procedimento de agitação da mistura reacional; *rendimento*: 75 mg (69,3%) (cristais); *ponto de fusão*: acima de 250 °C; *Análise elementar (calculado)*: C 29,14%; H 3,64%; *observado*: C 31,25% ± 0,17; H 3,55% ± 0,08;

3) Para o complexo Poli-[K(O₂SePh)] (3): a uma solução contendo 39 mg (0,40 mmols) de acetato de potássio em metanol adicionou-se gota a gota uma segunda solução contendo 75 mg (0,40 mmols) de ácido fenilselenínico em metanol. Esta mistura reacional foi submetida aos mesmos procedimentos realizados para **(1)** a partir do procedimento de agitação da mistura reacional; *rendimento*: 25 mg (27,8%) (cristais); *ponto de fusão*: acima de 250 °C;

4) Para o complexo Poli-[Mg(O₂SePh)₂] (4p): a uma solução contendo 57 mg (0,26 mmols) de acetato de magnésio em metanol adicionou-se gota a gota uma segunda solução contendo 100 mg (0,53 mmols) de ácido fenilselenínico em metanol. Esta mistura reacional foi submetida às mesmas condições experimentais de agitação, temperatura e tempo utilizadas para **(1)**, obtendo-se um pó de coloração branca que foi filtrado a vácuo em um funil de placa porosa, lavado com metanol e seco a temperatura ambiente em um dessecador; *rendimento*: 28 mg (17,85%); *ponto de fusão*: acima de 250 °C;

5) Para o complexo Poli-[Mg(O₂SePh)₂(OH₂)₄] (4c): realizou-se a dissolução de 50 mg (0,12 mmols) do complexo **(4p)** em algumas gotas de hidróxido de amônio concentrado sob agitação mecânica constante e a temperatura ambiente. A solução assim obtida foi filtrada em pipeta de Pasteur contendo celite para a remoção de possíveis materiais insolúveis e lentamente evaporada no interior de um dessecador, obtendo-se a forma cristalina **(4c)**; *rendimento*: 15 mg (25,43%); *ponto de fusão*: acima de 250 °C; *Análise elementar (calculado)*: C 30,49%; H 3,81%; *observado*: C 30,85% ± 0,02; H 3,30% ± 0,04;

6) Para o complexo Catena-Poli-[Ca(O₂SePh)₂(HO₂SePh)₂] (5): a uma suspensão contendo 60 mg (0,38 mmols) de acetato de cálcio em metanol adicionou-se gota a gota uma solução contendo 150 mg (0,80 mmols) de ácido fenilselenínico em metanol. Esta mistura reacional foi submetida aos mesmos procedimentos realizados para **(1)** a partir do procedimento de agitação da mistura reacional; *rendimento*: 47 mg (15,8%) (cristais); *ponto de fusão*: acima de 250 °C; *Análise elementar (calculado)*: C 36,26%; H 2,77%; *observado*: C 35,11% ± 0,18; H 2,57% ± 0,02;

7) Para o complexo *Catena-Poli-[Sr(O₂SePh)(HO₂SePh)(O₂C₂H₃)(OH₂)]·2H₂O (6)*: a uma suspensão contendo 27 mg (0,13 mmols) de acetato de estrôncio em metanol adicionou-se gota a gota uma solução contendo 100 mg (0,53 mmols) de ácido fenilselenínico em metanol. Esta mistura reacional foi submetida aos mesmos procedimentos realizados para **(1)** a partir do procedimento de agitação da mistura reacional; *rendimento*: 19 mg (26,3%) (cristais); *ponto de fusão*: acima de 250 °C; *Análise elementar (calculado)*: C 29,23%; H 2,96%; *observado*: C 27,75% ± 0,09; H 3,21%;

8) Para o complexo *Poli-[Ba(O₂SePh)₂] (7p)*: a uma suspensão contendo 130 mg (0,51 mmols) de acetato de bário em metanol adicionou-se gota a gota uma solução contendo 154 mg (0,81 mmols) de ácido fenilselenínico em metanol. Esta mistura reacional foi submetida às mesmas condições experimentais de agitação, temperatura e tempo utilizadas para **(1)**, obtendo-se um pó de coloração branca que foi filtrado a vácuo em um funil de placa porosa, lavado com metanol e seco a temperatura ambiente em um dessecador; *rendimento*: 173 mg (66,5%); *ponto de fusão*: acima de 250 °C;

9) Para o complexo *Catena-Poli-[Ba(O₂SePh)₂] (7c)*: realizou-se a dissolução de 50 mg (0,1 mmols) do complexo **(7p)** em algumas gotas de água deionizada sob agitação mecânica constante e a temperatura ambiente. A solução assim obtida foi filtrada em pipeta de Pasteur contendo celite para a remoção de possíveis materiais insolúveis e lentamente evaporada no interior de um dessecador, obtendo-se a forma cristalina **(7c)**; *rendimento*: 14 mg (29,3%); *ponto de fusão*: acima de 250 °C; *Análise elementar (calculado)*: C 28,07%; H 1,95%; *observado*: C 25,73% ± 0,13; H 1,54% ± 0,05.

3.2.4. Avaliação das alterações nas fases cristalinas dos compostos (2), (4c) e (5) frente a diferentes condições experimentais

Este estudo foi realizado utilizando-se um dessecador contendo uma solução saturada de KBr, que apresenta teoricamente cerca de 47% de umidade. Dessa maneira, amostras dos produtos **(2)**, **(4c)** e **(5)** foram expostas por períodos de uma hora e de três horas ao ar úmido com o objetivo de avaliar possíveis alterações na cristalinidade dos compostos obtidos. Após estes períodos de tempo, as amostras foram secas em dessecador a temperatura ambiente, visando-se investigar a reversibilidade dos processos de modificação nas fases cristalinas. A análise das amostras para o acompanhamento do experimento foi realizada empregando-se a técnica de difração de

raios-X em pó nas mesmas condições citadas no item 3.1.7.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise do ácido fenilselenínico

O ácido fenilselenínico que foi empregado como precursor para a formação do ligante fenilseleninato foi caracterizado através de ponto de fusão, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho antes de ser utilizado. Esta última técnica também foi utilizada na verificação da ausência de água no bromobenzeno destilado empregado na síntese do brometo de fenilmagnésio. Do ponto de vista sintético, a Figura 28 mostra as rotas adotadas para a obtenção dos produtos disseleneto de difenila e ácido fenilselenínico.

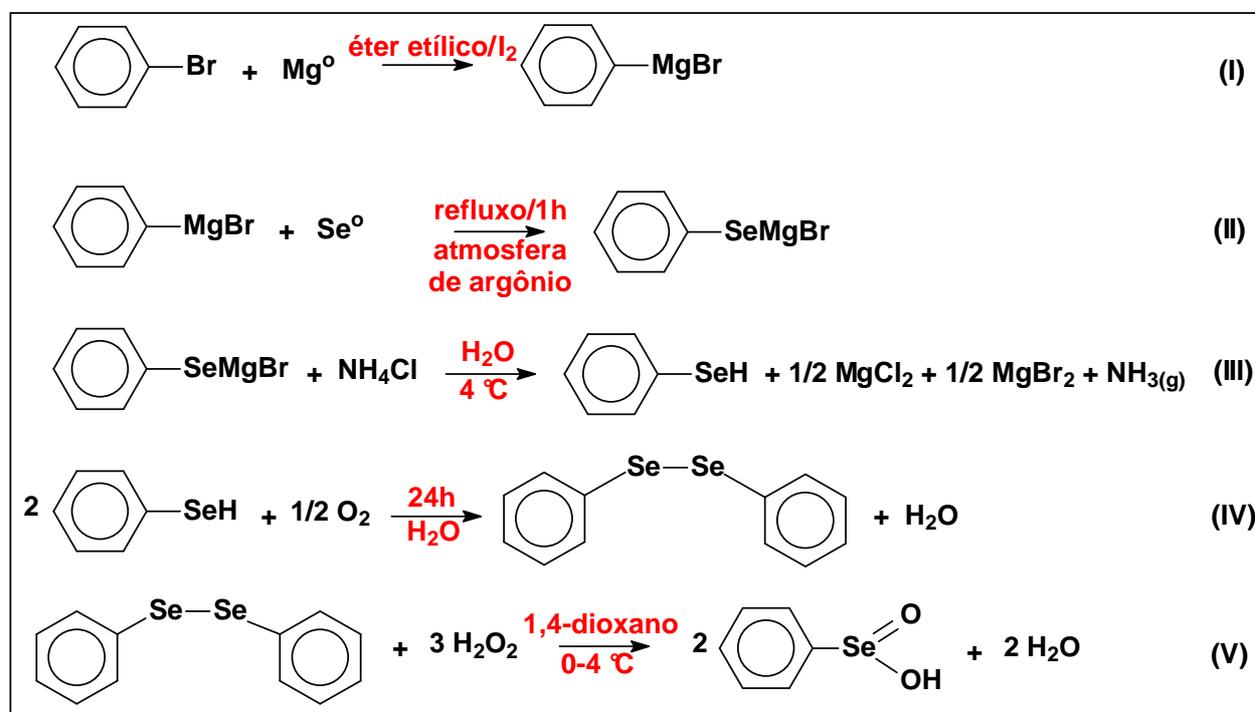


Figura 28. Rotas sintéticas utilizadas na obtenção dos produtos disseleneto de difenila e ácido fenilselenínico.

A Tabela 3 mostra os diversos tipos de movimentos moleculares característicos do ligante fenilseleninato e que foram observados em todos os complexos apresentados neste trabalho.

Tabela 3. Principais tipos de movimentos moleculares observados nos complexos sintetizados através de análise por espectroscopia na região do infravermelho.³⁷

Movimento molecular
v O–H (com ligações de hidrogênio, banda forte e larga)
v C–H (aromático, banda moderada)
v C=C (aromático, banda variável)
δ C–H (aromático, no plano)
δ C–H (aromático, fora do plano)
δ C=C (aromático, fora do plano)
v C–Se–O (combinações de modos vibracionais)*
v O–Se–O (combinações de modos vibracionais)*

* A sugestão da existência destas combinações de modos vibracionais tem como base cálculos realizados utilizando os programas GAMESS³⁸ e MOPAC.³⁹

Através da análise dos diversos espectros de infravermelho registrados verificou-se que a região de maior significância para distinção entre reagentes e produtos situa-se na faixa de 2000 – 500 cm^{-1} . Desta maneira, os espectros de infravermelho de reagentes e produtos foram sobrepostos nesta região com o objetivo de facilitar a visualização e a avaliação da transformação de reagentes em produtos. Os espectros de infravermelho completos na região de 4000 – 500 cm^{-1} encontram-se dispostos no Anexo A no final deste trabalho.

A análise espectroscópica na região de 2000 – 500 cm^{-1} do precursor do ácido fenilselenínico, o disseleneto de difenila, não revelou a presença de novas bandas quando comparado com o espectro do material de partida, o bromobenzeno, conforme se observa na Figura 29. Cabe salientar que a banda larga presente na região em torno de 1600 cm^{-1} no espectro do disseleneto de difenila se deve a presença de água no KBr utilizado para análise.

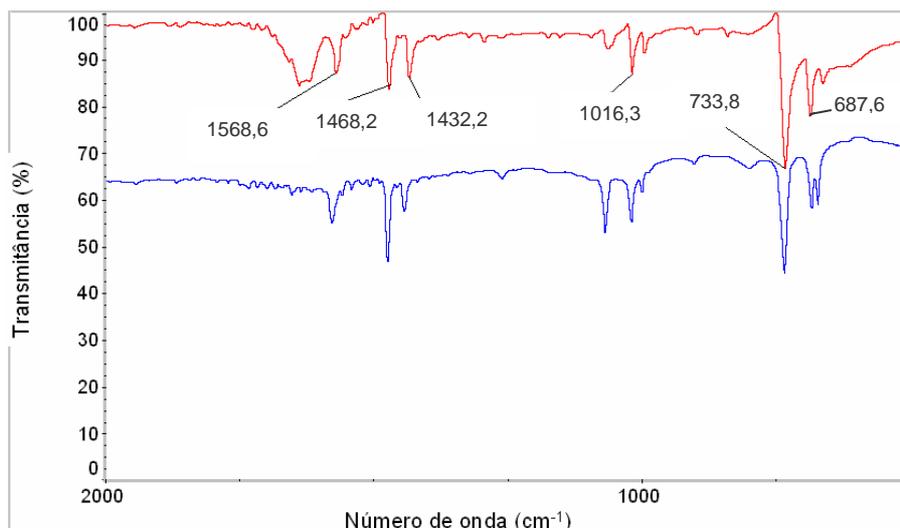


Figura 29. Espectro de infravermelho do disseleneto de difenila (—) e do bromobenzeno destilado (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

As bandas evidenciadas nos espectros da Figura 29 referem-se à presença do grupamento fenila (cm^{-1}): 1568,6, 1468,2 e 1432,2 (ν C=C aromático); 1016,3 (δ C-H aromático, no plano); 733,8 (δ C-H aromático, fora do plano) e 687,6 (δ C=C aromático, fora do plano).³⁷ Os modos vibracionais relativos às ligações Se–Se e Se–C não foram observados no espectro do disseleneto de difenila devido a apresentarem bandas em números de onda inferiores a 400 cm^{-1} .^{38,39} Conforme pode ser verificado no espectro do ácido fenilselenínico (Figura 30), apenas combinações de modos vibracionais do tipo C–Se–O/O–Se–O podem ser observados na faixa de 2000 – 500 cm^{-1} , caracterizadas pelo surgimento de novas bandas.

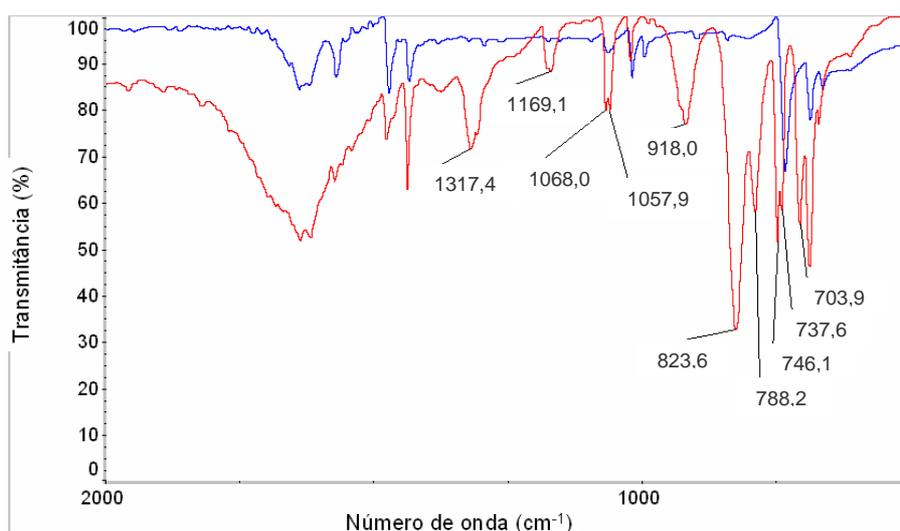


Figura 30. Espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico (—) e do disseleneto de difenila (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

A oxidação do disseleneto de difenila em ácido fenilselenínico ocasionou o surgimento de cinco novas bandas significativas no espectro do ácido mostrado na Figura 30 (cm^{-1}): 1317,4, 1169,1, 918,0, 823,6 e 788,2 (ν C–Se–O/ ν O–Se–O). Além disso, o alargamento da banda situada na região próxima de 1600 cm^{-1} refere-se à presença de moléculas de água realizando interações do tipo ligações de hidrogênio com o grupamento –OH do ácido fenilselenínico.³⁷ Nos complexos sintetizados neste trabalho, as bandas utilizadas para a confirmação da presença de movimentos moleculares do tipo ν C–Se–O/ ν O–Se–O foram as mais intensas: $823,6 \text{ cm}^{-1}$ e $788,2 \text{ cm}^{-1}$. As bandas situadas em $746,1 \text{ cm}^{-1}$, $737,6 \text{ cm}^{-1}$ e $703,9 \text{ cm}^{-1}$ referem-se às deformações que ocorrem devido à presença do grupamento fenila no ácido fenilselenínico.

O estudo térmico do ácido fenilselenínico revelou uma perda de massa de 8,343% (equivalente a cerca de 18 g mol^{-1}) próxima à temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, confirmando a presença de uma molécula de água para cada molécula de ácido fenilselenínico realizando ligações de hidrogênio segundo os dados espectroscópicos anteriores. Na faixa de temperatura que varia de $190,39 \text{ }^\circ\text{C}$ a $258,45 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma perda de massa correspondente a 87,450% que se refere à volatilização do ácido fenilselenínico através da formação de compostos moleculares estáveis, como por exemplo, o disseleneto de difenila (Ph_2Se_2), ou menos comumente moléculas de $\text{Ph}_2\text{Se}=\text{O}$. Desta maneira, o ensaio termogravimétrico deste produto revelou-se como uma ferramenta bastante útil na determinação do grau de pureza do mesmo. Na Figura 31 encontra-se a curva de perda de massa proveniente da análise termogravimétrica do ácido fenilselenínico.

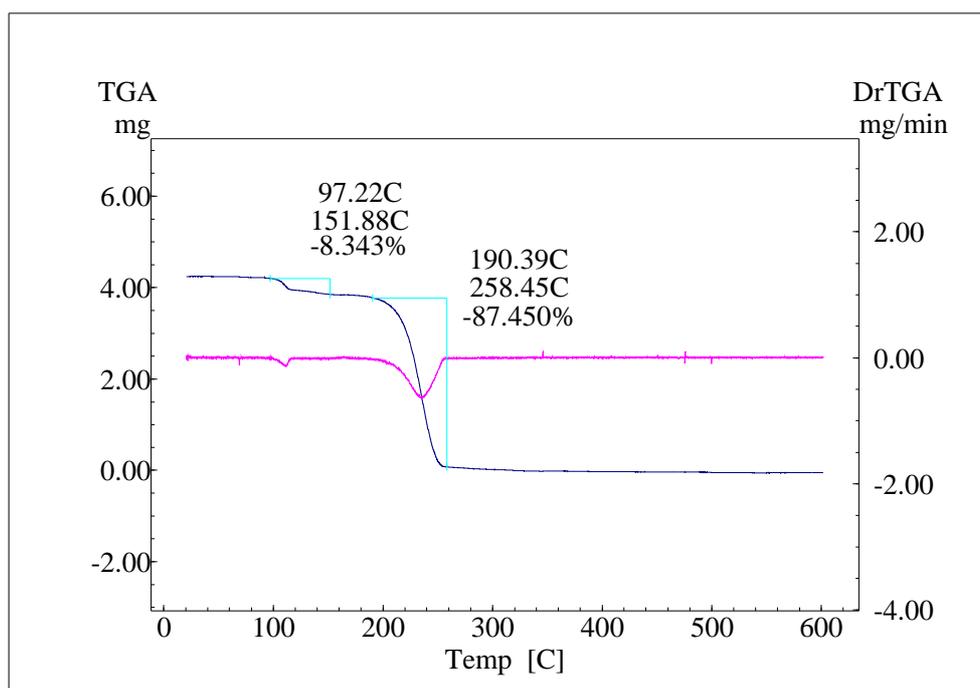


Figura 31. Resultado da análise termogravimétrica para o ácido fenilselenínico. Curva de perda de massa (TGA —) e 1ª derivada (—).

4.2. Análise dos complexos poli-[Li(O₂SePh)] (1) e poli-[K(O₂SePh)] (3)

Os compostos dos metais lítio e potássio formaram cristais com a forma de agulhas incolores e muito finas, sendo que a Figura 32 ilustra as rotas de síntese empregadas.

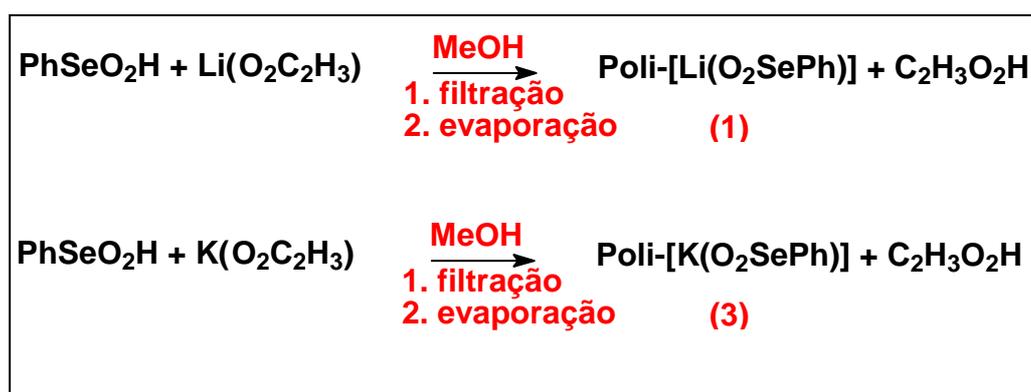


Figura 32. Rotas sintéticas utilizadas na obtenção dos produtos (1) e (3).

A análise de cristais dos complexos (1) e (3) através de difração de raios-X em monocristal apresentou como resultado a ausência quase que total de reflexões no

difratograma, tratando-se dessa maneira de uma amostra com característica amorfa. Entretanto, a análise do ponto de fusão dos dois compostos revelou a provável formação de sólidos poliméricos, uma vez que não se verificou a fusão ou mesmo alterações indicativas de decomposição até a temperatura de 250°C.

A partir desta observação realizou-se a análise por espectroscopia de infravermelho, que revelou a presença de bandas compatíveis com aquelas existentes no espectro do ácido fenilselenínico, que caracterizam a presença do grupamento fenila desse ligante (cm^{-1}): região situada entre 1430 e 1500 (ν C=C aromático), região próxima de 1070 (δ C–H aromático, no plano), região próxima de 740 (δ C–H aromático, fora do plano) e região próxima de 690 (δ C=C aromático, fora do plano).³⁷ Conforme se pode verificar nas sobreposições de espectros mostradas nas Figuras 33 e 34, para o complexo **(1)** as associações de movimentos moleculares do tipo ν O–Se–O e ν C–Se–O manifestam-se nos seguintes números de onda (cm^{-1}): 843,8, 813,5 e 788,2. Para o complexo **(3)** apenas duas bandas podem ser observadas, nas regiões de 824,3 cm^{-1} e 788,3 cm^{-1} .

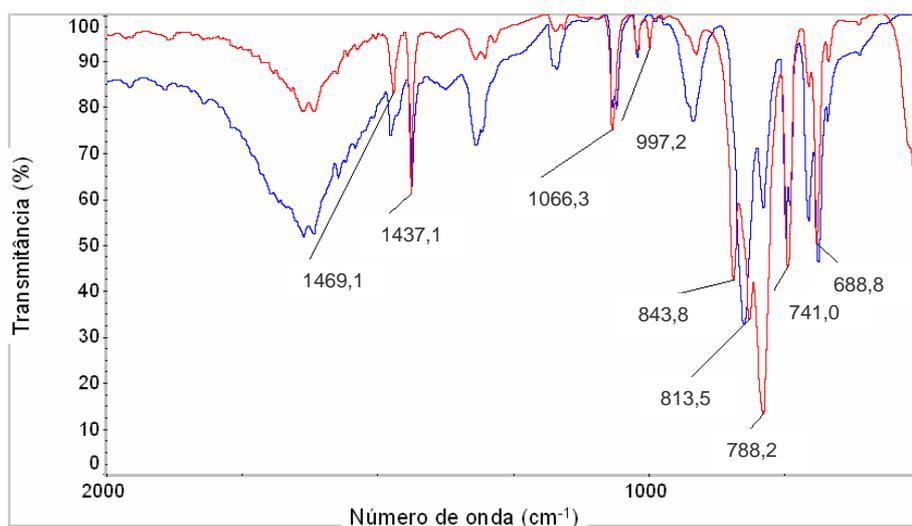


Figura 33. Espectro de infravermelho do complexo **(1)** (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

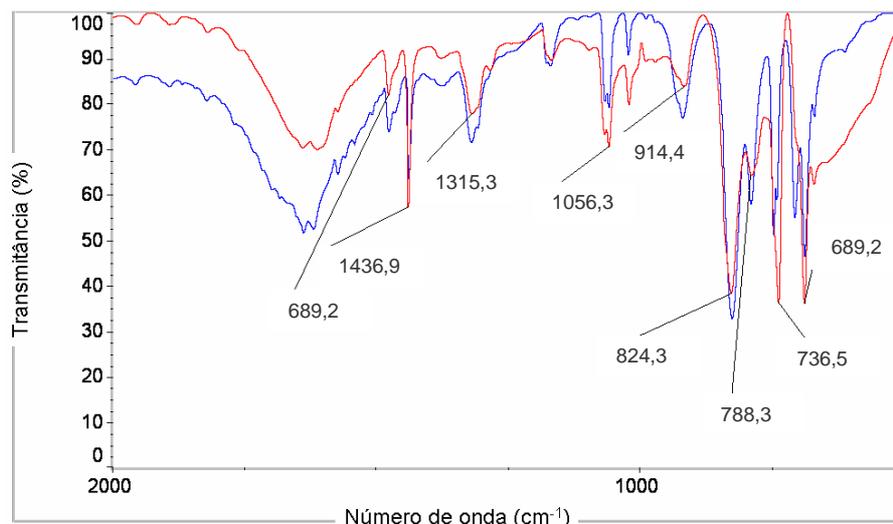


Figura 34. Espectro de infravermelho do complexo **(3)** (—) e do ácido fenilselenínico (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

4.3. Análises e discussão estrutural do complexo *catena*-poli- $[\text{Na}(\text{O}_2\text{SePh})(\text{OH}_2)_2]$ **(2)**

O complexo **(2)** formou cristais pertencentes ao grupo espacial não-centrosimétrico *Pc* (sistema cristalino monoclinico), apresentando um valor para o parâmetro Flack igual a 0,064(19). Este importante parâmetro com valor próximo de zero indica uma correta solução da estrutura cristalina, sendo que valores próximos da unidade indicam que a estrutura encontra-se invertida. Cabe salientar que as duas moléculas de água presentes nesta estrutura cristalina podem ser provenientes da atmosfera ou do próprio ácido fenilselenínico, uma vez que os demais reagentes de partida foram previamente secos antes do uso (obtenção do produto na Figura 35).

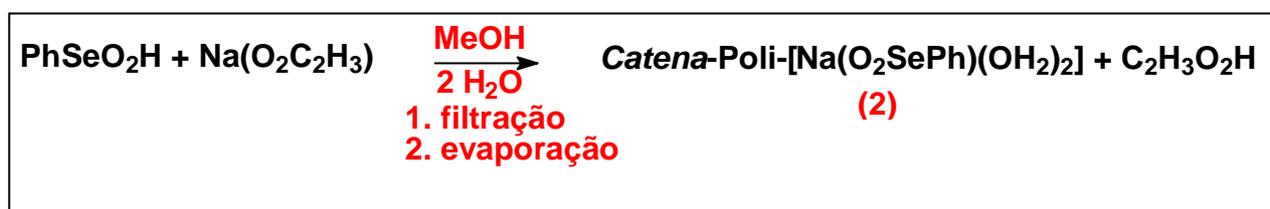


Figura 35. Rota sintética utilizada na obtenção do produto **(2)**.

A análise estrutural por difração de raios-X em monocristal revelou que o centro catiônico de sódio possui uma geometria de coordenação aproximadamente piramidal com base quadrada, composta de ligações com três moléculas de água das quais duas

realizam pontes entre cátions de sódio vizinhos. Além disso, existem dois ligantes fenilseleninato, sendo que ambos também realizam pontes entre centros metálicos de sódio vizinhos. Conforme se pode observar na Figura 36, uma das moléculas de água que realiza ponte ocupa uma posição apical e os átomos de oxigênio dos ligantes fenilseleninato encontram-se nas posições *cis* da base quadrada.

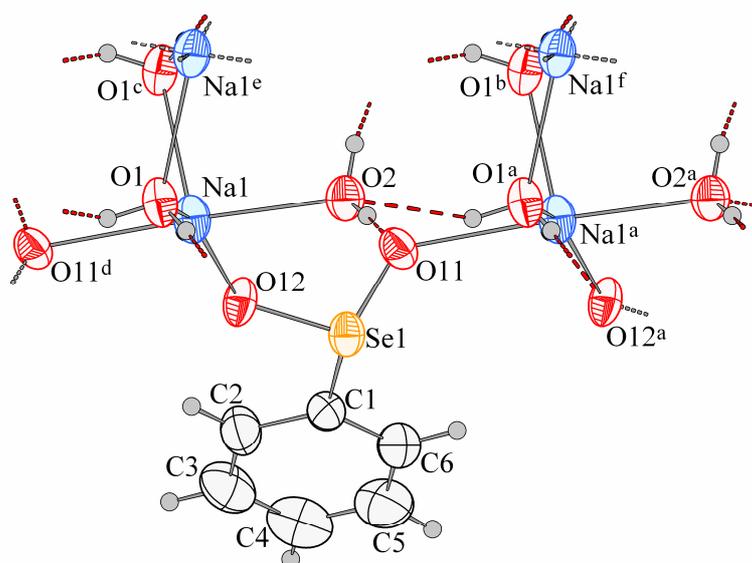


Figura 36. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(2)** evidenciando a geometria de coordenação dos átomos de sódio. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: ^a1+x, y, z; ^b1+x, 1-y, 1/2+z; ^cx, 1-y, -1/2+z; ^d-1+x, y, z; ^ex, 1-y, 1/2+z; ^f1+x, 1-y, 3/2+z.

Do ponto de vista cristalográfico observa-se na Figura 36 que o átomo Na1^a é gerado por simetria através do átomo Na1 por uma simples operação de translação (translação de Bravais) na direção cristalográfica *a*. Da mesma maneira, aplicando-se a operação de translação ao átomo Na1 na direção cristalográfica *c*, obtém-se o átomo Na1^e. Cabe ainda salientar que o grupo espacial não-centrosimétrico *Pc* apresenta um plano de espelhamento perpendicular ao eixo *b* (*glide plane*).

O polímero de coordenação **(2)** é bidimensional, contendo camadas paralelas ao plano cristalográfico *ac*, formadas por pontes dos ligantes fenilseleninato entre os átomos de sódio na direção de *a* e por ligações de hidrogênio pelas moléculas de água na direção de *c*, conforme é mostrado na Figura 37.

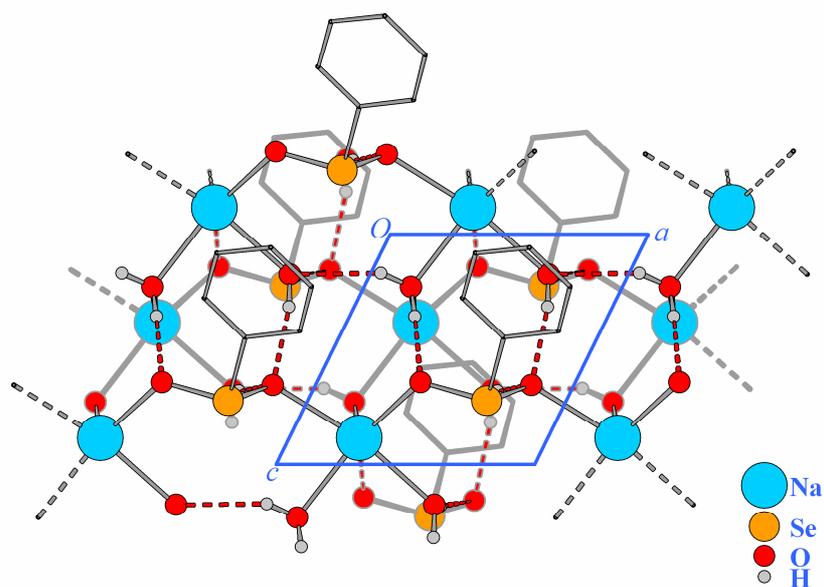


Figura 37. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(2)**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

Os comprimentos das ligações Na–O no polímero de coordenação **(2)** variam dentro da faixa de 2,318(5) a 2,417(4) Å. Estes valores encontram-se bastante próximos do valor médio encontrado para complexos similares com um número de coordenação igual a cinco (2,388 Å).²⁶ Na Tabela 4 encontra-se um conjunto dos principais comprimentos e ângulos de ligações envolvendo os átomos mostrados na Figura 36. Os valores dos ângulos incluídos na Tabela 4 encontram-se muito próximos dos valores ideais relatados para a geometria piramidal de base quadrada (90°). Alguns dos valores acima de 100° comprovam uma distorção na estrutura piramidal de base quadrada, como é o caso do ângulo de 152,14° formado no fragmento O(12)–Na(1)–O(1), onde o valor ideal esperado é igual a 90°.

No ligante fenilseleninato os comprimentos das ligações Se1–O12 e Se1–O11 foram iguais a 1,684(4) e 1,699(4) Å respectivamente, compreendendo um ângulo de 106,7° envolvendo as ligações O12–Se1–O11.

Tabela 4. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados para o complexo **(2)**.

Na(1)-O(12)	2,318(5)	O(12)-Na(1)-O(1)	152,14(18)
Na(1)-O(1)	2,385(8)	O(12)-Na(1)-O(2)	89,32(16)
Na(1)-O(2)	2,396(7)	O(1)-Na(1)-O(2)	85,0(2)
Na(1)-O(11) ^d	2,417(4)	O(12)-Na(1)-O(1) ^c	109,2(2)
Na(1)-O(1) ^c	2,410(5)	O(1)-Na(1)-O(1) ^c	98,65(19)
Se(1)-O(12)	1,684(4)	O(2)-Na(1)-O(1) ^c	98,0(2)
Se(1)-O(11)	1,699(4)	O(12)-Na(1)-O(11) ^d	97,33(17)
		O(1)-Na(1)-O(11) ^d	85,6(2)
		O(2)-Na(1)-O(11) ^d	169,84(18)
		O(1) ^c -Na(1)-O(11) ^d	87,1(2)
		O(12)-Se(1)-O(11)	106,7(2)

Simetria: ^c $x, 1-y, -1/2+z$; ^d $-1+x, y, z$

A Figura 38 exibe uma projeção de parte da cadeia polimérica na direção do eixo cristalográfico *c*, onde se verifica o empacotamento das cadeias ligadas por pontes realizadas pelo ligante fenilseleninato, bem como a presença de interações do tipo ligações de hidrogênio.

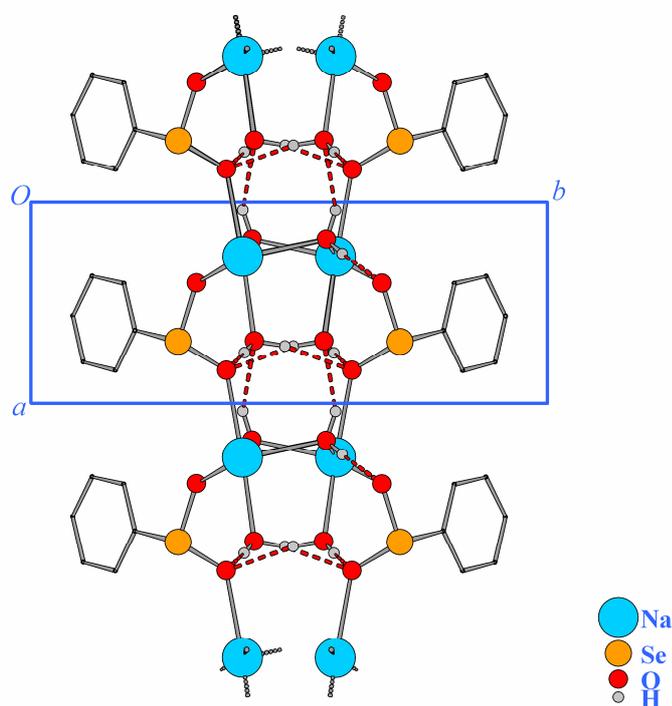


Figura 38. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(2)** no plano cristalográfico *ab*. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

O valor encontrado para a distância interplanar a partir dos dados de difração de raios-X em monocristal foi igual ao comprimento do eixo cristalográfico b (13,8771(11) Å), conforme é mostrado na Figura 39. Esta relação existente entre o valor da distância interplanar e o comprimento de um dos três eixos cristalográficos têm sido relatada também para outras estruturas bidimensionais similares anteriormente determinadas.^{13,17,18} Observa-se nesta projeção que as camadas são formadas paralelamente ao plano cristalográfico ac e que os centros metálicos de sódio formam um plano médio, situando-se estes átomos regular e alternadamente distribuídos acima e abaixo do plano formado.

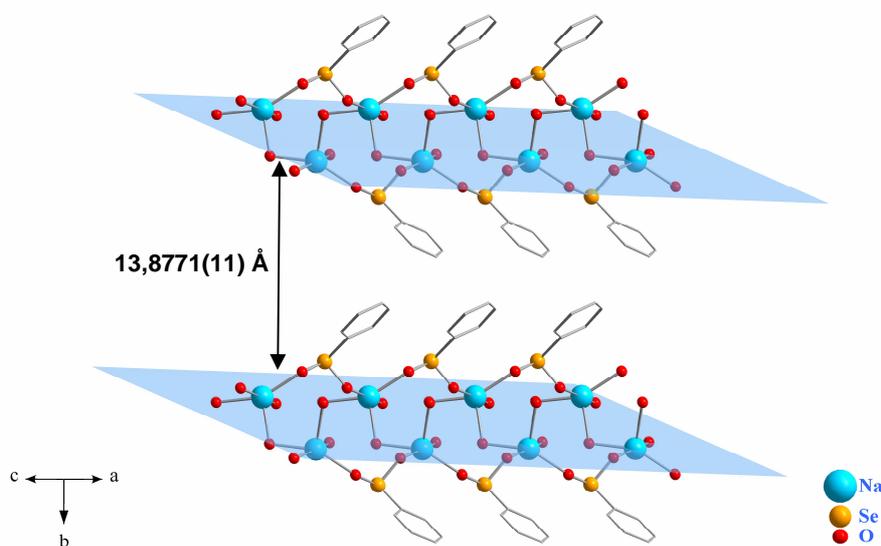


Figura 39. Projeção das camadas do complexo **(2)** paralelas ao plano cristalográfico ac . Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.

Com o objetivo de confirmar a distância interplanar existente no complexo **(2)** foi realizada a análise por difração de raios-X em pó. Obteve-se como resultado o difratograma mostrado na Figura 40, no qual ficou evidenciado a presença de um pico com elevada contagem/intensidade situado em baixo ângulo 2θ (8,75°), além de outros dois picos de menor intensidade (6,45° e 12,85°).

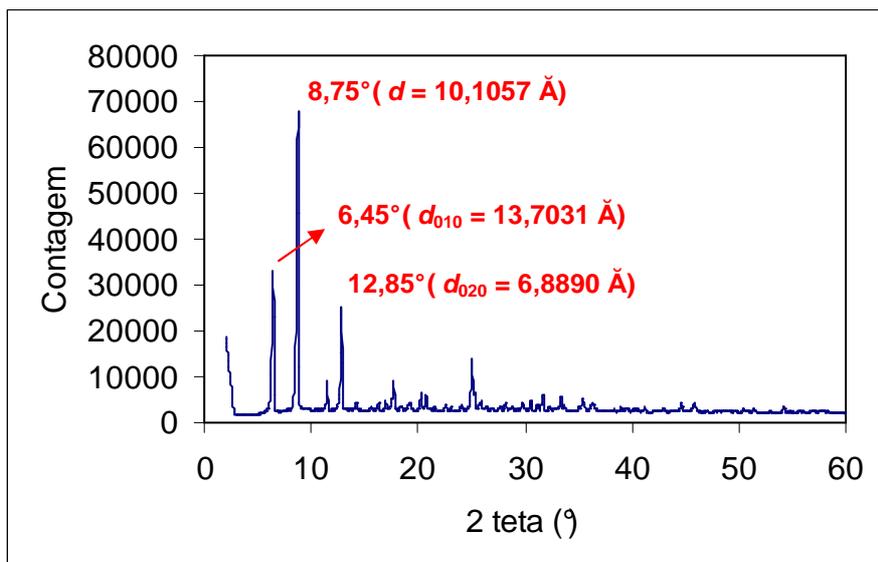


Figura 40. Difratograma de raios-X em pó para o complexo **(2)**.

Utilizando-se a lei de Bragg, equação fundamental da cristalografia ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$, onde $n = 1$), obteve-se como valor para a distância interplanar (d_{010}) 13,7031 Å, considerando-se um difratômetro que utiliza um alvo de cobre e $2\theta = 6,45^\circ$ ($\theta = 3,225^\circ$). Este resultado revela uma similaridade bastante grande com o valor encontrado baseando-se na análise por difração de raios-X em monocristal ($2\theta = 6,364^\circ$ e $d_{010} = 13,8771$ Å, Figura 41). Entretanto, observam-se dois outros picos significativos no difratograma de raios-X em pó para este complexo: um em $8,75^\circ$ e outro em $12,85^\circ$. O pico situado em $8,75^\circ$ que não aparece na simulação sugere a existência de uma mistura de cristais na amostra, encontrando-se este fato relacionado com a reprodutibilidade da metodologia sintética adotada. Neste ponto, cabe salientar que a síntese do complexo **(2)** foi repetida para a obtenção de uma quantidade apreciável de amostra para a realização desta análise. Durante este segundo processo de síntese, uma mistura de cristais foi obtida. Os resultados obtidos sugerem que o pico situado em $8,75^\circ$ é possivelmente referente a uma estrutura semelhantes àquela determinada por difração de raios-X em monocristal. No entanto, tal estrutura deve apresentar um maior conteúdo de moléculas de água que são responsáveis por ocasionar a expansão das monocamadas, aproximando-as, e conseqüentemente deslocando a refração observada no difratograma para mais alto ângulo.

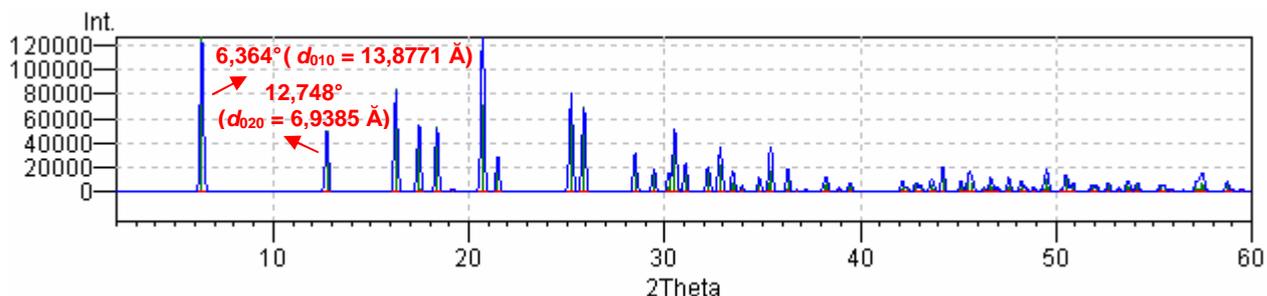


Figura 41. Difratoograma de raios-X em pó simulado para o complexo (2) utilizando-se o programa *DIAMOND*.¹⁴

A análise por difração de raios-X em pó ainda confirmou que o polímero de coordenação (2) tem sua fase cristalina modificada quando exposto ao ar úmido (~ 47%) por um período de tempo de uma hora, mostrando-se extremamente higroscópico nesse meio. Verificou-se, entretanto, que este processo que ocorre parece ser reversível, uma vez que quando a amostra foi seca em um dessecador a temperatura ambiente, observou-se um padrão de intensidades no difratograma muito semelhante àquele obtido com a amostra recém sintetizada (os picos praticamente retomam suas intensidades originais), conforme encontra-se mostrado no conjunto de difratogramas mostrado na Figura 42. Estes resultados estão de acordo com relatos recentes que descrevem este tipo de processo em outros compostos bidimensionais.^{40,41}

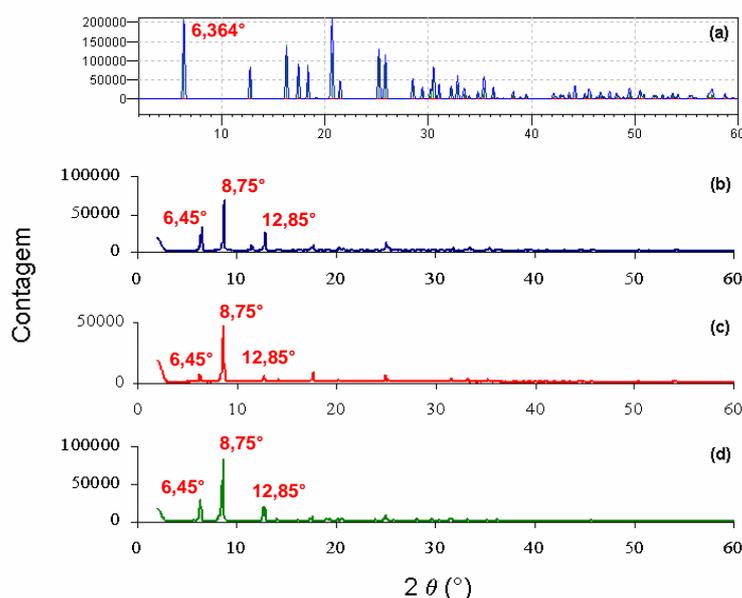


Figura 42. Difratoogramas de raios-X em pó para o complexo (2): (a) simulação utilizando o programa *DIAMOND*¹⁴; (b) amostra sintetizada; (c) amostra sintetizada e exposta à

umidade por uma hora (~ 47% de umidade); e (d) amostra do item (c) seca em dessecador a temperatura ambiente.

Cristais do complexo **(2)** também foram analisados através de espectroscopia na região do infravermelho, confirmando a presença do ligante fenilseleninato na amostra com suaves deslocamentos nas bandas quando comparadas com aquelas presentes no espectro do ácido fenilselenínico. A presença de moléculas de água também pode ser verificada no espectro de **(2)**, mostrado na Figura 43, onde o alargamento das bandas situadas em $1574,6\text{ cm}^{-1}$ e $1434,6\text{ cm}^{-1}$ (ν C=C aromático), $806,5\text{ cm}^{-1}$ (combinações do tipo ν C–Se–O/ ν O–Se–O) e $592,7\text{ cm}^{-1}$ são indicativas da existência de ligações de hidrogênio no complexo.³⁷ As bandas situadas nas regiões de $1063,8\text{ cm}^{-1}$ (δ C–H aromático, no plano), $742,2\text{ cm}^{-1}$ (δ C–H aromático, fora do plano) e $689,2\text{ cm}^{-1}$ (δ C=C aromático, fora do plano) complementam a caracterização do grupamento fenila presente no ligante fenilseleninato.³⁷

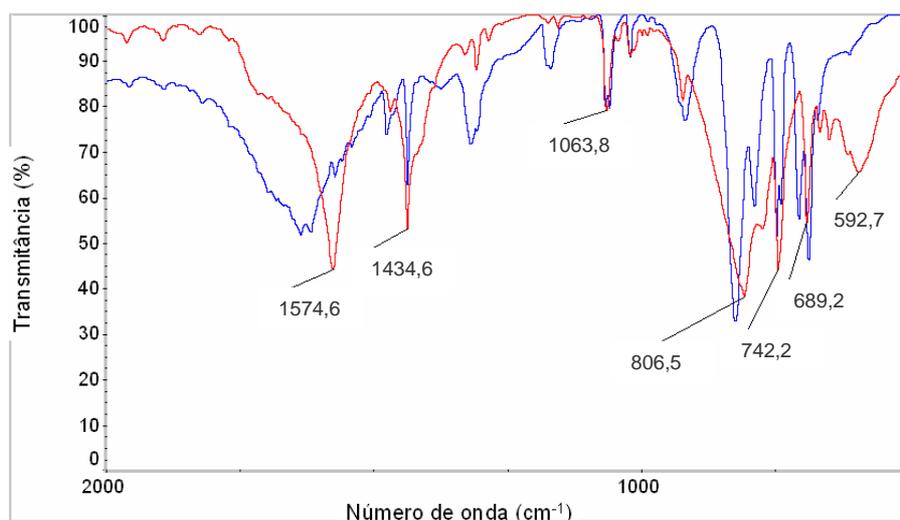


Figura 43. Espectro de infravermelho do complexo **(2)** (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de $2000 - 500\text{ cm}^{-1}$.

A análise termogravimétrica do complexo **(2)** sugere que o processo de perda das duas moléculas de água coordenadas ocorra concomitantemente com a perda do ligante fenilseleninato, fato este que prejudicou a análise, uma vez que não existe uma separação bem definida das quedas representativas das perdas de massa no termograma. Com o objetivo de identificar o produto final proveniente da decomposição

térmica considerou-se uma primeira perda de massa de 64,04% na faixa de temperatura de 27,71–371,93 °C como sendo equivalente a perda das duas moléculas de água coordenadas juntamente com a saída do ligante fenilseleninato sob a forma de uma molécula de seleneto de difenila⁴³ (Valor calculado: 61,73%; reação: $[\text{Na}(\text{O}_2\text{SePh})(\text{OH}_2)_2]_{(s)} \rightarrow 1/2 \text{Na}_2\text{SeO}_{4(s)} + 1/2 \text{Ph}_2\text{Se}_{(g)} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$). Após este estágio de perda, o composto esperado é o selenato de sódio (Na_2SeO_4)⁴² que sofre um processo de decomposição na faixa de temperatura que varia entre 389,66–486,97 °C perdendo uma molécula de oxigênio (Valor calculado: 6,72%; valor observado: 6,85%; reação: $1/2 \text{Na}_2\text{SeO}_{4(s)} \rightarrow 1/2 \text{Na}_2\text{SeO}_{2(s)} + 1/2 \text{O}_{2(g)}$). Desta maneira, os dados experimentais obtidos sugerem como produto final de decomposição térmica a molécula de Na_2SeO_2 (Valor calculado: 31,76%; valor observado: 29,11%).

Na Figura 44 encontram-se as curvas de perda de massa (TGA) e de variação de energia dos processos (DTA) para o complexo **(2)**, sendo esta análise conduzida até a temperatura de 900°C (10 °C por minuto).

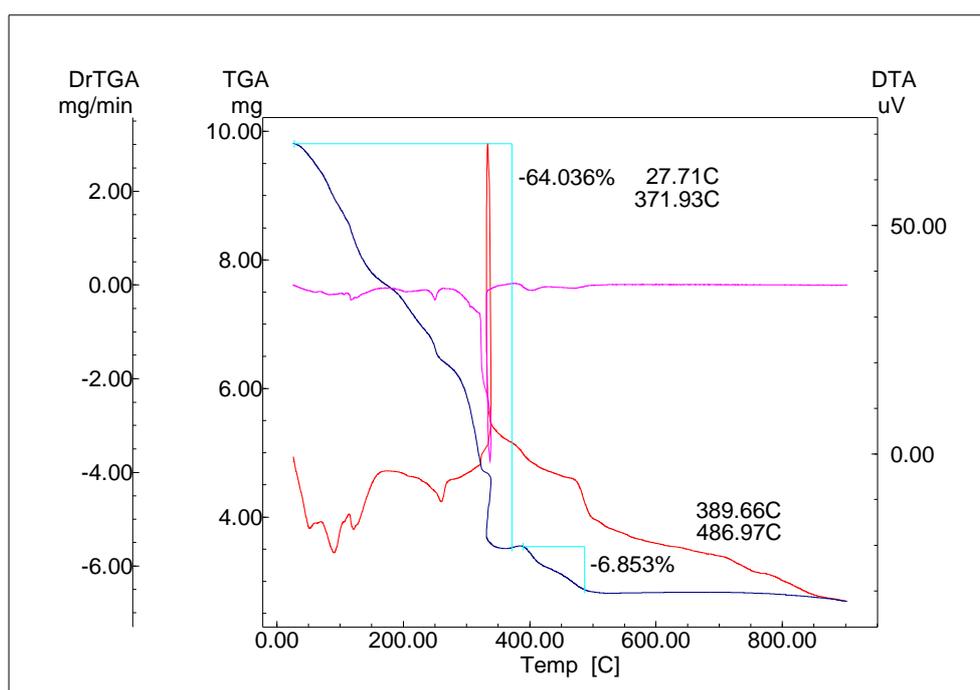


Figura 44. Resultado da análise termogravimétrica para o complexo **(2)**. Curva de perda de massa (TGA –), curva de variação de energia (DTA –) e 1ª derivada (–).

A análise do material residual proveniente da análise termogravimétrica através de espectroscopia na região do infravermelho revelou bandas intensas nas regiões de

1445,9 cm^{-1} , 863,2 cm^{-1} e 730,8 cm^{-1} . Estas bandas, bem como as demais menos intensas não foram identificadas devido à ausência de dados espectroscópicos relativos ao composto Na_2SeO_2 na literatura. Entretanto, a ausência de bandas na região de 806,5 cm^{-1} permite concluir que este resíduo não apresente as mesmas associações de movimentos moleculares do tipo $\nu \text{C-Se-O}/\nu \text{O-Se-O}$ observadas no espectro de **(2)** (embora também deva apresentar ligações Se-O), conforme encontra-se ilustrado na sobreposição de espectros mostrada na Figura 45. O resultado desta análise espectroscópica encontra uma correlação com o estudo termogravimétrico, no sentido que permite uma melhor avaliação no que diz respeito à saída das moléculas que se encontram coordenadas ao centro metálico em questão.

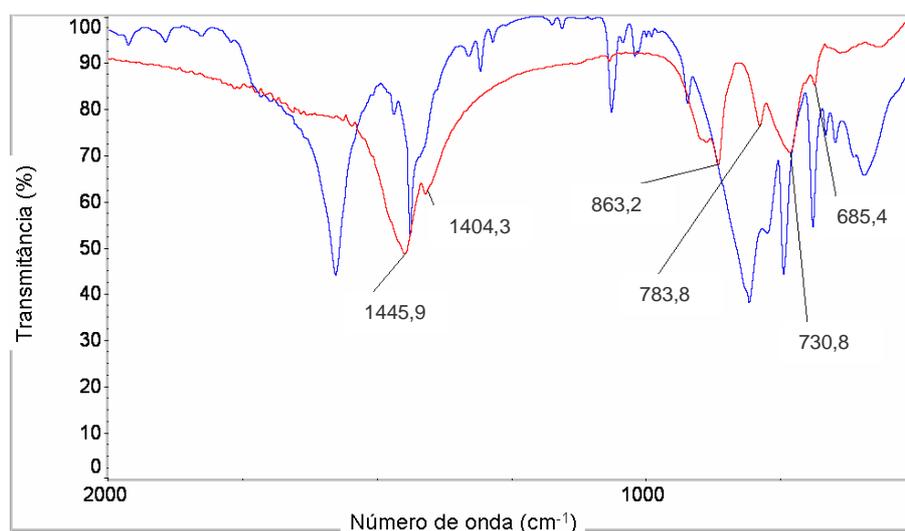


Figura 45. Espectro de infravermelho do complexo **(2)** (—) e do material residual proveniente de análise termogravimétrica (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

4.4. Análises e discussão estrutural do complexo poli- $[\text{Mg}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{OH}_2)_4]$ (**4c**)

Cristais do complexo **(4c)** foram obtidos em uma rota sintética de duas etapas (Figura 46) e analisados através de difração de raios-X em monocristal a baixa temperatura (100 K), revelando a formação de um polímero de coordenação bidimensional no sistema cristalino monoclinico e pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$.

detalhe na Figura 47) evidenciado pela inversão do sistema de coordenadas através das operações de simetria $-x+1$, $-y$, $-z+1$. Além deste operador de simetria, o grupo espacial centrosimétrico $P2_1/c$ possui eixos de rotação–translação de ordem dois (2_1) que permitem um giro de 180° seguido de uma translação da molécula por meia unidade.

Os comprimentos das ligações Mg–O variam dentro da faixa de 2,0656(17) a 2,125(2) Å, sendo que esses valores situam-se próximos do valor médio encontrado para complexos similares envolvendo uma geometria de coordenação octaédrica (2,075 Å).²⁶ Na Tabela 5 encontram-se dispostos os principais comprimentos e ângulos de ligações selecionados. Verificou-se que os ângulos formados pelas ligações O–Mg–O encontram-se bastante próximos dos valores ideais esperados para unidades octaédricas, levando-se em consideração o erro experimental (presença de ângulos lineares de 180° e de ângulos com valores próximos de 90°).

Para o ligante fenilseleninato os comprimentos das ligações Se(1)–O(2) e Se(1)–O(1) foram iguais a 1,6853(19) e 1,6895(17) Å, respectivamente, ou seja, são comprimentos equivalentes e muito próximos daqueles encontrados no complexo (2). Da mesma maneira, o ângulo formado entre os átomos O(2)–Se(1)–O(1) foi de $106,78^\circ$.

Tabela 5. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos ($^\circ$) para o complexo (4c).

Mg(1)-O(1)	2,0656(17)	O(1)-Mg(1)-O(1) ^a	180,00(9)
Mg(1)-O(1) ^a	2,0656(17)	O(1)-Mg(1)-O(3)	88,27(8)
Mg(1)-O(3)	2,071(2)	O(1) ^a -Mg(1)-O(3)	91,73(8)
Mg(1)-O(3) ^a	2,071(2)	O(1)-Mg(1)-O(3) ^a	91,73(8)
Mg(1)-O(4) ^a	2,125(2)	O(1) ^a -Mg(1)-O(3) ^a	88,26(8)
Mg(1)-O(4)	2,125(2)	O(3)-Mg(1)-O(3) ^a	180,0
Se(1)-O(2)	1,6853(19)	O(1)-Mg(1)-O(4) ^a	93,23(9)
Se(1)-O(1)	1,6895(17)	O(1) ^a -Mg(1)-O(4) ^a	86,77(9)
		O(3)-Mg(1)-O(4) ^a	87,58(10)
		O(3) ^a -Mg(1)-O(4) ^a	92,42(10)
		O(1)-Mg(1)-O(4)	86,77(9)
		O(1) ^a -Mg(1)-O(4)	93,23(9)
		O(3)-Mg(1)-O(4)	92,42(10)
		O(3) ^a -Mg(1)-O(4)	87,58(10)
		O(4) ^a -Mg(1)-O(4)	180,0
		O(2)-Se(1)-O(1)	106,78(9)

Simetria: ^a $-x+1$, $-y$, $-z+1$.

Este polímero de coordenação é formado a partir de uma extensiva rede de interações do tipo ligações de hidrogênio formada entre os átomos de hidrogênio das

moléculas de água coordenadas e os átomos de oxigênio de ligantes fenilseleninato coordenados a átomos de magnésio vizinhos, conforme encontra-se ilustrado nas projeções (b) e (c) da Figura 48. Na projeção (b) verifica-se a geração da estrutura polimérica através dos eixos cristalográficos 2_1 situados a $1/4$ de unidade nas arestas da cela unitária monoclinica (na projeção (a))¹² encontram-se detalhadas as posições dos eixos 2_1 e dos centros de inversão). Na projeção (c) observa-se o empacotamento das unidades octaédricas formadas a partir de quatro moléculas de água e de dois ligantes fenilseleninato coordenados ao centro metálico de magnésio. Verifica-se ainda neste diagrama de empacotamento que estas unidades octaédricas ocupam as posições situadas nos vértices e em dois centros de face opostos da cela unitária monoclinica.

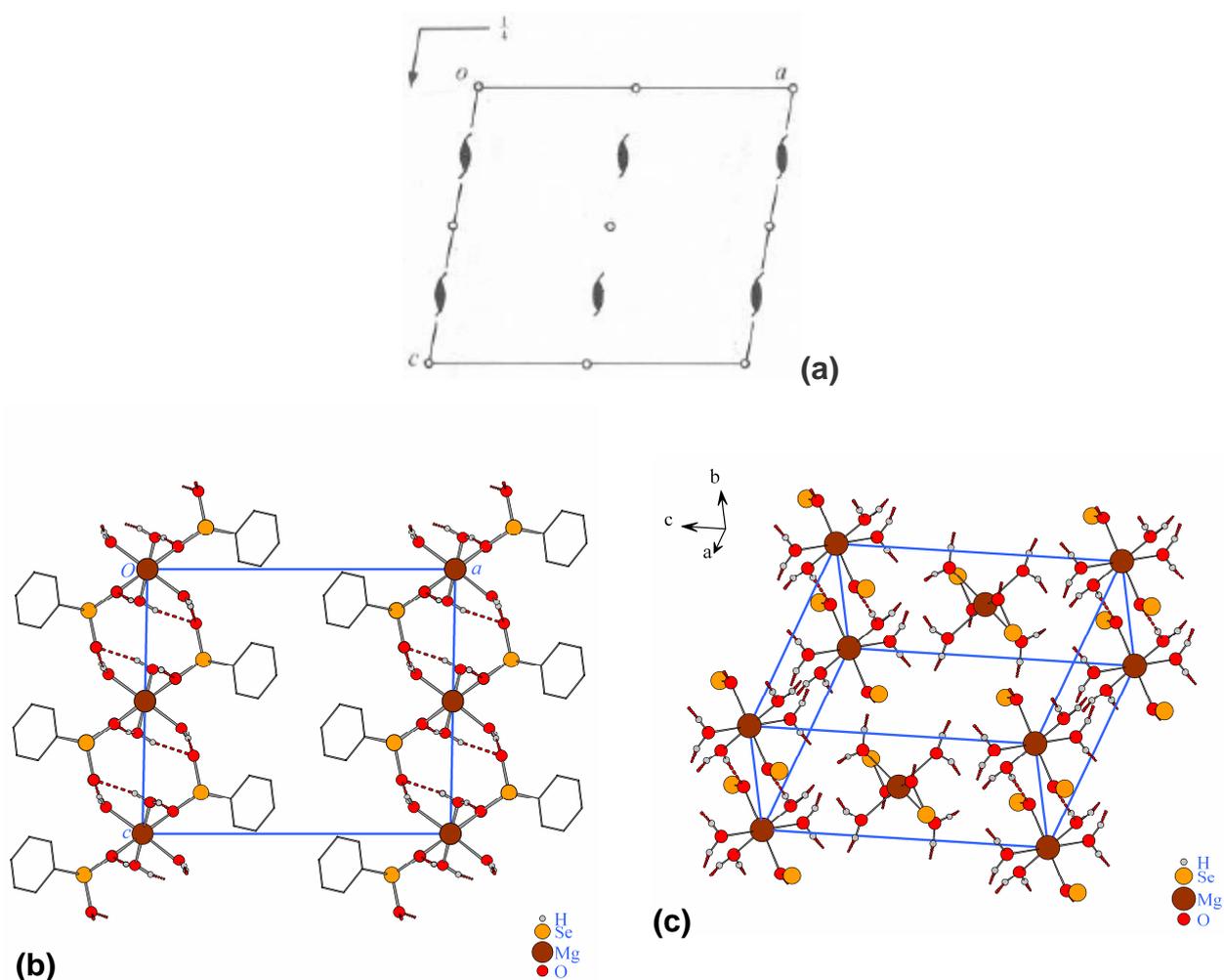


Figura 48. Projeções de (a) operadores de simetria do grupo espacial $P2_1/c$,¹² (b) geração da estrutura polimérica do complexo **(4c)** através dos eixos cristalográficos 2_1 e (c) empacotamento das unidades octaédricas do complexo **(4c)**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

A formação de um polímero bidimensional resultou na existência de camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*, sendo que a distância interplanar observada baseada nos dados de difração de raios-X em monocristal foi de 13,9470(5) Å. Constatou-se que este valor para a distância interplanar é igual ao comprimento do eixo cristalográfico *a*, sendo que esse tipo de relação também é notável em polímeros de coordenação similares.^{13,17,18} Diferentemente do complexo **(2)**, no complexo **(4c)** os átomos de magnésio distribuem-se de maneira uniforme e exatamente sobre o plano representativo da camada formada. A Figura 49 exibe uma projeção das camadas formadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*.

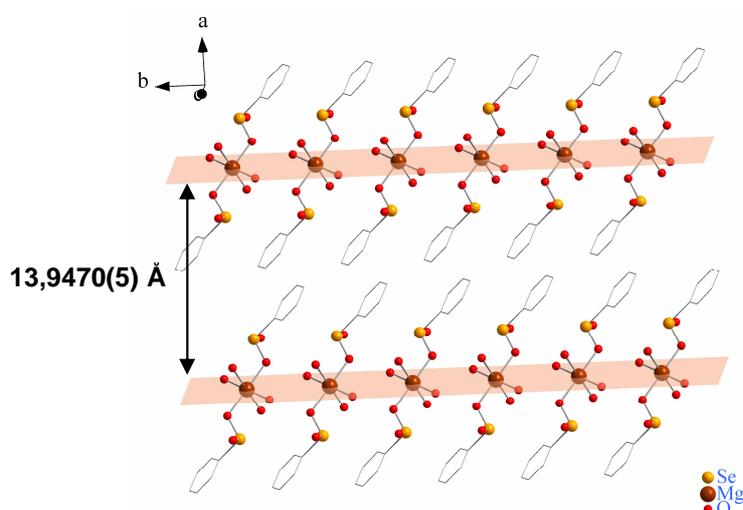


Figura 49. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(4c)** evidenciando as camadas paralelas ao plano cristalográfico *bc*. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.

Através da análise por difração de raios-X em pó para o complexo **(4c)** obteve-se o difratograma mostrado na Figura 50. Como resultado, verificou-se a presença de dois picos significativos com uma contagem/intensidade acima de 100000 e em região de baixo ângulo 2θ ($5,75^\circ$ e $6,3^\circ$), sendo que o valor mais próximo da quele obtido através de difração de raios-X em monocristal foi o de $6,3^\circ$.

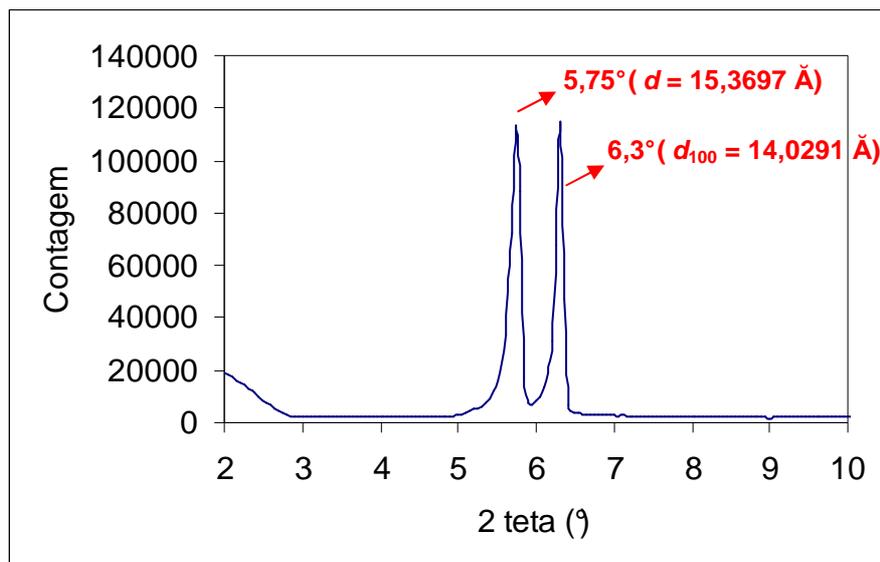


Figura 50. Difratoograma de raios-X em pó ampliado para o complexo **(4c)** mostrando em detalhe apenas os ângulos em que ocorre difração de raios-X com maior intensidade.

Utilizando-se da lei de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$, onde $n = 1$) e considerando-se $2\theta = 6,3^\circ$ ($\theta = 3,15$) obteve-se um valor para a distância interplanar d_{100} igual a 14,0291 Å, sendo que este valor apresenta-se bastante próximo daquele observado através da análise por difração de raios-X em monocristal ($2\theta = 6,381^\circ$ e $d_{100} = 13,9470$ Å, Figura 51). A presença do pico situado em $5,75^\circ$ encontra-se relacionada com o fato de que o complexo **(4c)** foi sintetizado novamente para a realização desta análise e durante esse segundo processo de síntese ocorreu a obtenção de uma mistura de cristais presentes na mesma amostra, conforme a mesma situação verificada no caso do complexo **(2)**. Neste caso, o pico presente em $5,75^\circ$ sugere uma estrutura similar àquela determinada por difração de raios-X em monocristal, porém contendo um menor número de moléculas de água que ocasiona uma contração das monocamadas com o conseqüente aumento da distância interplanar.

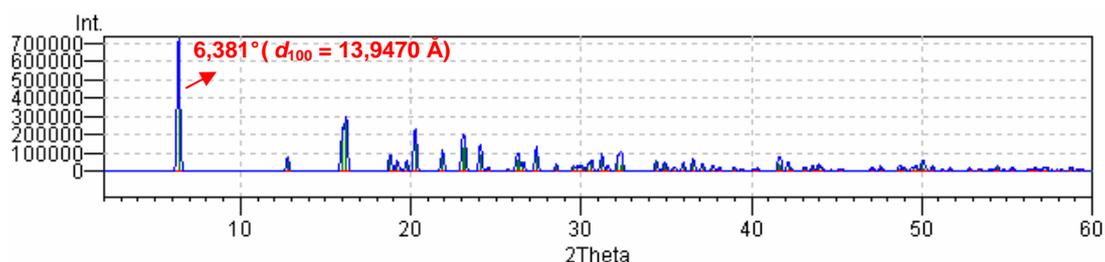


Figura 51. Difratoograma de raios-X em pó simulado para o complexo **(4c)** utilizando-se o programa *DIAMOND*.¹⁴

A análise por difração de raios-X em pó ainda evidenciou que a estrutura bidimensional do polímero de coordenação **(4c)** sofre alterações quanto à cristalinidade, conforme foi verificado também para o composto **(2)** e para outros anteriormente descritos na literatura.^{40,41} Entretanto, ao contrário do composto **(2)**, o processo que ocorre com o composto **(4c)** parece ser irreversível, uma vez que após secagem do produto em dessecador a temperatura ambiente, o pico situado em 5,75° não retoma sua intensidade original, de acordo com o que se encontra mostrado na Figura 52 através dos difratogramas obtidos. Além disso, estes resultados sugerem que a estrutura do complexo **(4c)** responsável pela difração situada em 6,3° não é sensível ao ambiente úmido, uma vez que este pico não tem sua posição nem sua intensidade alteradas nos difratogramas analisados. Cabe ainda salientar que ao contrário do complexo **(2)**, o complexo **(4c)** demonstrou visualmente um comportamento higroscópico bastante reduzido quando comparado com o primeiro.

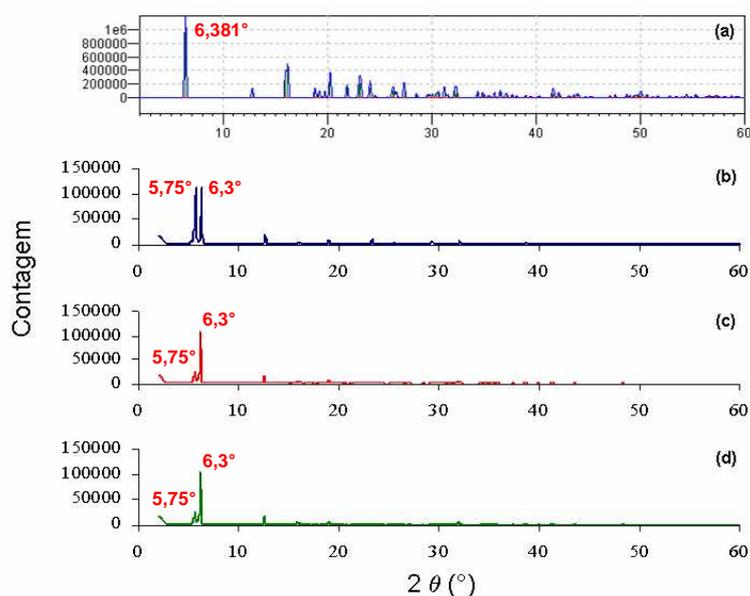


Figura 52. Difratogramas de raios-X em pó ampliados para o complexo **(4c)**: (a) simulação utilizando o programa *DIAMOND*¹⁴; (b) amostra sintetizada; (c) amostra sintetizada exposta à umidade por uma hora (~ 47% de umidade); e (d) amostra do item (c) seca em dessecador a temperatura ambiente.

A análise por espectroscopia de infravermelho do complexo **(4p)** confirmou a presença do ligante fenilseleninato na amostra através da identificação das seguintes bandas características (cm^{-1}): 1437,2 (ν C=C aromático), 1072,1 (δ C-H aromático, no

plano), 736,5 (δ C–H aromático, fora do plano) e 689,2 (δ C=C aromático, fora do plano).³⁷ Combinações de movimentos moleculares do tipo ν C–Se–O/ ν O–Se–O encontram-se nas regiões de 815,3 cm^{-1} e 768,0 cm^{-1} de acordo com a comparação realizada com o espectro do ácido fenilselenínico. O alargamento de algumas bandas presentes no espectro do complexo **(4p)** mostrado na Figura 53 é um indicativo da presença de moléculas de água e sugerem interações do tipo ligações de hidrogênio.³⁷

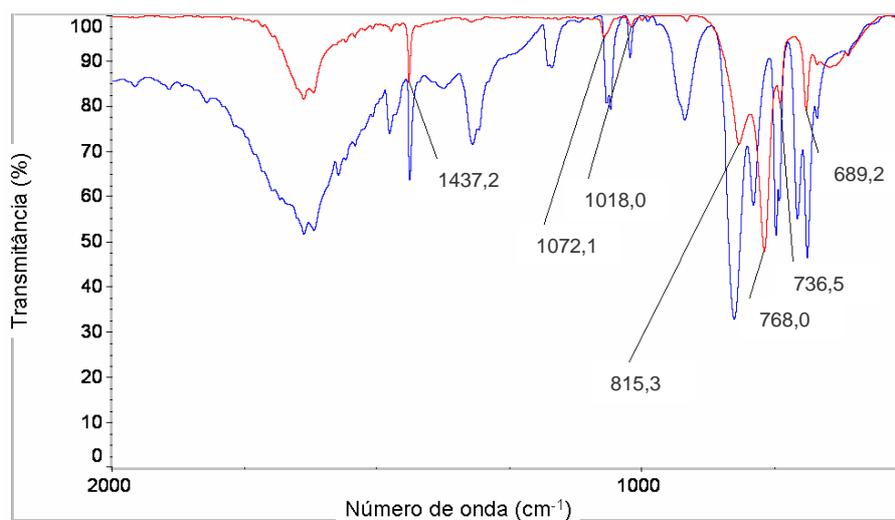


Figura 53. Espectro de infravermelho do complexo **(4p)** (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

A comparação dos espectros de infravermelho dos complexos **(4p)** e **(4c)** através da técnica de sobreposição de bandas na região de 2000 – 500 cm^{-1} revelou apenas suaves deslocamentos das bandas no espectro de **(4c)**, mantendo-se, no entanto, as mesmas características presentes no espectro de **(4p)**, conforme pode-se observar nos espectros mostrados na Figura 54.

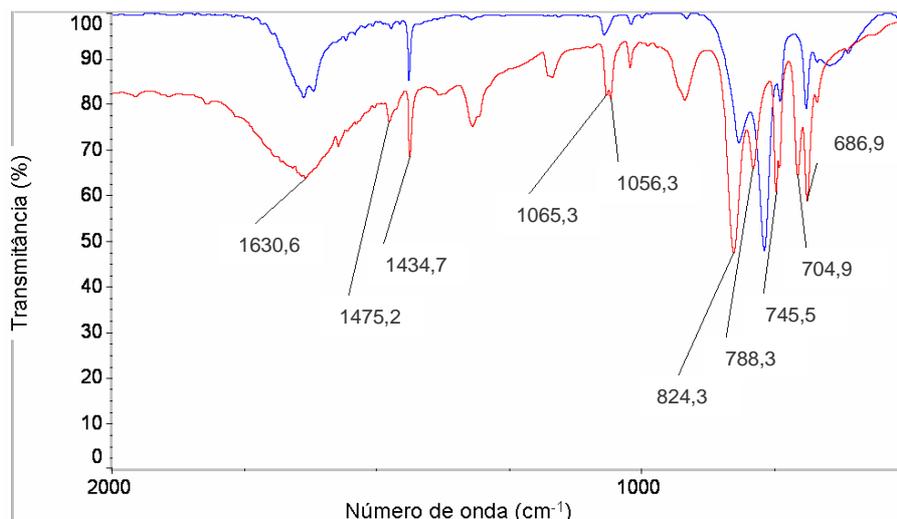


Figura 54. Espectro de infravermelho do complexo **(4c)** (—) e do complexo **(4p)** (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

Assim como ocorreu para o complexo **(2)**, a análise termogravimétrica do complexo **(4c)** revelou uma curva de perda de massa não ideal para análise, sugerindo um processo de perda concomitante das quatro moléculas de água coordenadas com as duas moléculas do ligante fenilseleninato. Desta maneira, o termograma obtido para o complexo **(4c)** revelou apenas um estágio de perda de massa igual a 88,68% referente à saída das quatro moléculas de água coordenadas ao centro metálico juntamente com uma mistura provavelmente composta por seleneto de difenila e dióxido de selênio⁴³ proveniente da decomposição das duas moléculas do ligante fenilseleninato (valor calculado: 88,05%; reação: $[\text{Mg}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{OH}_2)_4]_{(s)} \rightarrow \text{MgO}_{2(s)} + \text{Ph}_2\text{Se}_{(g)} + \text{SeO}_{2(g)} + 4 \text{H}_2\text{O}$). Após este estágio único de perda de massa, obteve-se como produto provável de decomposição térmica o peróxido de magnésio MgO_2 (valor calculado: 11,92%; valor observado: 11,32%). Na Figura 55 encontra-se a curva de perda de massa (TGA) para os cristais do complexo **(4c)** analisados até uma temperatura de 600 $^\circ\text{C}$ utilizando-se 10 $^\circ\text{C}$ por minuto como condição analítica.

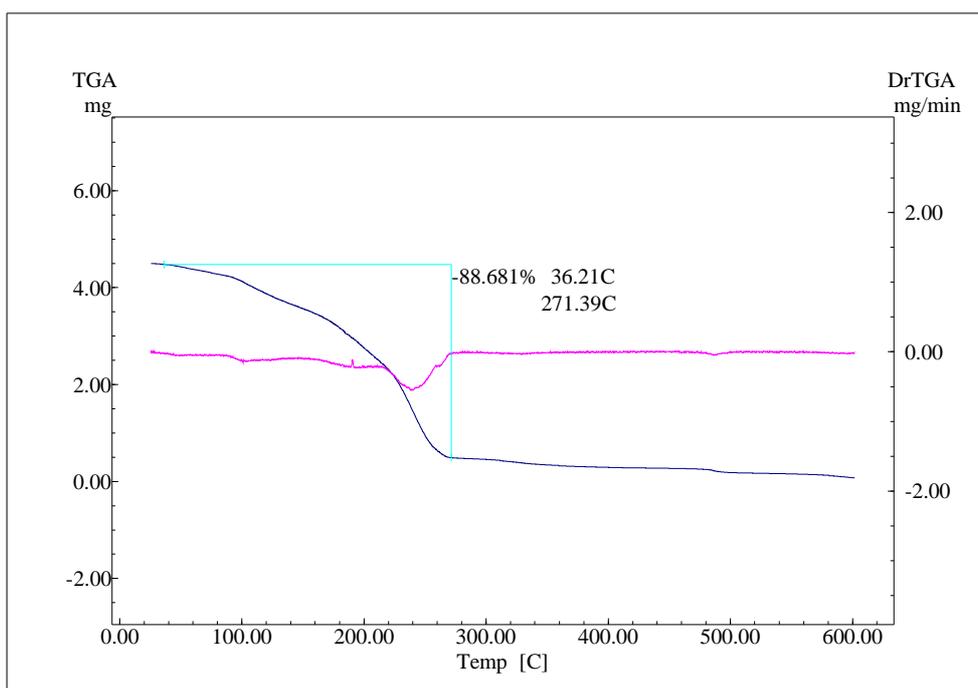


Figura 55. Resultado da análise termogravimétrica para o complexo **(4c)**. Curva de perda de massa (TGA —) e 1ª derivada (—).

Não foi possível realizar a análise espectroscópica do material residual proveniente do estudo térmico anterior devido a insuficiente quantidade de resíduo.

4.5. Análises e discussão estrutural do complexo *catena*-poli-[Ca(O₂SePh)₂(HO₂SePh)₂] (5)

A análise estrutural por difração de raios-X em monocristal do complexo **(5)** (rota de síntese resumida na Figura 56) revelou a formação de um polímero de coordenação unidimensional pertencente ao sistema cristalino triclinico e ao grupo espacial *P*-1.¹² Cabe salientar que quando foram empregados dois equivalentes do ácido fenilselenínico não ocorreu reação, sendo que surgiu daí a proposta da utilização de quatro equivalentes do referido ácido.

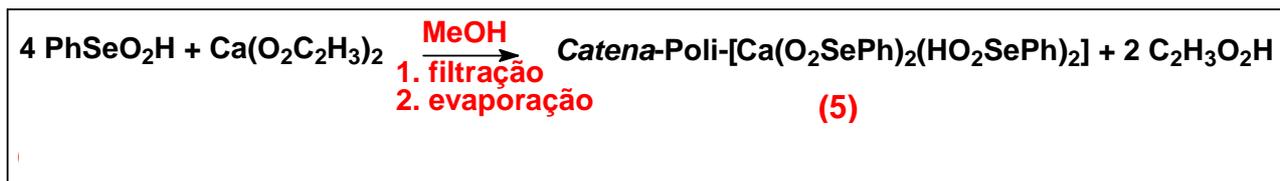


Figura 56. Rota sintética utilizada na obtenção do produto **(5)**.

A estrutura do complexo **(5)** no estado sólido apresenta cadeias paralelas ao eixo cristalográfico *a*, formadas por pontes duplas do ligante fenilseleninato. A Figura 57 exibe em detalhes a ponte dupla formada pelos ligantes fenilseleninato entre dois átomos de cálcio vizinhos, bem como a geometria de coordenação octaédrica dos mesmos.

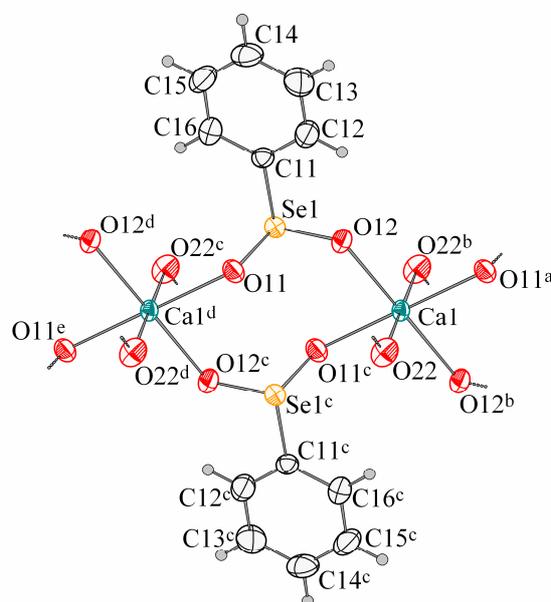


Figura 57. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(5)** evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cálcio. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: ^a1+x, y, z, ^b2-x, 1-y, 1-z, ^c1-x, 1-y, 1-z, ^d-1+x, y, z, ^e-x, 1-y, 1-z.

Cristalograficamente verificou-se que os centros metálicos de cálcio ocupam posições especiais na cela unitária triclinica, situando-se exatamente sobre centros de inversão. Adicionalmente, duas moléculas de ácido fenilselenínico encontram-se ligadas ao cátion de cálcio, além de realizarem ligações de hidrogênio entre seus átomos de hidrogênio ácidos e os átomos de oxigênio dos ligantes fenilseleninato coordenados ao centro metálico (Figura 58).

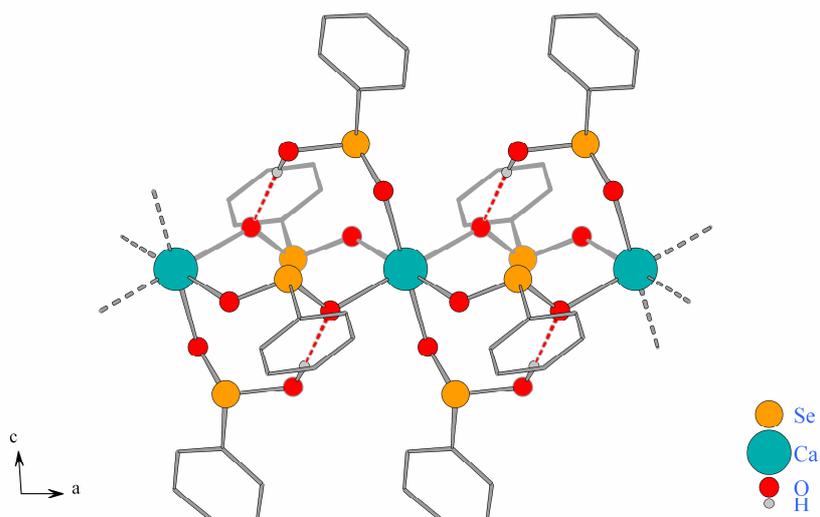


Figura 58. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(5)**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

Conforme pode ser observado na Figura 58, a geometria de coordenação ao redor do centro catiônico é octaédrica, sendo que as distâncias das ligações Ca–O variam dentro da faixa de 2,3366(14) a 2,3703(12) Å. Estes valores encontram-se bastante próximos da média encontrada para complexos similares envolvendo um número de coordenação seis (2,335 Å).²⁶ A Tabela 6 exibe os principais comprimentos e ângulos das ligações Ca–O selecionados. Os valores dos ângulos que envolvem as ligações O–Ca–O encontram-se bastante próximos dos valores ideais esperados para uma geometria de coordenação octaédrica (presença de ângulos lineares de 180° e de ângulos muito próximos de 90°).

Para o ligante fenilseleninato os comprimentos das ligações Se(1)–O(12) e Se(1)–O(11) foram iguais a 1,6746(13) e 1,7030(13) Å, respectivamente, e o ângulo formado entre os átomos O(12)–Se(1)–O(11) foi de 105,10(7)°. Verifica-se que este ângulo e os comprimentos de ligações citados anteriormente possuem valores muito próximos daqueles observados para o ligante nos complexos **(2)** e **(4c)**.

Tabela 6. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo **(5)**.

Ca1-O(22)	2,3366(14)	O(22)-Ca1-O(22) ^b	180,0
Ca1-O(22) ^b	2,3366(14)	O(22)-Ca1-O(12)	81,78(5)
Ca1-O(12)	2,3392(13)	O(22) ^b -Ca1-O(12)	98,22(5)
Ca1-O(12) ^b	2,3392(13)	O(22)-Ca1-O(12) ^b	98,22(5)
Ca1-O(11) ^c	2,3703(12)	O(22) ^b -Ca1-O(12) ^b	81,78(5)
Ca1-O(11) ^a	2,3703(12)	O(12)-Ca1-O(12) ^b	180,00(7)
Se(1)-O(12)	1,6746(13)	O(22)-Ca1-O(11) ^c	92,27(5)
Se(1)-O(11)	1,7030(13)	O(22) ^b -Ca1-O(11) ^c	87,73(5)
		O(12)-Ca1-O(11) ^c	86,19(5)
		O(12) ^b -Ca1-O(11) ^c	93,81(5)
		O(22)-Ca1-O(11) ^a	87,73(5)
		O(22) ^b -Ca1-O(11) ^a	92,27(5)
		O(12)-Ca1-O(11) ^a	93,81(5)
		O(12) ^b -Ca1-O(11) ^a	86,19(5)
		O(11) ^c -Ca1-O(11) ^a	180,0
		O(12)-Se(1)-O(11)	105,10(7)

Simetria: ^a $x+1, y, z$; ^b $-x+2, -y+1, -z+1$; ^c $-x+1, -y+1, -z+1$.

No que diz respeito ao empacotamento das cadeias poliméricas unidimensionais existentes no complexo **(5)**, as mesmas encontram-se arranjadas em forma de hélices (conforme ilustra a Figura 59) com relação à visualização na direção do eixo cristalográfico *a*. Nesta projeção verifica-se ainda que cada um dos centros catiônicos de cálcio posiciona-se no centro da estrutura em forma de hélice observada na direção cristalográfica [100], formando um arranjo unidimensional particularmente interessante.

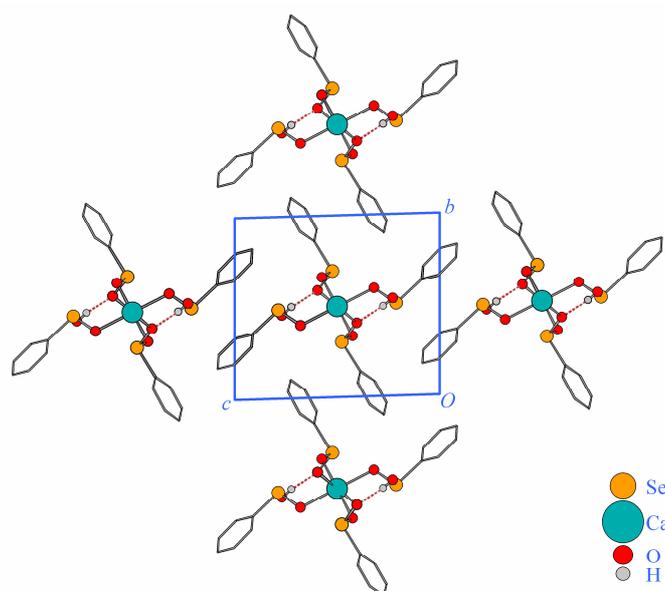


Figura 59. Projeção da estrutura polimérica do complexo **(5)** no plano cristalográfico *bc*. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

A análise por difração de raios-X em pó para este polímero unidimensional revelou grande similaridade com o difratograma simulado através de software cristalográfico específico, conforme se verifica nos difratogramas mostrados na Figura 60.

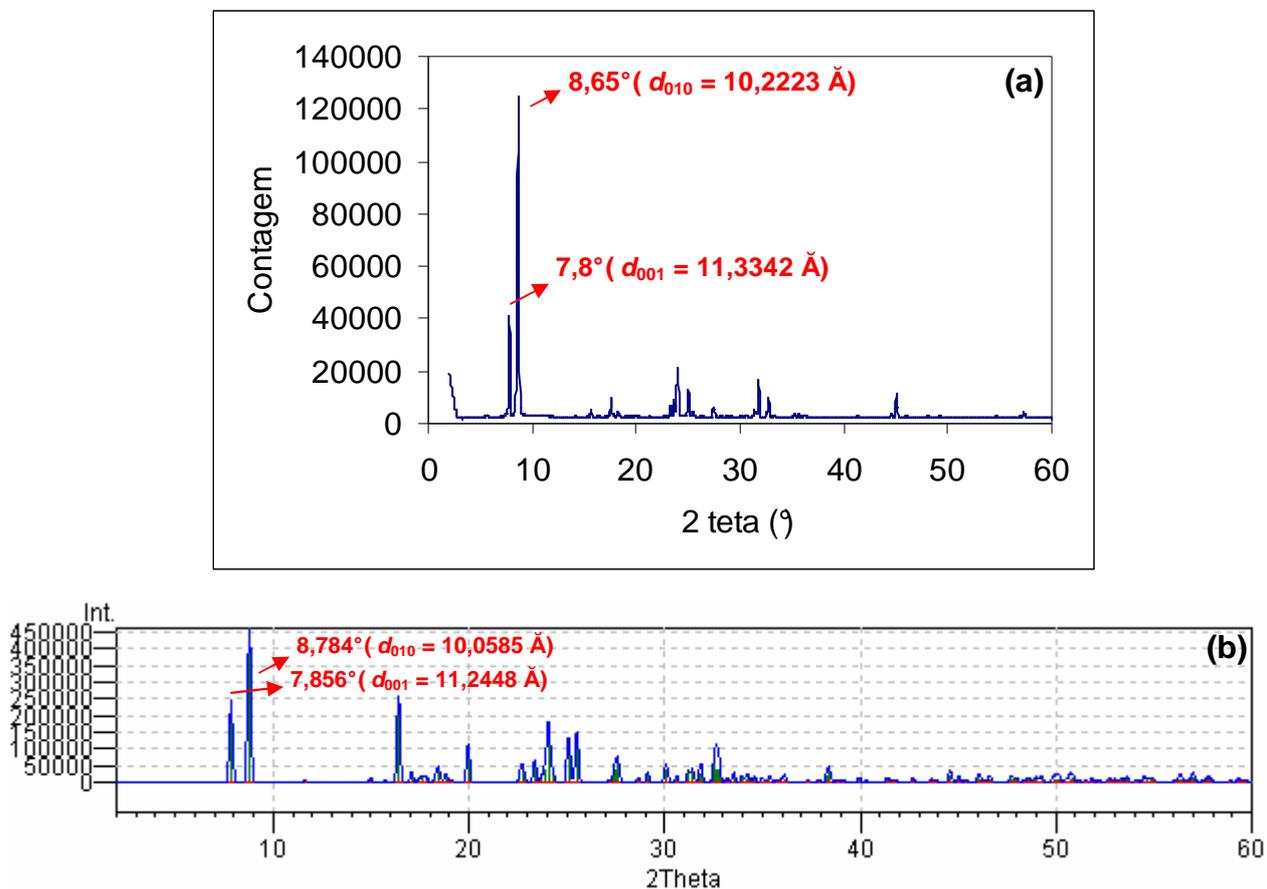


Figura 60. Difratomogramas de raios-X em pó: (a) para o complexo (5) e (b) difratograma simulado para o complexo (5) utilizando-se o programa *DIAMOND*.¹⁴

Embora relato recente contido na literatura⁴⁰ descreva que compostos contendo cadeias unidimensionais não devam sofrer alterações em suas fases cristalinas quando expostos a ambientes com determinado grau de umidade, o complexo unidimensional (5) obtido neste trabalho demonstrou um comportamento diferenciado: no difratograma obtido após uma hora de exposição ao ambiente úmido no interior do dessecador (onde a umidade é teoricamente cerca de 47%) verifica-se a perda de intensidade dos dois picos situados em $7,8^\circ$ e $8,65^\circ$ que se observam no difratograma da amostra original, sendo este resultado indicativo de alterações na estrutura cristalina do composto (5). Diferentemente do composto (4c), neste caso o processo parece ser reversível, uma vez

que os picos situados em $7,8^\circ$ e $8,65^\circ$ retomam suas intensidades originais após três horas de exposição ao ar úmido contido no dessecador (Figura 61), de acordo com o que aconteceu no ensaio com o composto **(2)** após secagem em dessecador. Cabe salientar que o composto **(5)** apresentou visualmente uma característica higroscópica bastante reduzida, conforme verificado também para o composto **(4c)**.

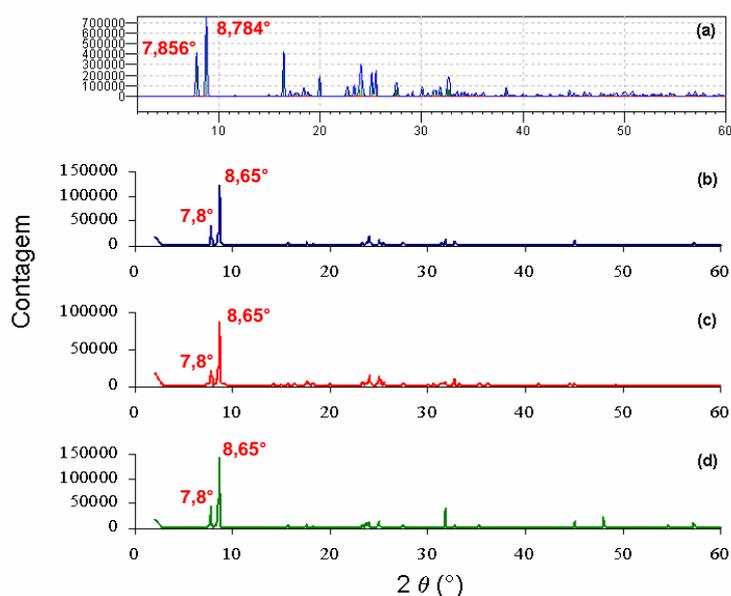


Figura 61. Difratomogramas de raios-X em pó para o complexo **(5)**: (a) simulação utilizando o programa *DIAMOND*¹⁴; (b) amostra sintetizada; (c) amostra sintetizada exposta à umidade por uma hora (~ 47% de umidade); e (d) amostra sintetizada exposta à umidade por três horas (~ 47% de umidade).

A análise preliminar de cristais do complexo **(5)** foi realizada através de espectroscopia na região do infravermelho. A presença do ligante fenilseleninato foi confirmada na amostra, sendo que as bandas características presentes no espectro do ácido fenilselenínico foram encontradas no espectro do complexo **(5)**, conforme é mostrado na sobreposição de espectros da Figura 62.

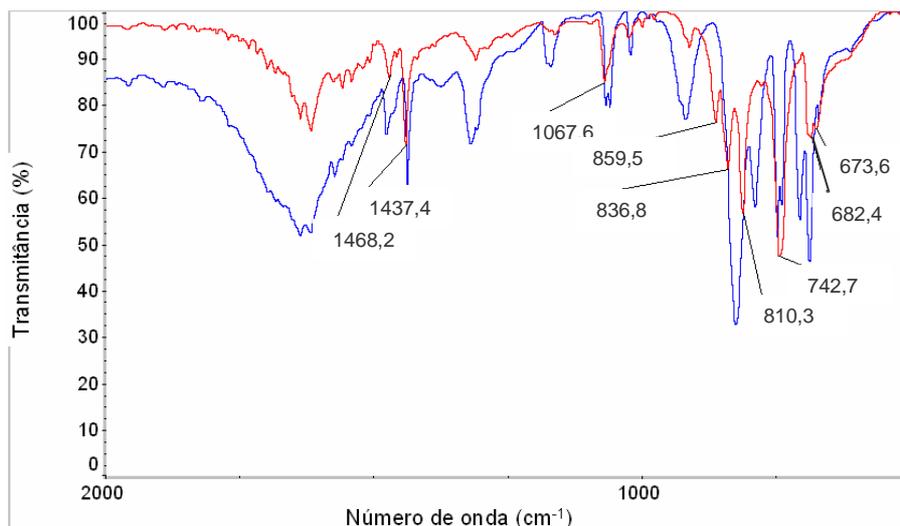


Figura 62. Espectro de infravermelho do complexo **(5)** (—) e do ácido fenilselenínico (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

No espectro do complexo **(5)** mostrado na Figura 62, o grupamento fenila é caracterizado pela presença das seguintes bandas (cm^{-1}): 1468,2 e 1437,4 (ν C=C aromático), 1067,6 (δ C–H aromático, no plano), 742,7 (δ C–H aromático, fora do plano), 682,4 (δ C=C aromático, fora do plano).³⁷ Combinações de movimentos moleculares do tipo ν C–Se–O/ ν O–Se–O encontram-se nos números de onda 859,5 cm^{-1} , 836,8 cm^{-1} e 810,3 cm^{-1} . O alargamento de algumas bandas no espectro do complexo **(5)** se deve a presença de ligações de hidrogênio³⁷ que foram relatadas anteriormente em conjunto com dados de difração de raios-X em monocristal.

4.6. Análises e discussão estrutural do complexo *catena*-poli-[Sr(O₂SePh)(HO₂SePh)(O₂C₂H₃)(OH₂)]·2H₂O (**6**)

O complexo **(6)** foi obtido sob a forma de cristais a partir da evaporação lenta da sua solução em metanol e analisado através de difração de raios-X em monocristal, que revelou a formação de um polímero de coordenação bidimensional pertencente ao sistema cristalino ortorrômbico e ao grupo espacial *Pnma*. Cabe salientar que as três moléculas de água presentes nesta estrutura cristalina podem ser provenientes da atmosfera ou do ácido fenilselenínico, uma vez que os demais reagentes de partida foram previamente secos antes do uso (rota de síntese mostrada na Figura 63). Uma das moléculas de água solvato foi adicionada através de dados de análise elementar.



Figura 63. Rota sintética utilizada na obtenção do produto (6).

Na Figura 64 encontra-se uma projeção sob a forma de elipsóides detalhando a geometria de coordenação do centro metálico de estrôncio, que está entre a forma de um dodecaédro e de um anti-prisma quadrado, sendo praticamente uma mistura de ambas as formas. Além disso, cabe salientar que nesta estrutura o ligante acetato exibe dois modos de coordenação distintos: monodentado, atuando como extensor das cadeias poliméricas (atuando como ponte entre os centros metálicos) e bidentado, exibindo um comportamento quelante com relação ao centro catiônico de estrôncio. Merecem destaque ainda, a presença do ligante fenilseleninato (atuando em um modo de coordenação bidentado) e de uma molécula de ácido fenilselenínico coordenada ao centro metálico em questão.

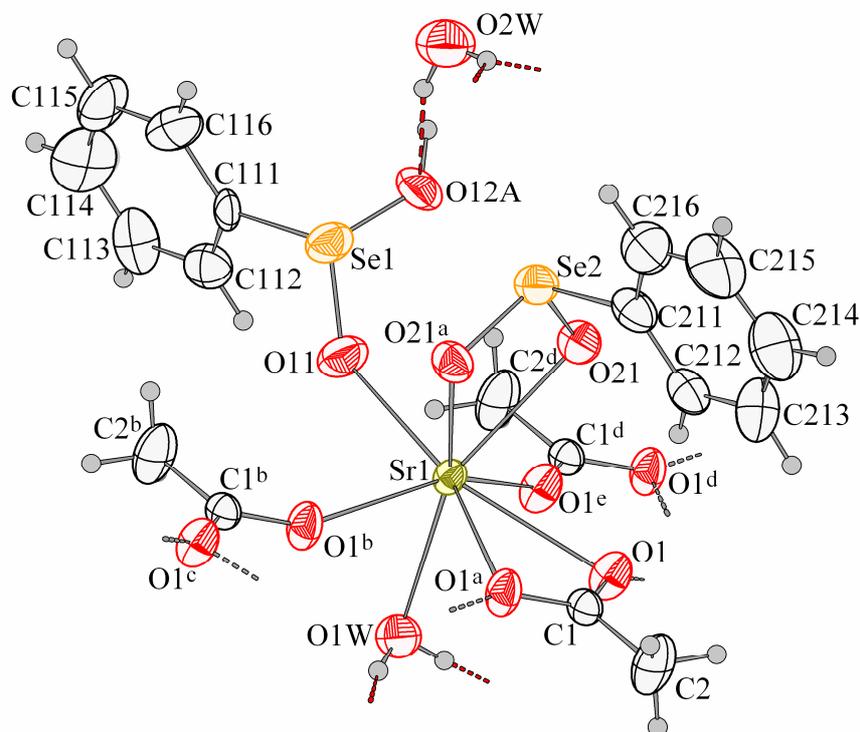


Figura 64. Geometria de coordenação do átomo de Sr no complexo (6). Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: ^a $x, 1/2-y, z$; ^b $2-x, 1/2+y, 1-z$; ^c $2-x, 1-y, 1-z$; ^d $2-x, -1/2+y, 1-z$; ^e $2-x, -y, 1-z$.

As cadeias do polímero de coordenação **(6)** encontram-se extendidas através dos ligantes acetato que realizam ligações do tipo ponte entre os centros metálicos de estrôncio. Cada um dos átomos de hidrogênio das moléculas de água coordenadas aos átomos de estrôncio realiza interações do tipo ligações de hidrogênio com dois átomos de oxigênio provenientes de dois ligantes fenilseleninato distintos, coordenados a centros metálicos vizinhos. Estas características estruturais podem ser observadas na Figura 65, além da presença de uma molécula de água atuando como solvato e realizando ligações de hidrogênio com duas moléculas distintas de ácido fenilselenínico.

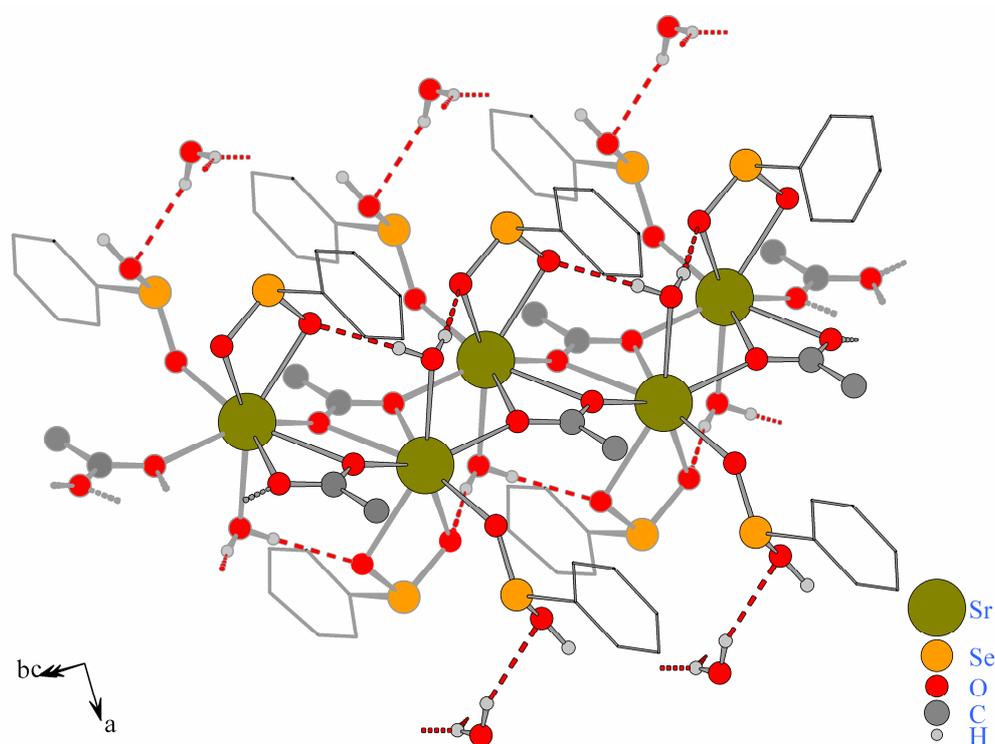


Figura 65. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(6)**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila e acetato foram omitidos por motivo de clareza.

Cada centro metálico de estrôncio no polímero de coordenação **(6)** possui um número de coordenação igual a oito, sendo esses cátions rodeados por oito átomos de oxigênio: um proveniente do ácido fenilselenínico, dois provenientes do ligante fenilseleninato, um proveniente de uma molécula de água e quatro provenientes dos ligantes acetato.

Os comprimentos das ligações Sr–O situaram-se dentro da faixa que varia de 2,509(4) a 2,691(4) Å. Estes valores encontram-se muito próximos da média encontrada

para complexos similares envolvendo um número de coordenação igual a oito (2,605 Å).²⁶ A Tabela 7 apresenta os principais comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **(6)**.

Verifica-se que o comprimento da ligação Se(1)–O(12A) no ligante ácido fenilselenínico é igual a 1,763(2) Å e é mais longa que o comprimento da ligação Se(1)–O(11) (1,624(6) Å). Estes dados indicam a localização da dupla ligação, uma vez que esta é mais curta quando comparada com uma ligação simples do tipo Se(1)–O(12A).

Com relação ao ligante fenilseleninato, o efeito quelante provoca um fechamento significativo no ângulo formado entre as ligações O(21)^a–Se(2)–O(21) (100,0°(3)) quando comparado com os demais complexos anteriormente discutidos (onde o ângulo formado pelas ligações O–Se–O mede aproximadamente 106°).

O ligante acetato apresentou um valor igual a 1,243(5) Å para os comprimentos das ligações C–O, sendo que os ângulos formados pelas ligações O–C–O não apresentaram grande variação quando foram comparados os modos de coordenação atuantes como extensores de cadeia e como agentes quelantes para esse ligante.

Tabela 7. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo **(6)** (continuação na página 90).

Sr(1)-O(1) ^b	2,509(4)	O(1) ^b -Sr(1)-O(1) ^e	146,8(2)
Sr(1)-O(1) ^e	2,509(4)	O(1) ^b -Sr(1)-O(11)	86,73(10)
Sr(1)-O(11)	2,579(6)	O(1) ^e -Sr(1)-O(11)	86,73(10)
Sr(1)-O(1W)	2,586(7)	O(1) ^b -Sr(1)-O(1W)	74,99(11)
Sr(1)-O(21)	2,656(4)	O(1) ^e -Sr(1)-O(1W)	74,99(11)
Sr(1)-O(21) ^a	2,656(4)	O(11)-Sr(1)-O(1W)	103,4(2)
Sr(1)-O(1)	2,691(4)	O(1) ^b -Sr(1)-O(21)	135,05(14)
Sr(1)-O(1) ^a	2,691(4)	O(1) ^e -Sr(1)-O(21)	77,09(14)
Se(1)-O(12A)	1,763(2)	O(11)-Sr(1)-O(21)	87,76(16)
Se(1)-O(11)	1,624(6)	O(1W)-Sr(1)-O(21)	149,14(10)
C(1)-O(1)	1,243(5)	O(1) ^b -Sr(1)-O(21) ^a	77,09(14)
C(1)-O(1) ^a	1,243(5)	O(1) ^e -Sr(1)-O(21) ^a	135,05(14)
		O(11)-Sr(1)-O(21) ^a	87,76(16)
		O(1W)-Sr(1)-O(21) ^a	149,14(11)
		O(21)-Sr(1)-O(21) ^a	58,13(17)
		O(1) ^b -Sr(1)-O(1)	117,14(10)
		O(1) ^e -Sr(1)-O(1)	71,46(14)
		O(11)-Sr(1)-O(1)	155,89(9)
		O(1W)-Sr(1)-O(1)	81,20(19)
		O(21)-Sr(1)-O(1)	77,66(13)
		O(21) ^a -Sr(1)-O(1)	100,30(13)
		O(1) ^b -Sr(1)-O(1) ^a	71,46(14)

O(1) ^e -Sr(1)-O(1) ^a	117,14(10)
O(11)-Sr(1)-O(1) ^a	155,89(9)
O(1W)-Sr(1)-O(1) ^a	81,20(19)
O(21)-Sr(1)-O(1) ^a	100,30(13)
O(21) ^a -Sr(1)-O(1) ^a	77,66(13)
O(1)-Sr(1)-O(1) ^a	47,65(17)
O(12A)-Se(1)-O(11)	113,9(11)
O(21) ^a -Se(2)-O(21)	100,0(3)
O(1) ^a -C(1)-O(1)	122,0(8)
O(1) ^c -C(1) ^b -O(1) ^b	121,87(273)

Simetria: ^a $x, -y+1/2, z$; ^b $-x+2, y+1/2, -z+1$; ^c $2-x, 1-y, 1-z$; ^e $-x+2, -y, -z+1$.

O complexo **(6)** apresentou a formação de camadas paralelas ao plano cristalográfico *ab*, exibindo uma distância interplanar aproximadamente igual à metade do comprimento do eixo cristalográfico *c*, 24,6038(14) Å, conforme encontra-se ilustrado na Figura 66. Esta relação que ocorre entre o valor da distância interplanar e um dos três eixos cristalográficos é bastante comum em complexos poliméricos bidimensionais, sendo uma característica verificada em outros polímeros de coordenação contendo ligantes da classe dos seleninatos e selenonatos.^{13,17,18} É ainda importante salientar que neste caso observa-se uma distribuição alternada e regular dos átomos de estrôncio com relação ao plano médio formado, semelhantemente ao complexo **(2)**.

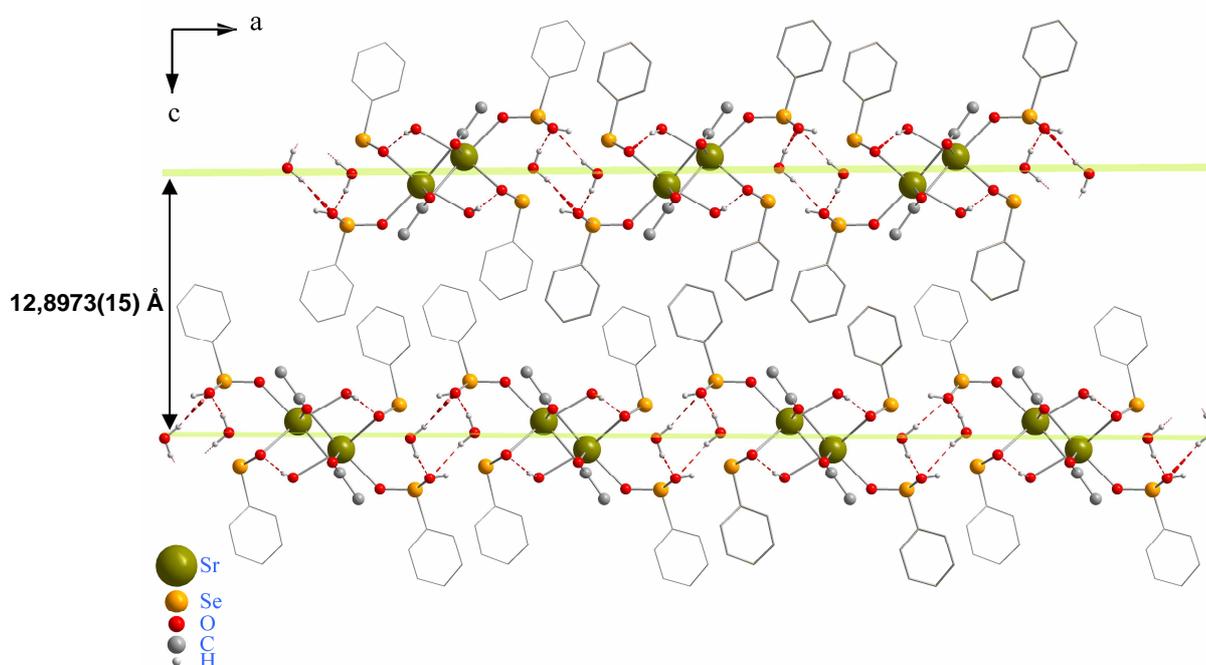


Figura 66. Projeção das camadas do complexo **(6)**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila e acetato foram omitidos por motivo de clareza.

Na Figura 67 encontram-se ilustradas projeções relativas à cristalografia do complexo **(6)**. Conforme pode-se verificar na projeção mostrada em (a) o grupo espacial *Pnma* apresenta elevada simetria especialmente devido a presença de planos de espelhamento e de eixos de rotação–translação de ordem 2 (eixos 2_1), cabendo ainda salientar a localização de centros cristalográficos de inversão nos vértices, centros de aresta e no centro da cela unitária ortorrômbica. Na projeção mostrada em (b) observa-se com clareza a aplicação dos operadores de simetria a pares enantiomórficos, observando-se o giro de 180° dos mesmos seguido da translação por meia unidade através dos eixos 2_1 .¹²

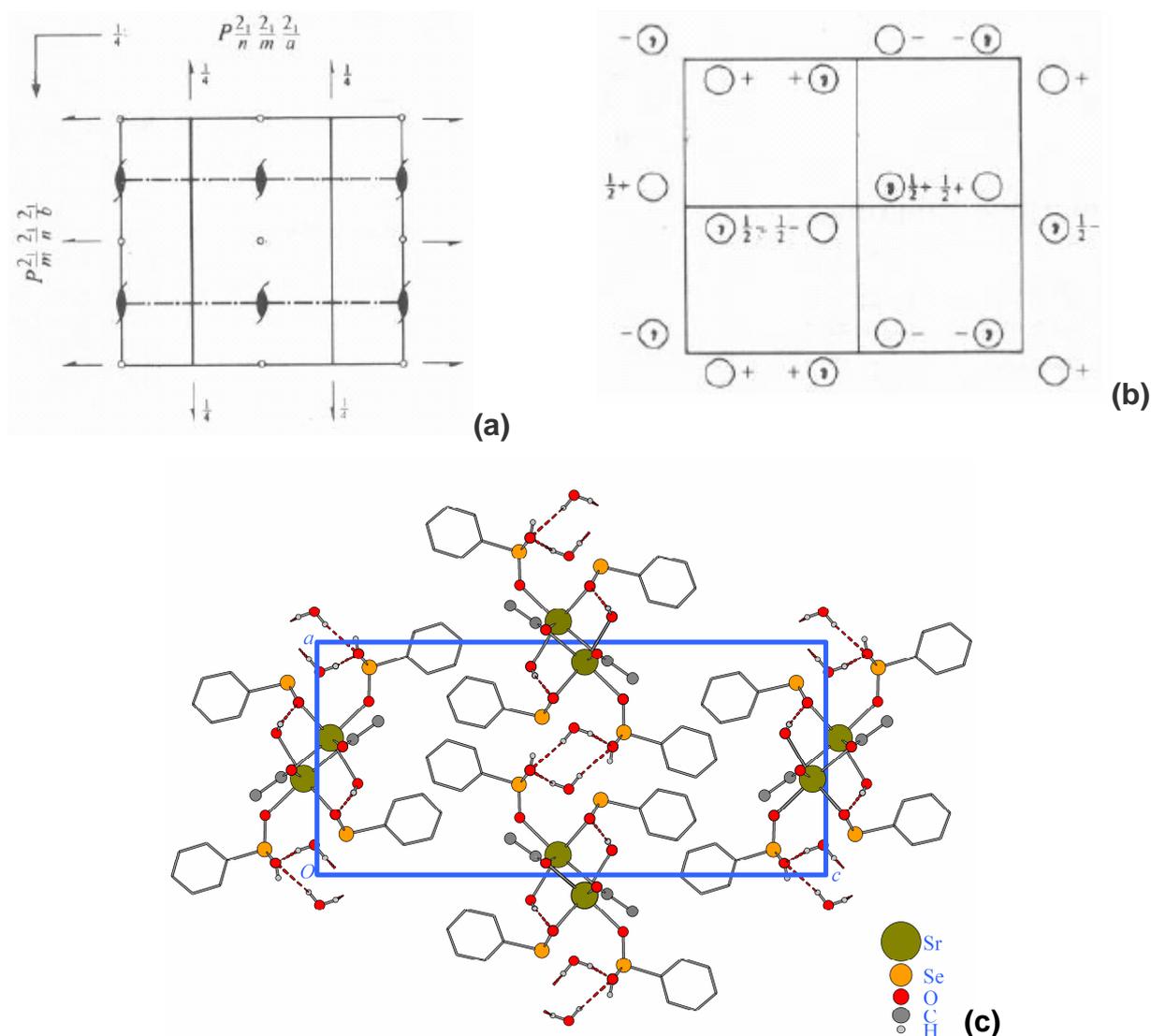


Figura 67. (a) Operadores de simetria do grupo espacial $Pnma$;¹² (b) operações de simetria no grupo espacial $Pnma$;¹² (c) projeção do empacotamento do complexo **(6)** no plano cristalográfico *ac*.

A projeção mostrada em (c) revela o empacotamento das cadeias do complexo **(6)** no plano cristalográfico *ac*, evidenciando a presença de interações do tipo ligações de hidrogênio que contribuem para a formação do arranjo bidimensional. Neste tipo de empacotamento observa-se que cada uma das estruturas formadas por dois centros metálicos de estrôncio ocupa as posições situadas nos centros de aresta da cela unitária ortorrômbica e que a parte central do polímero composta por dois pares enantiomórficos conectados através de interações do tipo ligações de hidrogênio é gerada por simetria através dos eixos 2_1 .

A análise inicial do complexo **(6)** através de espectroscopia na região do infravermelho revelou bandas compatíveis com aquelas que exibe o espectro do ácido fenilselenínico (Figura 68, cm^{-1}): 1442,1 e 1400,0 (ν C=C aromático), 1071,3 (δ C–H aromático, no plano), 749,4 (δ C–H aromático, fora do plano) e 682,0 (δ C=C aromático, fora do plano). A banda presente na região de 1558,4 cm^{-1} refere-se à presença do ligante acetato, enquanto que o alargamento das bandas se deve a moléculas de água e interações do tipo ligações de hidrogênio existentes no sistema.³⁷

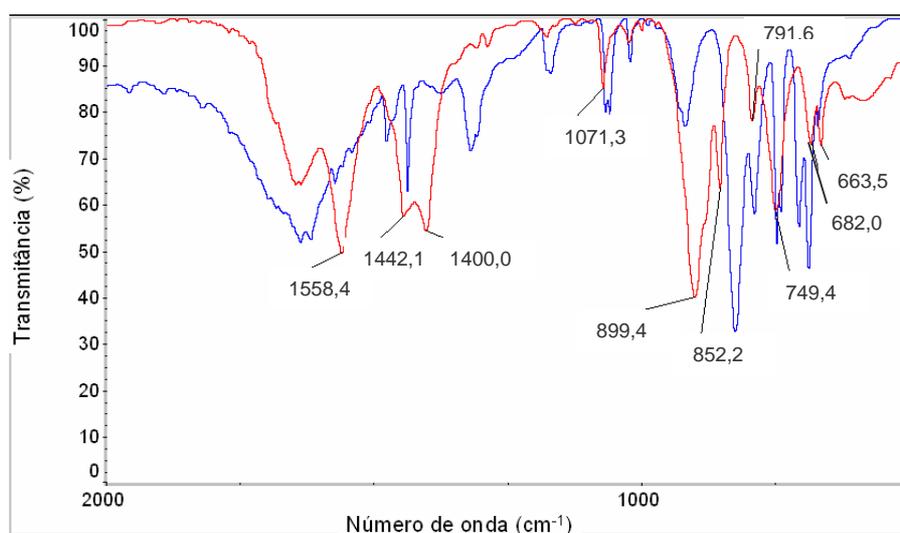


Figura 68. Espectro de infravermelho do complexo **(6)** (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

4.7. Análises e discussão estrutural do complexo *catena*-poli-[Ba(O₂SePh)₂] (**7c**)

O complexo **(7c)** formou cristais pertencentes ao sistema cristalino monoclinico e ao grupo espacial centrossimétrico *C2/m*. Os cristais deste polímero de coordenação bidimensional foram observados após a evaporação lenta de sua solução em água e a

análise por difração de raios-X em monocristal foi realizada a baixa temperatura (100K). É interessante notar a ausência de moléculas de água coordenadas ao centro metálico de bário, uma vez que o composto na forma de pó (**7p**) foi dissolvido em água (rota sintética utilizada mostrada na Figura 69). O que ocorre neste caso é a quebra das cadeias poliméricas pelas moléculas de água, sem que ocorra, no entanto, a coordenação de tais moléculas no centro metálico de bário.

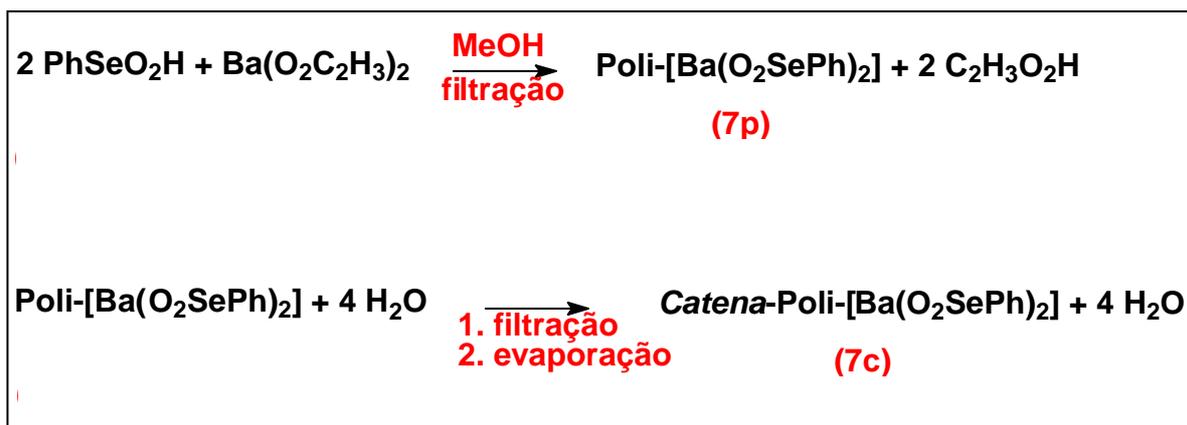


Figura 69. Rota sintética utilizada na obtenção do produto (**7c**).

A geometria de coordenação ao redor do átomo de bário na estrutura cristalina do composto (**7c**) é aproximadamente octaédrica com um número de coordenação igual a oito. Nesta estrutura, os ligantes fenilseleninato apresentam dois modos de coordenação distintos ao mesmo tempo, atuando como agentes extensores das cadeias e também como agentes quelantes. Estas características estruturais podem ser visualizadas na projeção molecular mostrada na Figura 70.

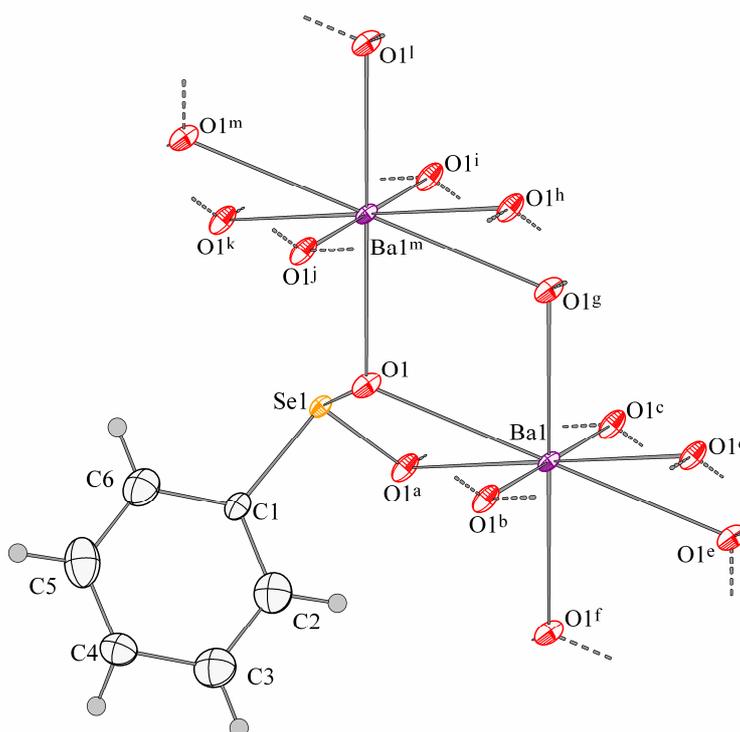


Figura 70. Geometria de coordenação do átomo de Ba no complexo **(7c)**. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: ^a $x, 1-y, z$, ^b $-1/2+x, 3/2-y, z$, ^c $1/2-x, -1/2+y, 1-z$, ^d $-x, y, 1-z$, ^e $-x, 1-y, 1-z$, ^f $-1/2+x, -1/2+y, z$, ^g $1/2-x, 3/2-y, 1-z$, ^h $1/2-x, 1/2+y, 1-z$, ⁱ $1-x, y, 1-z$, ^j $x, 2-y, z$, ^k $1/2+x, 3/2-y, z$, ^l $1-x, 2-y, 1-z$, ^m $1/2+x, 1/2+y, z$.

O comprimento das ligações Ba–O no complexo **(7c)** variam de 2,749(4)–2,875(4) Å, sendo que estes valores encontram-se bastante próximos daqueles observados para compostos similares envolvendo um número de coordenação igual a oito buscados no banco de dados C. S. D. (2,788 Å).²⁶ Na Tabela 8 encontram-se dispostos os principais comprimentos e ângulos de ligações selecionados para o complexo **(7c)**. Com relação ao ligante fenilseleninato, o comprimento da ligação Se(2)–O(1) é igual a 1,682(4) Å e o ângulo formado no fragmento O(1)–Se(2)–O(1)^a apresenta um valor um pouco menor do que o previsto (aproximadamente 106°), o que condiz com o efeito quelato observado com relação aos centros metálicos de Ba²⁺ e de Sr²⁺, no caso da estrutura **(6)**.

Tabela 8. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o complexo **(7c)**.

Ba(1)-O(1) ^f	2,749(4)	O(1) ^f -Ba(1)-O(1) ^g	180,00(14)
Ba(1)-O(1) ^g	2,749(4)	O(1) ^f -Ba(1)-O(1) ^b	101,84(16)
Ba(1)-O(1) ^b	2,749(4)	O(1) ^g -Ba(1)-O(1) ^b	78,16(16)
Ba(1)-O(1) ^c	2,749(4)	O(1) ^f -Ba(1)-O(1) ^c	78,16(16)
Ba(1)-O(1) ^a	2,875(4)	O(1) ^g -Ba(1)-O(1) ^c	101,84(16)
Ba(1)-O(1)	2,875(4)	O(1) ^b -Ba(1)-O(1) ^c	180,000(1)
Ba(1)-O(1) ^e	2,875(4)	O(1) ^f -Ba(1)-O(1) ^a	71,57(7)
Ba(1)-O(1) ^d	2,875(4)	O(1) ^g -Ba(1)-O(1) ^a	108,43(7)
Se(1)-O(1)	1,682(4)	O(1) ^b -Ba(1)-O(1) ^a	112,93(13)
Se(1)-O(1) ^a	1,682(4)	O(1) ^c -Ba(1)-O(1) ^a	67,07(13)
		O(1) ^f -Ba(1)-O(1)	112,93(13)
		O(1) ^g -Ba(1)-O(1)	67,07(13)
		O(1) ^b -Ba(1)-O(1)	71,57(7)
		O(1) ^c -Ba(1)-O(1)	108,43(7)
		O(1) ^a -Ba(1)-O(1)	54,07(15)
		O(1) ^f -Ba(1)-O(1) ^e	67,07(13)
		O(1) ^g -Ba(1)-O(1) ^e	112,93(13)
		O(1) ^b -Ba(1)-O(1) ^e	108,43(7)
		O(1) ^c -Ba(1)-O(1) ^e	71,57(7)
		O(1) ^a -Ba(1)-O(1) ^e	125,93(15)
		O(1)-Ba(1)-O(1) ^e	180,0
		O(1) ^f -Ba(1)-O(1) ^d	108,43(7)
		O(1) ^g -Ba(1)-O(1) ^d	71,57(7)
		O(1) ^b -Ba(1)-O(1) ^d	67,07(13)
		O(1) ^c -Ba(1)-O(1) ^d	112,93(13)
		O(1) ^a -Ba(1)-O(1) ^d	180,000(1)
		O(1)-Ba(1)-O(1) ^d	125,93(15)
		O(1) ^e -Ba(1)-O(1) ^d	54,07(15)
		O(1)-Se(1)-O(1) ^a	102,0(3)

Simetria: ^a $x, -y+1, z$, ^b $x-1/2, -y+3/2, z$, ^c $-x+1/2, y-1/2, -z+1$; ^d $-x, y, -z+1$; ^e $-x, -y+1, -z+1$; ^f $x-1/2, y-1/2, z$, ^g $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

A estrutura bidimensional do complexo polimérico **(7c)** é formada por uma extensa rede de ligações que envolvem o ligante fenilseleninato, conforme é verificado na projeção mostrada na Figura 71. Os grupamentos fenila ligados aos átomos de selênio situam-se de maneira alternada, perpendicularmente acima e abaixo do plano cristalográfico *ab* e foram omitidos por motivo de clareza.

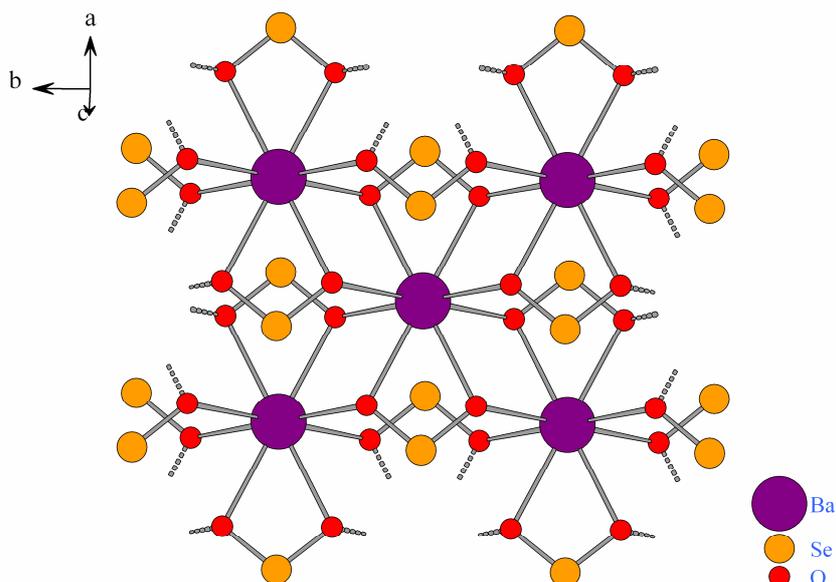


Figura 71. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(7c)**. Os grupamentos fenila ligados aos átomos de selênio foram omitidos por motivo de clareza.

Através dos dados coletados por difração de raios-X em monocristal foi possível realizar a análise pertinente às camadas bidimensionais formadas paralelamente ao plano cristalográfico ab . Conforme encontra-se mostrado na Figura 72, a distância interplanar observada para o complexo **(7c)** é igual a $15,549(3) \text{ \AA}$, sendo que este valor é o mesmo daquele verificado para o comprimento do eixo cristalográfico c , relação esta também verificada nos complexos anteriormente discutidos e também para diversos outros polímeros de coordenação relatados na literatura.^{13,17,18} Cabe ainda salientar a forma com que os átomos de bário se distribuem no plano que caracteriza a camada formada pelos mesmos: trata-se de uma distribuição particular e distinta daquela observadas para os demais complexos deste trabalho, onde os átomos de bário ocupam posições regulares sem no entanto estarem linearmente dispostos (o que ocorre para o complexo **(4c)** contendo átomos de Mg na estrutura).

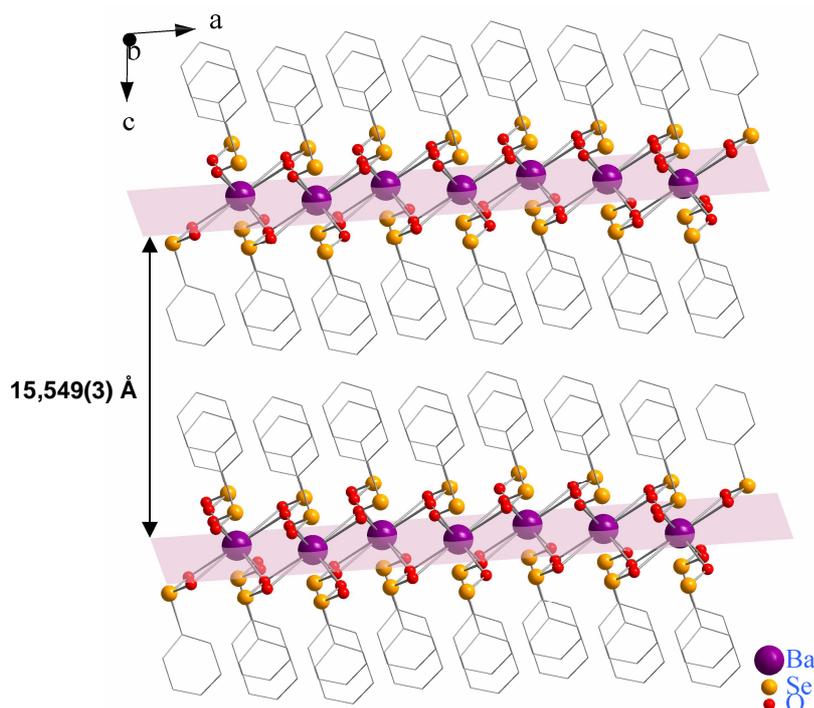


Figura 72. Projeção das camadas do complexo **(7c)**. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

Ao se comparar o empacotamento das cadeias poliméricas nos complexos **(7c)** (Figura 73 (a)) e **(2)** observa-se uma grande similaridade entre as duas estruturas, uma vez que ambas apresentam uma estrutura central formada pelos átomos de bário dispostos de maneira linear e pelas moléculas do ligante fenilseleninato realizando ligações do tipo ponte entre os centros metálicos. A diferença entre as estruturas **(7c)** e **(2)** é que na última, a estrutura central formada pelos átomos de sódio é intermediada por interações do tipo ligações de hidrogênio promovidas pelas moléculas de água coordenadas ao centro metálico, conforme já discutido em momento anterior.

Cristalograficamente o grupo espacial centrosimétrico $C2/m$ apresenta simetria elevada, revelando como operadores de simetria eixos de rotação de ordem 2, eixos de rotação–translação 2_1 (ambos contendo centros de simetria) e um plano de espelhamento paralelo ao plano cristalográfico ac , conforme encontra-se ilustrado na projeção (b) mostrada na Figura 73. Na projeção (a) desta mesma figura verifica-se a geração do polímero na direção do eixo a através dos eixos 2_1 da cela unitária monoclinica. Uma outra peculiaridade existente na estrutura do complexo **(7c)** diz respeito à presença de um plano de espelhamento que pode ser observado quando se visualiza a estrutura no plano cristalográfico bc mostrado na projeção da Figura 74.

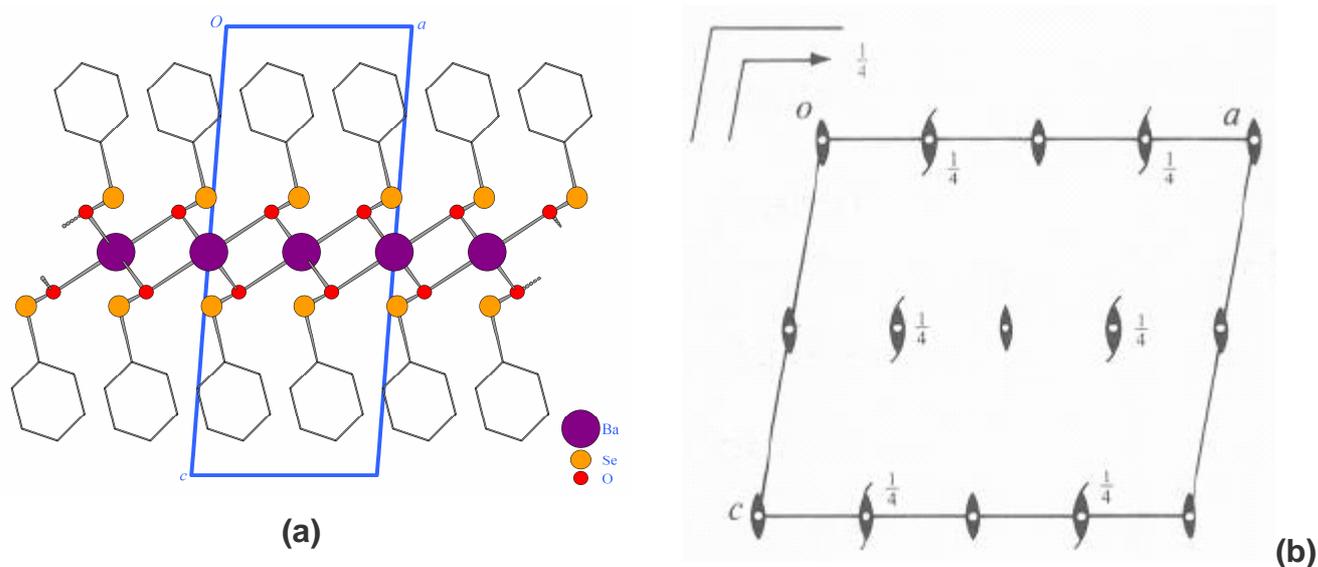


Figura 73. (a) Projeção do empacotamento das cadeias do complexo **(7c)** no plano cristalográfico ac ; (b) operadores de simetria do grupo espacial $C2/m$.¹²

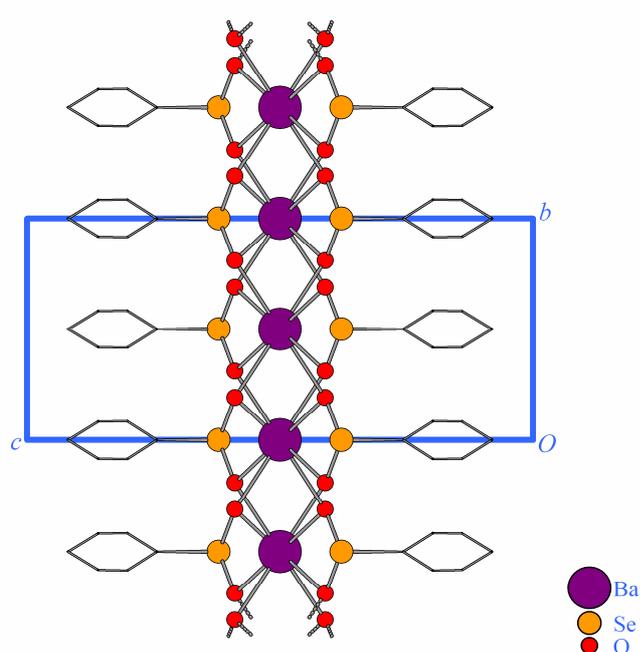


Figura 74. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **(7c)** no plano cristalográfico bc , evidenciando o plano de espelhamento paralelo ao eixo b . Os átomos de hidrogênio dos grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

A análise do pó microcristalino do complexo **(7p)** foi realizada através de espectroscopia na região do infravermelho e forneceu como resultado preliminar a

caracterização do grupamento fenila do ligante fenilseleninato através da observação das seguintes bandas principais (cm^{-1}): 1433,7 (ν C=C aromático), 684,7 (δ C=C aromático, fora do plano).³⁷ As bandas referentes às associações de movimentos moleculares que envolvem o átomo de selênio encontram-se ligeiramente deslocadas nos seguintes números de onda 789,6 cm^{-1} e 754,6 cm^{-1} (ν O–Se–O/ ν C–Se–O). Verifica-se ainda no espectro do complexo (**7p**) (em cor vermelha, Figura 75) a ausência de alargamento nas bandas, devido a esse composto não possuir interações do tipo ligações de hidrogênio. Em comparação, o espectro do ácido fenilselenínico (em cor azul, Figura 75) evidencia um acentuado alargamento em determinadas bandas devido a interações do tipo O–H \cdots O–H entre moléculas de ligantes vizinhos que possuem o grupamento OH (citando como exemplos a água, o ácido fenilselenínico, etc.).³⁷

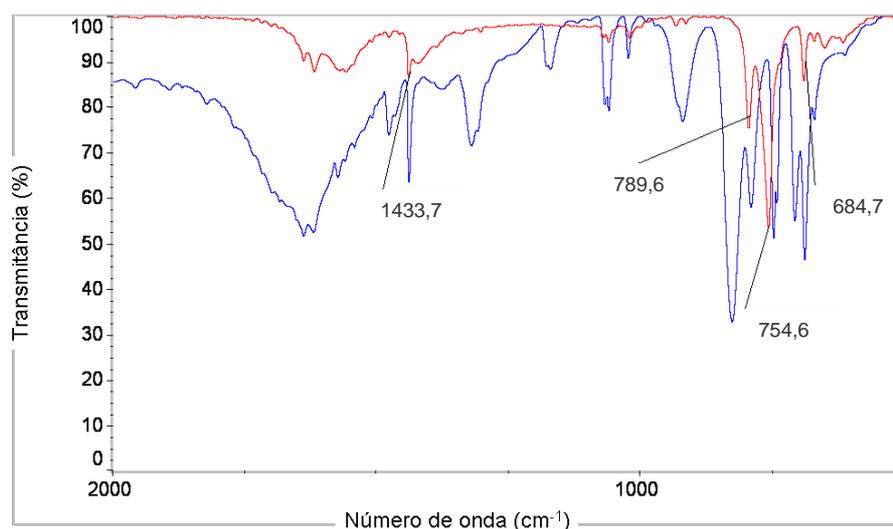


Figura 75. Espectro de infravermelho do complexo (**7p**) (–) e do ácido fenilselenínico (–) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

Conforme mostra a sobreposição de espectros da Figura 76, a forma cristalina do complexo (**7p**) (neste trabalho denominada de (**7c**)) apresenta quase que o mesmo padrão de bandas observado para o pó, praticamente sem as alterações ou deslocamentos de bandas verificadas para os demais compostos anteriormente discutidos.

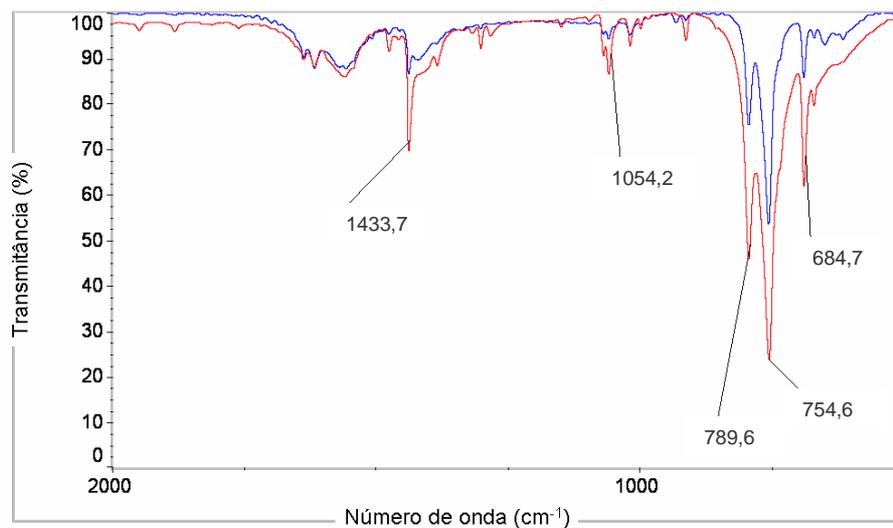


Figura 76. Espectro de infravermelho do complexo (7c) (—) e do complexo (7p) (—) na região de 2000 – 500 cm^{-1} .

CONCLUSÕES

Como objetivo geral deste trabalho, a análise através de difração de raios-X em monocristal permitiu a elucidação de cinco novas estruturas contendo o ligante fenilseleninato combinado com os metais sódio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário, cabendo salientar que todos os objetivos específicos propostos foram alcançados:

I. Além do método de difração de raios-X em monocristal, as técnicas de ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, difração de raios-X em pó e análise elementar de C e H foram muito importantes e demonstraram sua eficiência para complementar a caracterização dos compostos sintetizados;

II. Nos estudos realizados ficou evidente a diversidade dos modos de coordenação do ligante fenilseleninato, podendo atuar como: ligante monodentado, interligando centros metálicos e estendendo as cadeias poliméricas; ligante bidentado, formando quelatos em determinados compostos; extensor de cadeias e agente quelante ao mesmo tempo;

III. Do ponto de vista estrutural, os complexos **(2)**, **(4c)** e **(6)** demonstraram a formação de sólidos cristalinos contendo interações supramoleculares, onde se observaram interações do tipo ligações de hidrogênio auxiliando na formação das redes poliméricas bidimensionais em determinadas direções cristalográficas;

IV. A determinação de cinco novas estruturas cristalinas contribui significativamente para o crescimento de um banco de dados com respeito à química do elemento selênio juntamente com outros compostos relatados anteriormente.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base em estudos recentes descritos na literatura⁴⁴, pretende-se ampliar a linha de pesquisa dos seleninatos com o objetivo de obterem-se novos materiais baseados em compostos contendo estes ligantes ou ânions semelhantes obtidos através de derivatização.

Como exemplo, a química dos selenocarboxilatos metálicos e dos análogos tioselenocarboxilatos tem sido explorada com o intuito de se utilizarem tais compostos como precursores para a fabricação de sulfetos e selenetos metálicos, filmes finos e nanopartículas.⁴⁴ Este exemplo de trabalho publicado na literatura demonstra o potencial dos compostos contendo o elemento selênio e análogos, bem como a contribuição dos mesmos na fabricação de novos materiais de interesse.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

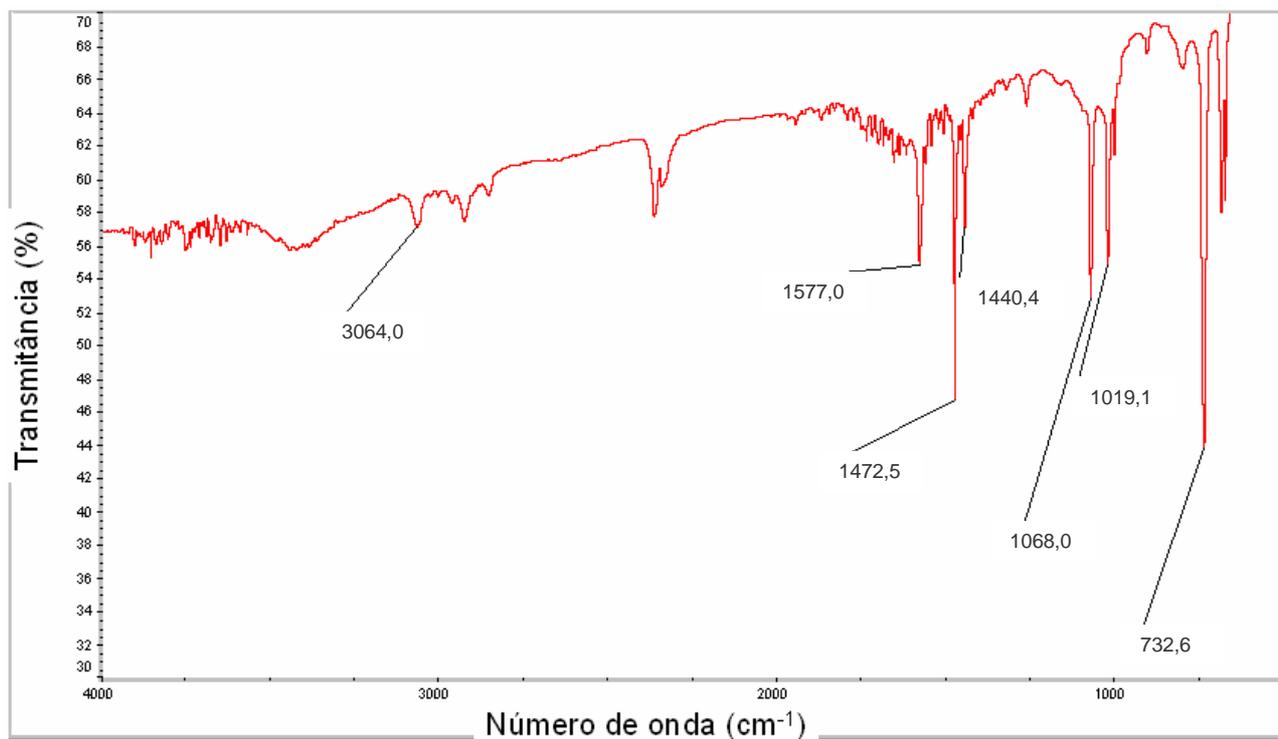
1. Mugesh, G., du Mont, W.-W., Sies, H., *Chem. Rev.*, **101**(2001), 2125–2179;
2. H. E. Katz, *Chem. Mater.*, **6**(1994), 2227–2232;
3. Cotê, A. P., Shimizu, G. K. H., *Coord. Chem. Rev.*, **245**(2003), 49–64;
4. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **32**(2003), 276–288;
5. Hoffart, D. J., Dalrymple, 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. M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **6**(1994), 1168–1175;
8. Mugesh, G., Singh H. B., *Chem. Soc. Rev.*, **29**(2000), 347–357;
9. Jean Marie Lehn, *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, Alemanha, 1995;
10. Willey, J., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, **1**(1986);
11. Nakashima, Y., Shimizu, T., Hirabayashi, K., Kamigata, N., Yasui, M., Nakazato, M., Iwasaki, F., *Tetrahedron Letters*, **45**(2004), 2301–2303;
12. mm. Hahn, T.; *International Tables of Crystallography*, Vol. A (1987), Space Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland;
13. Machado, A., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2006;
14. Brandenburg, K., *Diamond*. Release 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006;
15. McCullough, J. D., Gould, E. S, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**(1949), 674–676;
16. Patai, S., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, an interscience publication, Jerusalem, **1**(1986);
17. Machado, A., Burrow, R. A., *Acta Cryst. E*, **E62**(2006), m411–m413;
18. da Silva, R. M. S., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2006;
19. Clearfield, A., *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **1**(1996), 268–278;
20. Gillman, H. D., *Inorg. Chem.*, **13**(1974), 1921–1924;
21. Block, B. P., *Inorg. Macro. Rev.*, **1**(1970), 115–125;
22. Allen, F. H., Davies, J. E., Gallay, J. J., Johnson, O., Kennard, O., Macrae, C. F., Mitchell, E. M., Smith, J. M., Watson, D. G., *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, **31**(1991), 187–

204;

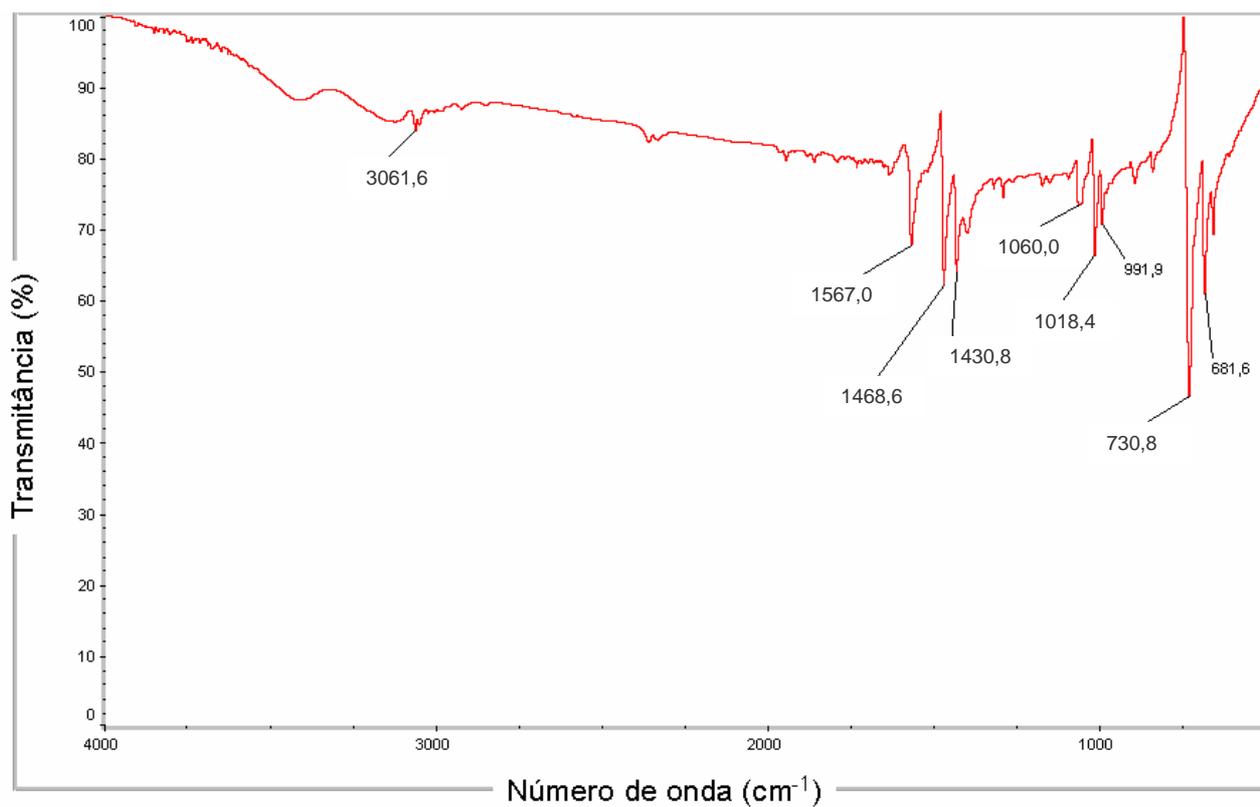
23. Delgado, S., Molina-Ontoria, A., Medina M. E., Pastor, C. J., Jiménez-Aparicio, R., Priego, J. L., *Inorg. Chem. Commun.*, **9**(2006), 1289–1292;
24. Côté, A. P., Shimizu, G. K. H., *Chem. Commun.*, 2001, 251–252;
25. Yang, J., Li, L., Ma, J.-F., Liu, Y. Y., Ma, J.-C., *J. of Mol. Struc.*, **788**(2006), 43–48;
26. Programa Conquest 1.6, Cambridge Structural Database (C. S. D.), versão 5.27, Agosto de 2006, 3 atualizações;
27. Hambley, T. W., Hocking, R. K., *Inorg. Chem.*, **42** (2003), 2833-2835;
28. Suresh, C. H., Koga, N.; *J. Phys. Chem. A*. **105** (2001), Nº. 24, 5940-5944;
29. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca. NY. 1960;
30. Batsanov, S. S.; *Inorg. Mater.*, **37**(2001), nº. 9, 871-885;
31. Weast, R. C., Astle, M. J.; Beyer, W. H., *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. 64^o, CRC Press, Florida, 1983;
32. Sheldrick, G. M., *SHELXL97*, University of Göttingen, Alemanha, 1997;
33. Sheldrick, G. M., *SHELXS97*, University of Göttingen, Alemanha, 1997;
34. Vought, D., Gallais, F., *Inorg. Synth.*, **4**(1953), 55–58;
35. Omnic E. S. P., programa para coleta, visualização e edição de espectros de infravermelho, Nicolet Instrument Corp., versão 4.1a, 1992–1998;
36. McCullough, J. D., Campbell, T. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **67**(1945), 1966–1968;
37. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, v.1 e v.2, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, 1997;
38. Programa GAMESS, programa para cálculos computacionais, versão 9.0, CambridgeSoft., 1986–2004;
39. Programa MOPAC, programa para cálculos computacionais, versão 9.0, CambridgeSoft., 1986–2004;
40. Lu et al., *Inorganic Chemistry*, **45**(2006), 2431–2437;
41. Bauer, S., Marrot, J., Devic, T., Férey, G., Stock, N., *Inorganic Chemistry*, **46**(2007), 9998–10002;
42. Lee, J. D., *Química Inorgânica não tão concisa*, 5^a ed., Edgard Blücher Ltda., 1999;
43. Patai, S., Rappoport, Z., *The Chemistry of organic selenium and tellurium compounds*, volume 1, John Wiley & Sons, 1986;

44. Vittal, J. J., NG, M., T., *Acc. Chem. Res.*, **39**(2006), 869–877.

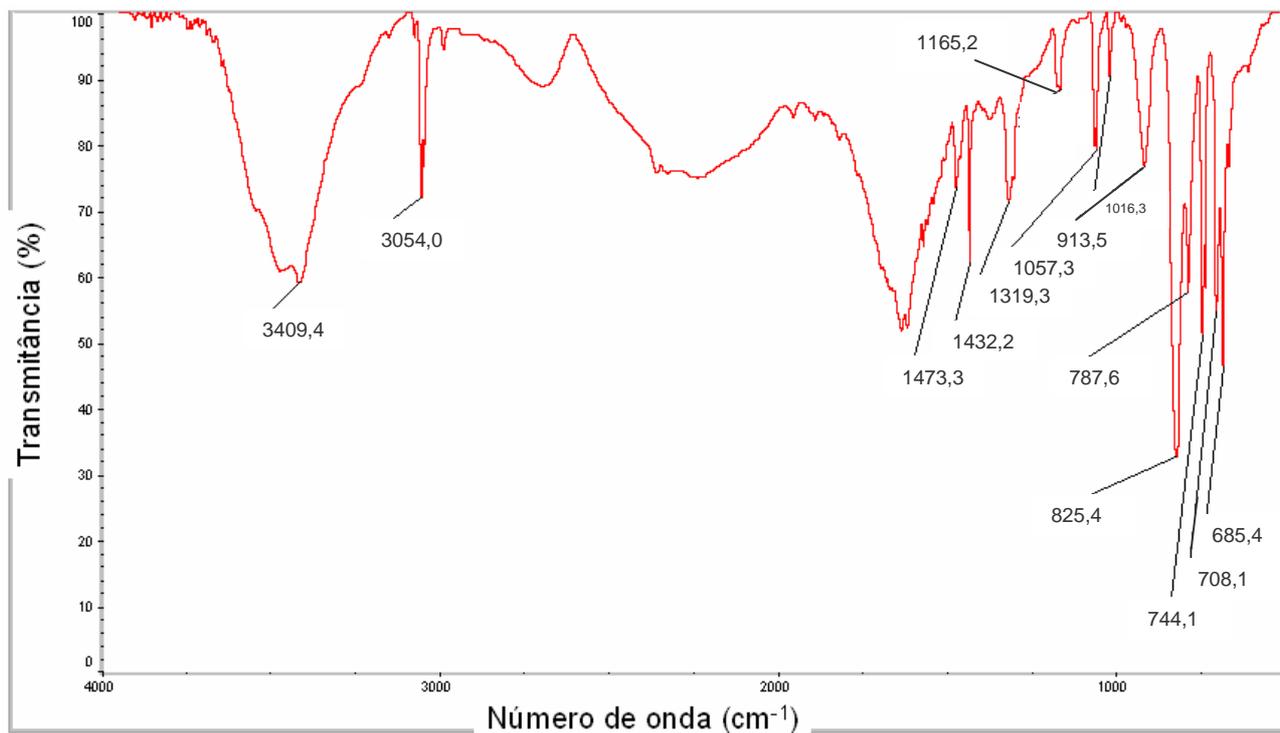
ANEXO A



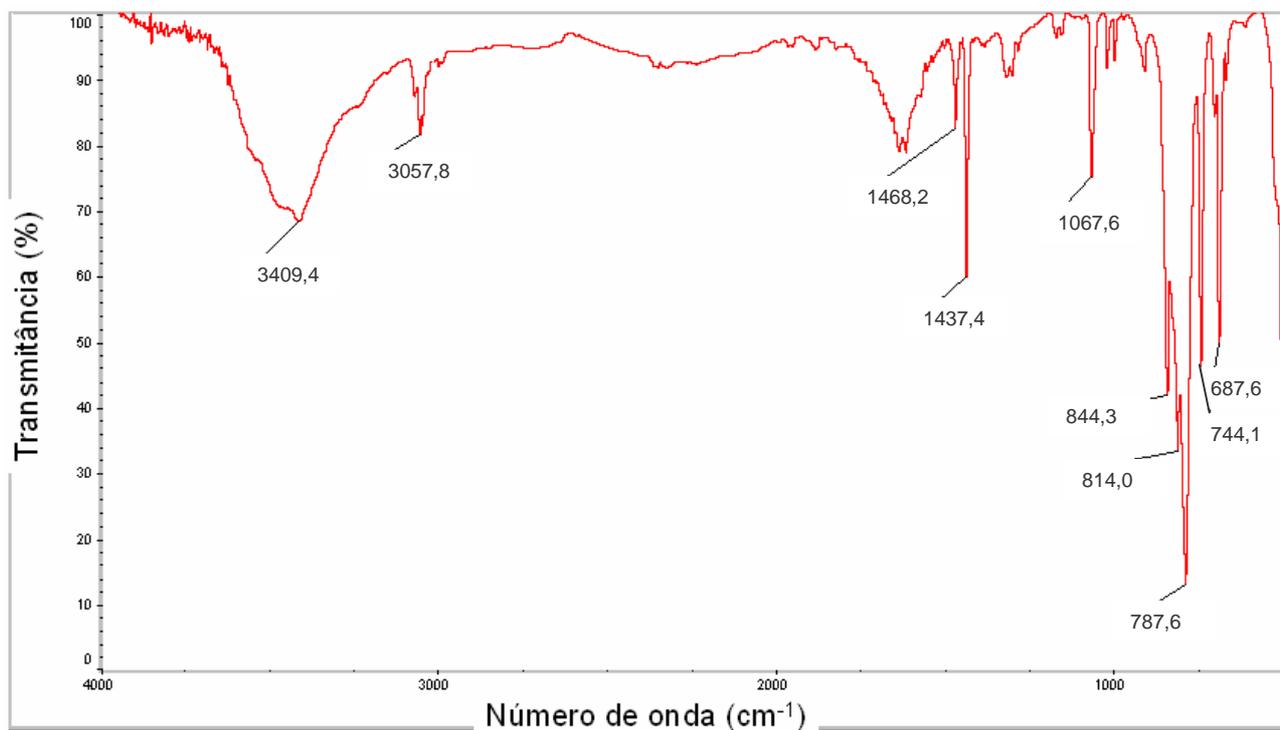
A1. Espectro de infravermelho do bromobenzeno destilado.



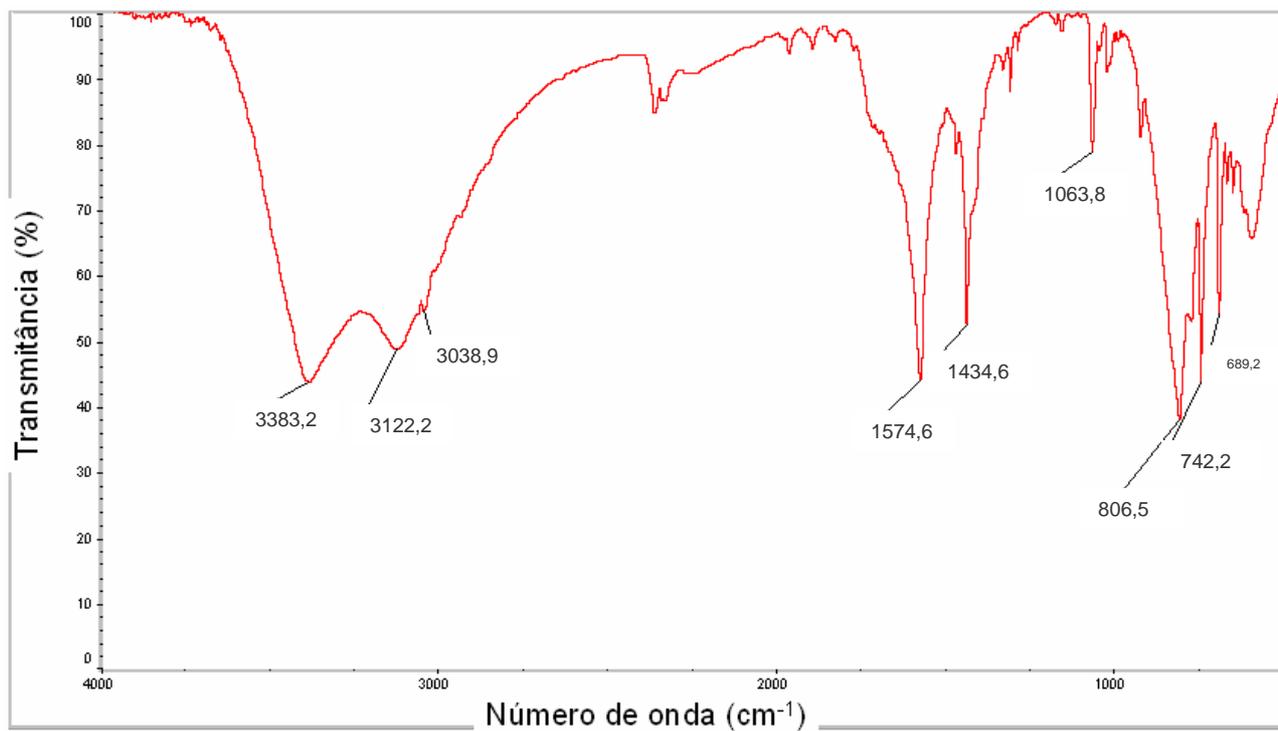
A2. Espectro de infravermelho do disseleneto de difenila.



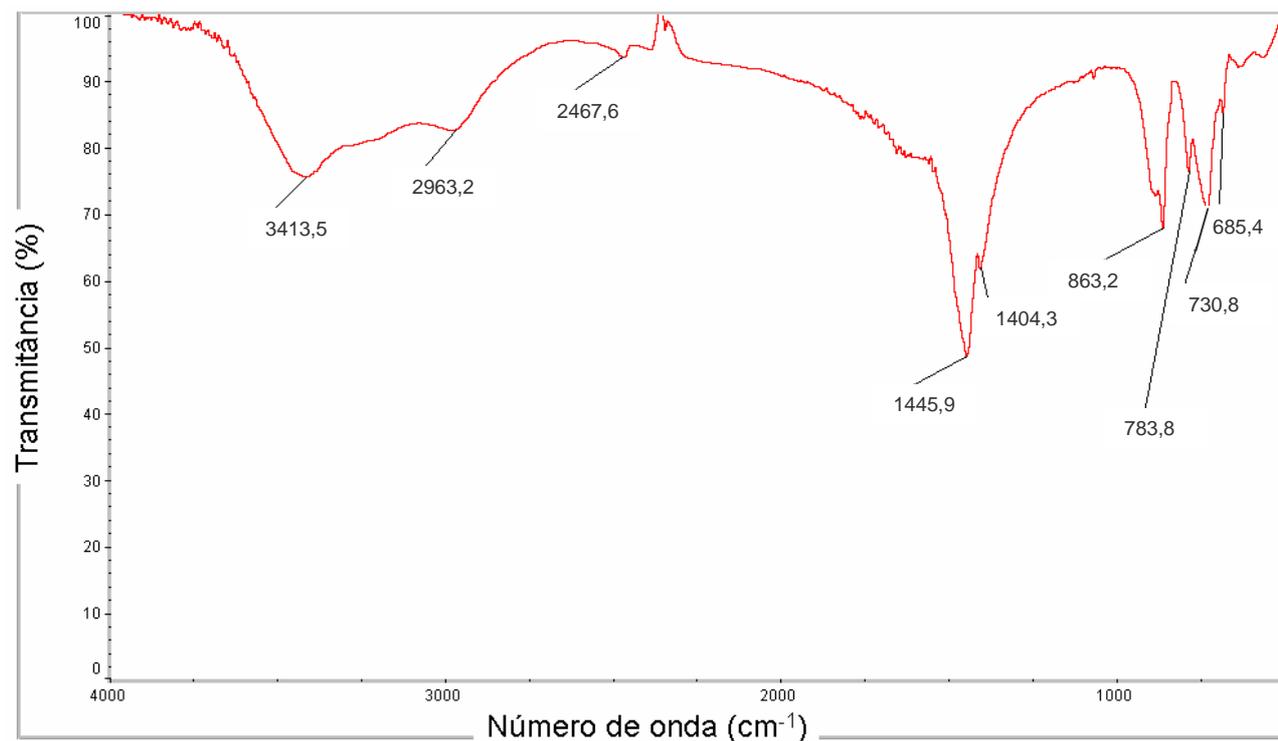
A3. Espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico.



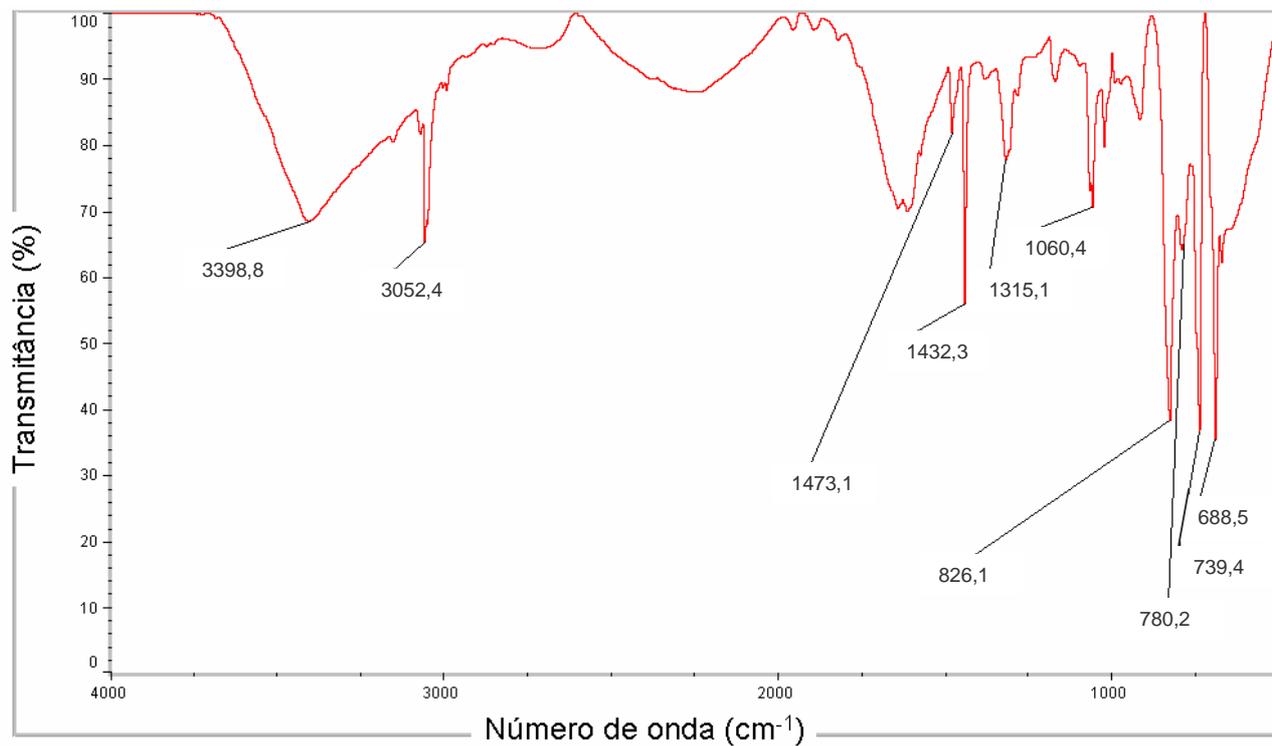
A4. Espectro de infravermelho do complexo (1).



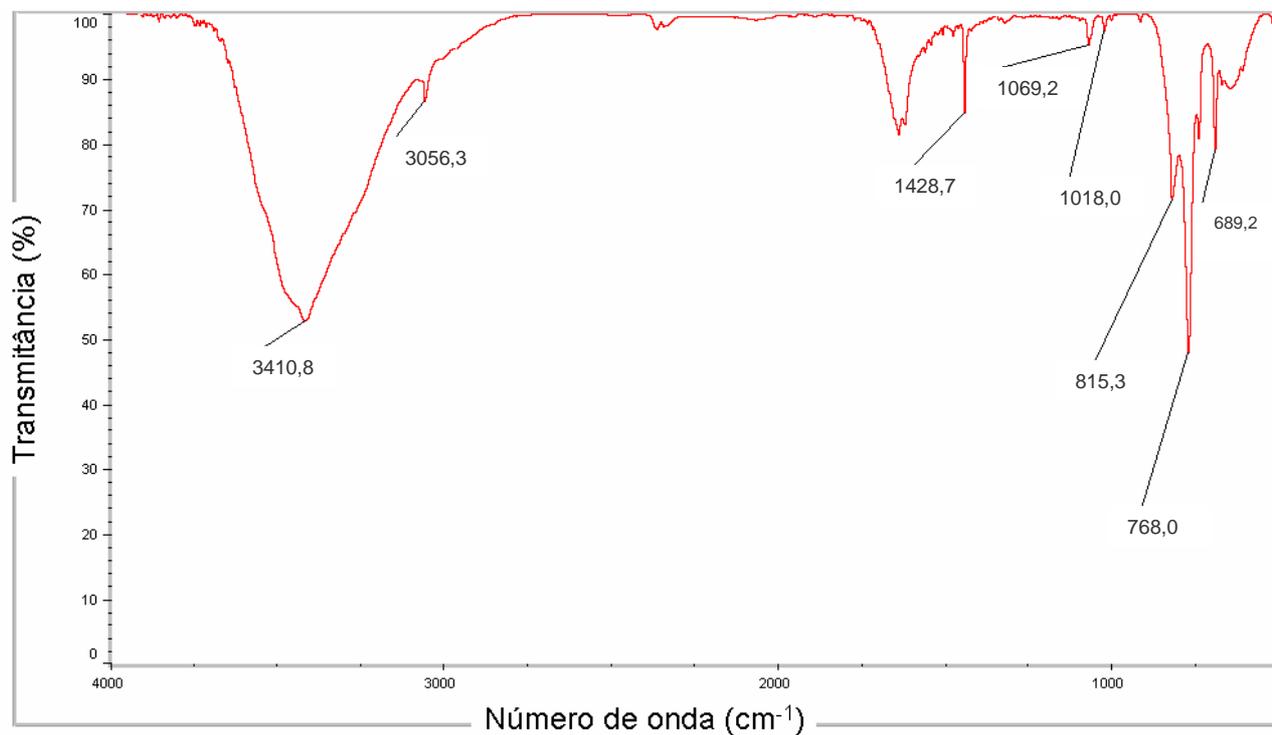
A5. Espectro de infravermelho do complexo (2).



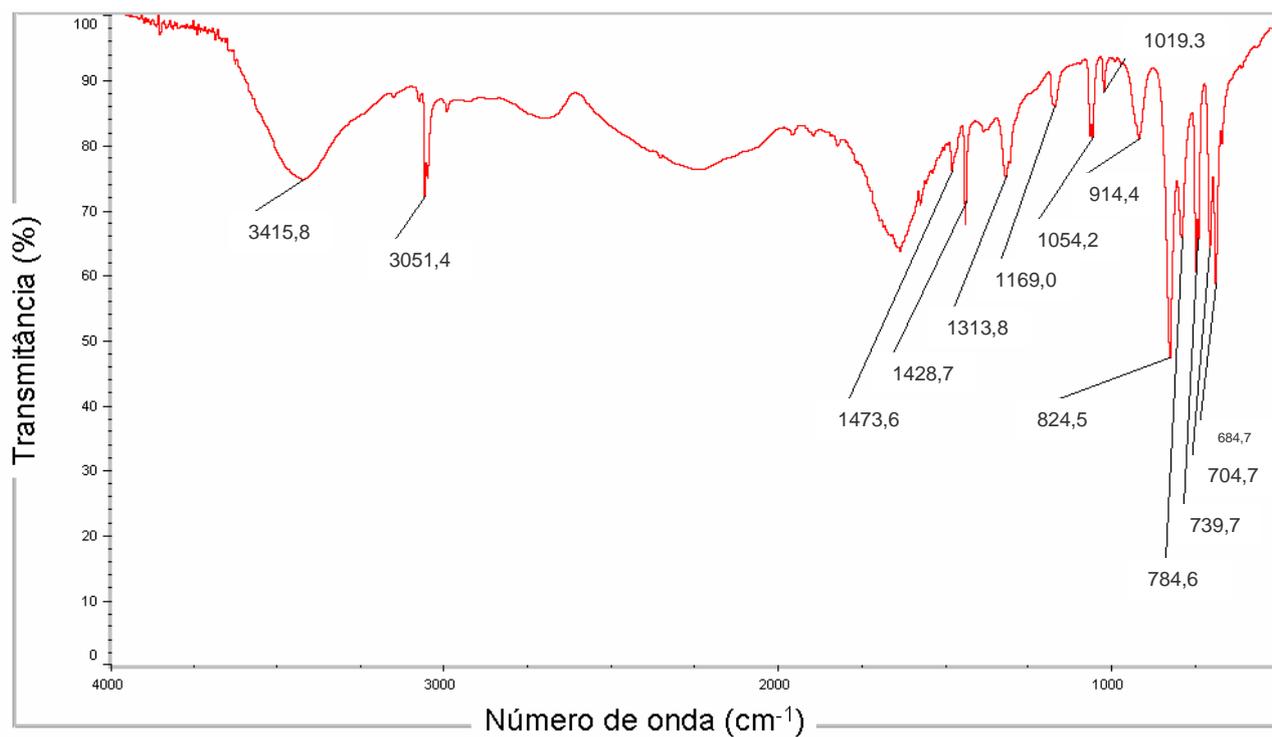
A6. Espectro de infravermelho de resíduo da análise termogravimétrica do complexo (2) (temperatura de 900 °C).



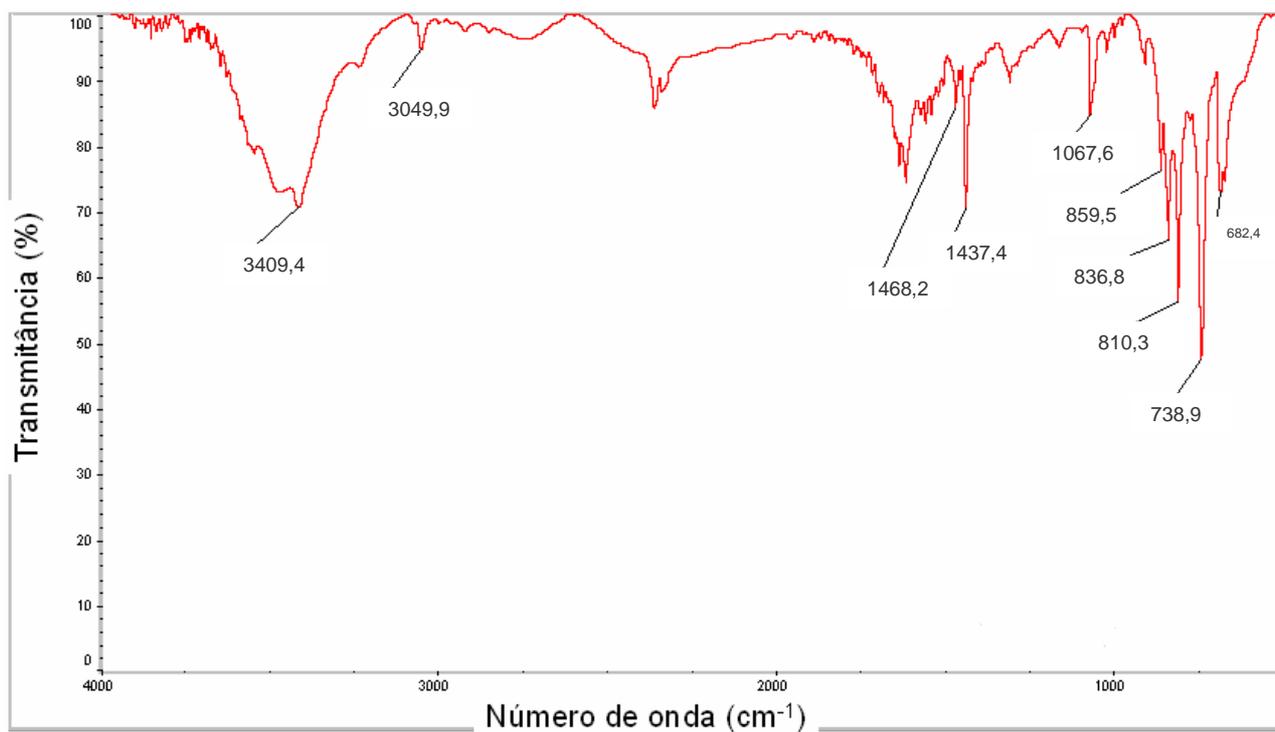
A7. Espectro de infravermelho do complexo (3).



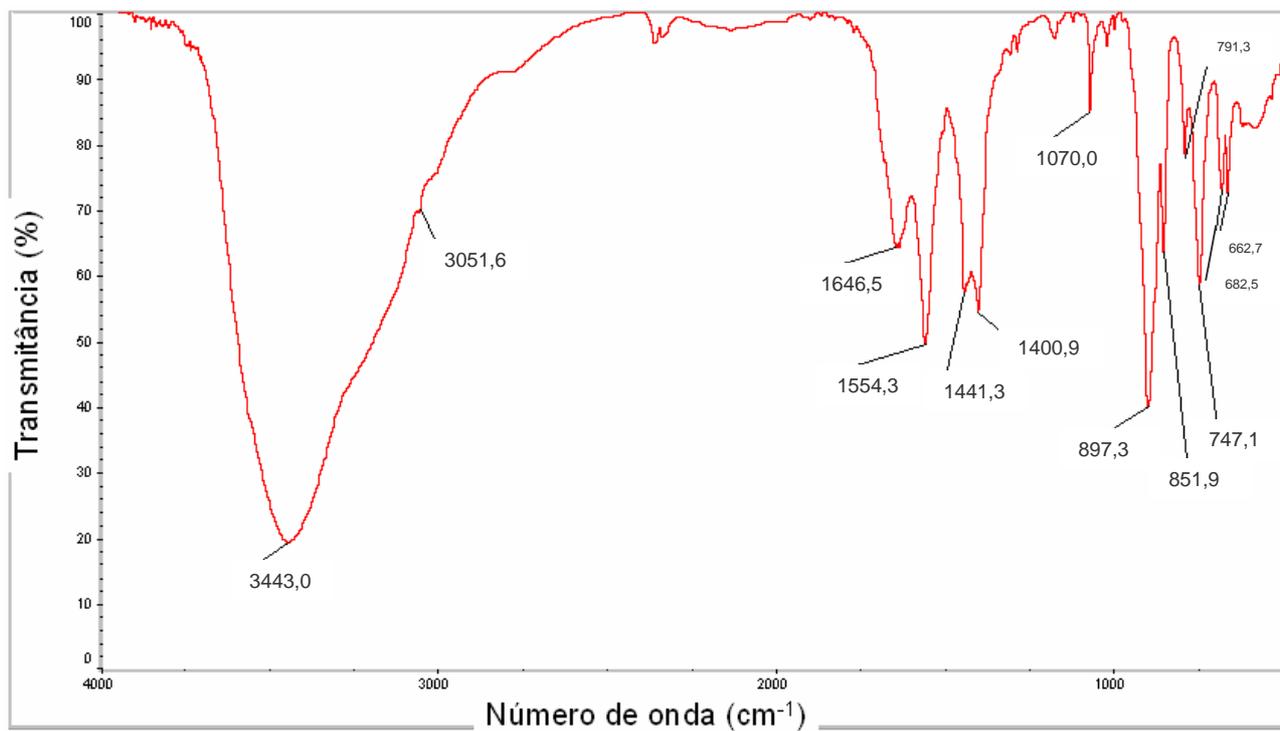
A8. Espectro de infravermelho do complexo (4p).



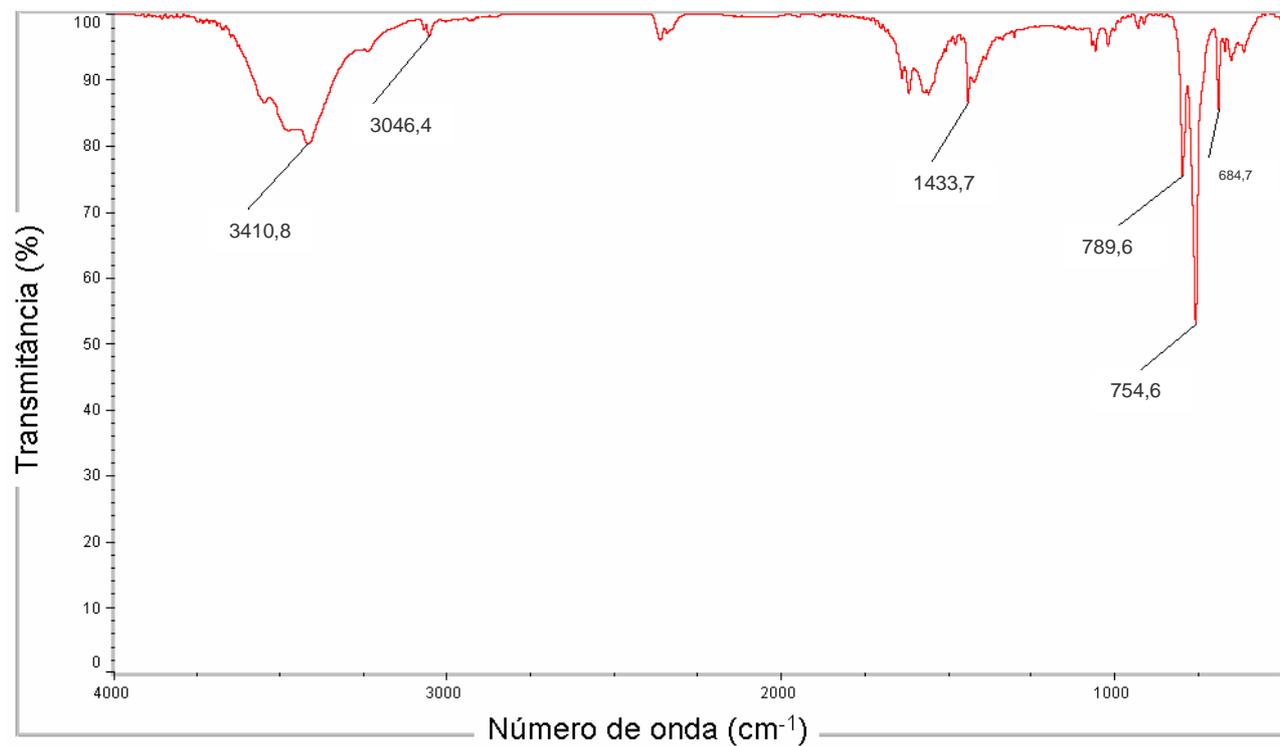
A9. Espectro de infravermelho do complexo (4c).



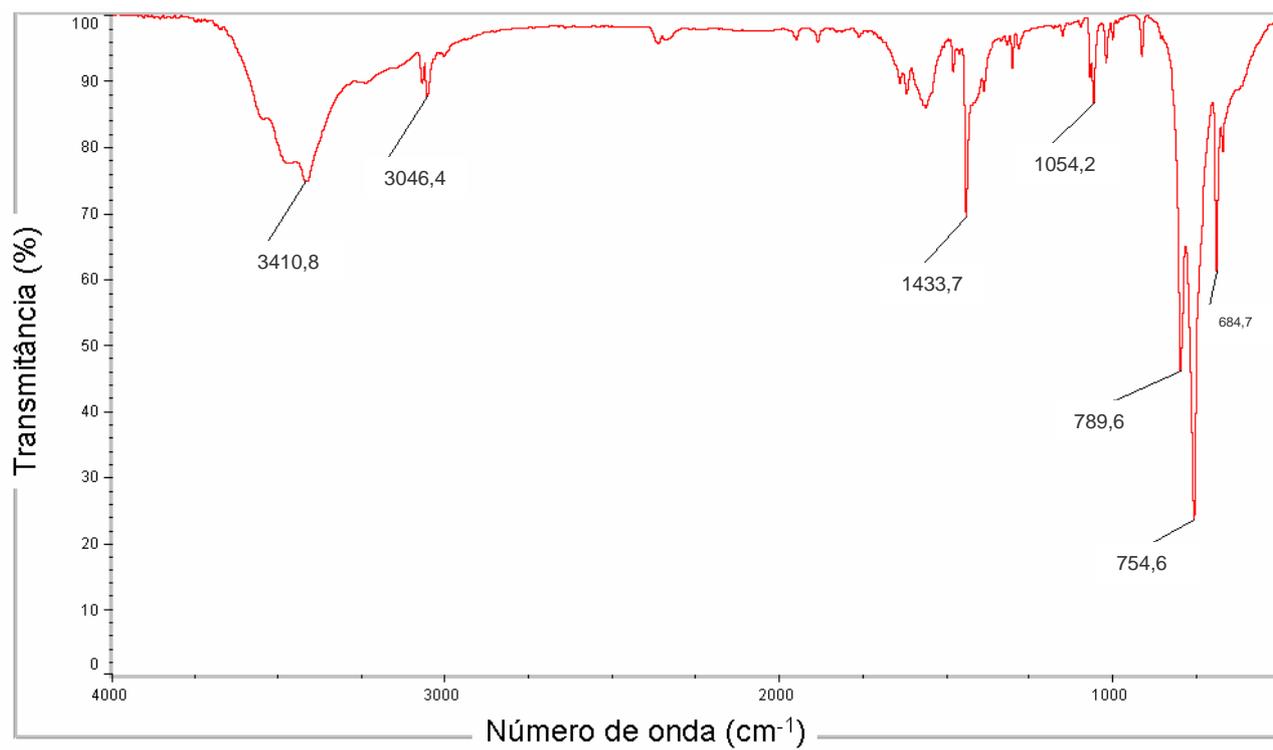
A10. Espectro de infravermelho do complexo (5).



A11. Espectro de infravermelho do complexo (6).



A12. Espectro de infravermelho do complexo (7p).



A13. Espectro de infravermelho do complexo (7c).

ANEXO B

B1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(2)**.

	x	y	z	U(eq)
Na(1)	2709(4)	4097(2)	3845(4)	38(1)
Se(1)	6942(1)	2852(1)	2233(1)	36(1)
O(11)	8364(7)	3780(3)	1548(7)	37(1)
O(12)	4026(7)	3204(3)	1421(7)	39(1)
O(1)	1844(15)	4279(3)	7294(13)	40(1)
O(2)	6908(13)	4331(4)	6741(8)	41(1)
C(1)	6386(12)	2013(4)	-521(11)	40(2)
C(2)	4048(13)	1801(5)	-2229(13)	53(2)
C(3)	3685(16)	1187(5)	-4177(13)	62(2)
C(4)	5660(20)	811(6)	-4421(15)	65(3)
C(5)	7967(18)	1015(6)	-2730(20)	70(3)
C(6)	8377(14)	1639(5)	-797(14)	49(2)

B2. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(2)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$ (continuação na página 114).

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na(1)	31(2)	56(2)	32(1)	-4(1)	18(1)	-3(1)
Se(1)	30(1)	47(1)	28(1)	2(1)	11(1)	0(1)
O(11)	34(3)	39(3)	39(2)	2(2)	17(2)	-9(2)
O(12)	26(2)	57(3)	36(2)	-4(2)	16(2)	8(2)
O(1)	26(2)	61(2)	32(2)	-9(4)	12(2)	-7(5)
O(2)	36(3)	54(3)	27(3)	1(2)	10(4)	0(3)
C(1)	34(4)	37(4)	48(4)	4(3)	17(3)	-2(3)
C(2)	38(5)	58(5)	57(4)	-15(4)	17(4)	-5(3)
C(3)	72(7)	59(5)	45(4)	-15(4)	18(4)	-17(5)
C(4)	102(9)	59(6)	53(5)	-11(4)	50(6)	-16(5)
C(5)	82(8)	56(6)	99(7)	-16(5)	65(7)	-1(5)

C(6) 45(5) 48(5) 56(4) 1(4) 23(4) 1(4)

B3. Ligações de hidrogênio para o complexo **(2)** [Å e °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2) ^{#1}	0,82(2)	2,14(4)	2,860(11)	147(7)
O(1)-H(1B)...O(12) ^{#2}	0,827(19)	1,88(2)	2,710(8)	177(7)
O(2)-H(2A)...O(11) ^{#3}	0,837(19)	1,97(3)	2,785(7)	164(7)
O(2)-H(2B)...O(11) ^{#2}	0,83(2)	1,94(2)	2,761(6)	175(8)

Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $x-1, y, z$; #2 $x, y, z+1$; #3 $x, -y+1, z+1/2$

B4. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(4c)**.

	x	y	z	U(eq)
Mg(1)	5000	0	5000	19(1)
Se(1)	3148(1)	840(1)	6573(1)	24(1)
O(1)	4029(1)	2310(3)	5846(2)	28(1)
O(2)	3404(1)	1350(4)	7936(2)	32(1)
O(3)	4780(2)	-2959(4)	6166(2)	32(1)
O(4)	3821(2)	-1283(5)	3991(2)	35(1)
C(1)	2178(2)	3555(5)	6341(2)	27(1)
C(2)	2063(2)	4634(6)	5289(3)	39(1)
C(3)	1359(2)	6538(7)	5111(3)	51(1)
C(4)	776(2)	7305(7)	5958(3)	49(1)
C(5)	897(2)	6225(7)	7001(3)	46(1)
C(6)	1595(2)	4339(6)	7204(3)	38(1)

B5. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo (**4c**). O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Mg(1)	24(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
Se(1)	28(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
O(1)	31(1)	19(1)	34(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)
O(2)	38(1)	35(1)	22(1)	2(1)	-3(1)	4(1)
O(3)	35(1)	21(1)	38(1)	5(1)	-4(1)	-4(1)
O(4)	43(1)	27(1)	35(1)	-2(1)	-7(1)	-5(1)
C(1)	27(1)	25(1)	29(2)	0(1)	-2(1)	-3(1)
C(2)	43(2)	45(2)	28(2)	2(2)	-1(1)	3(1)
C(3)	53(2)	61(2)	38(2)	15(2)	-8(2)	9(2)
C(4)	42(2)	52(2)	54(2)	6(2)	-7(2)	13(2)
C(5)	41(2)	51(2)	47(2)	-4(2)	8(2)	13(2)
C(6)	40(2)	44(2)	29(2)	7(2)	5(1)	7(2)

B6. Ligações de hidrogênio para o complexo (**4c**) [\AA e $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	\angle (DHA)
O(3)-H(3A)...O(2) ^{#2}	0,817(9)	1,973(14)	2,755(3)	160(3)
O(3)-H(3B)...O(1) ^{#3}	0,818(10)	1,826(12)	2,631(3)	168(3)
O(4)-H(4B)...O(2) ^{#4}	0,816(9)	2,086(10)	2,902(3)	176(3)
O(4)-H(4B)...O(2) ^{#4}	0,816(9)	2,086(10)	2,902(3)	176(3)

Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes:

#2 $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #3 $x, y-1, z$; #4 $x, -y-1/2, z-1/2$

B7. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(5)**.

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	5139(1)	6972(1)	5233(1)	26(1)
Se(2)	8228(1)	4879(1)	7877(1)	31(1)
Ca	10000	5000	5000	23(1)
O(11)	3412(2)	5932(1)	5960(1)	30(1)
O(12)	7771(2)	6644(2)	5754(1)	35(1)
O(22)	9286(2)	4020(2)	6797(1)	39(1)
O(21)	5284(3)	4602(2)	7708(2)	44(1)
C(11)	4766(3)	8611(2)	6127(2)	27(1)
C(12)	6569(4)	9172(2)	6832(2)	42(1)
C(13)	6336(4)	10381(3)	7411(3)	56(1)
C(14)	4317(4)	11021(2)	7279(2)	48(1)
C(15)	2516(4)	10450(2)	6590(2)	48(1)
C(16)	2727(3)	9237(2)	6005(2)	41(1)
C(21)	8558(3)	3607(2)	9129(2)	30(1)
C(22)	6949(4)	3416(3)	9935(2)	49(1)
C(23)	7277(5)	2476(3)	10800(2)	61(1)
C(24)	9175(5)	1742(3)	10838(2)	54(1)
C(25)	10784(5)	1945(3)	10047(3)	54(1)
C(26)	10502(4)	2894(2)	9191(2)	42(1)

B8. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(5)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$ (continuação na página 117).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se(1)	25(1)	27(1)	25(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
Se(2)	36(1)	31(1)	27(1)	4(1)	3(1)	1(1)
Ca	18(1)	28(1)	25(1)	3(1)	6(1)	1(1)
O(11)	26(1)	30(1)	33(1)	6(1)	0(1)	-5(1)

O(12)	24(1)	33(1)	48(1)	-6(1)	3(1)	6(1)
O(22)	43(1)	46(1)	31(1)	10(1)	15(1)	11(1)
O(21)	34(1)	60(1)	40(1)	19(1)	7(1)	11(1)
C(11)	29(1)	24(1)	28(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(12)	34(1)	41(1)	50(1)	-10(1)	-2(1)	6(1)
C(13)	51(1)	49(2)	65(2)	-24(1)	2(1)	-2(1)
C(14)	60(2)	31(1)	56(2)	-6(1)	23(1)	4(1)
C(15)	45(1)	42(1)	62(2)	7(1)	15(1)	17(1)
C(16)	31(1)	43(1)	50(1)	1(1)	0(1)	6(1)
C(21)	35(1)	33(1)	22(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(22)	45(1)	64(2)	41(1)	15(1)	13(1)	12(1)
C(23)	57(2)	83(2)	44(2)	27(1)	13(1)	-2(1)
C(24)	63(2)	53(2)	43(1)	20(1)	-10(1)	-4(1)
C(25)	49(1)	54(2)	58(2)	12(1)	-5(1)	13(1)
C(26)	40(1)	50(1)	39(1)	7(1)	7(1)	9(1)

B9. Ligações de hidrogênio para o complexo **(5)** [Å e °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(21)-H(21)...O(11)	0,76(3)	1,86(3)	2,617(2)	173(3)

B10. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(6)** (continuação na página 118).

	x	y	z	U(eq)
Sr(1)	9123(1)	2500	5262(1)	25(1)
Se(1)	6118(1)	2500	6031(1)	43(1)
Se(2)	6762(1)	2500	4420(1)	38(1)
O(11)	7547(5)	2500	6017(3)	48(2)
O(12A)	5570(20)	920(40)	5712(11)	64(7)
O(21)	7590(4)	652(6)	4638(2)	37(1)
O(1)	10520(4)	943(6)	4498(2)	38(1)

O(1W)	11083(6)	2500	5796(3)	41(2)
C(1)	10821(7)	2500	4296(3)	26(2)
C(2)	11577(10)	2500	3799(4)	56(3)
C(111)	5643(7)	2659(19)	6766(3)	33(3)
C(112)	6375(6)	1931(14)	7169(4)	47(4)
C(113)	6021(9)	1980(16)	7710(3)	61(5)
C(114)	4935(10)	2760(20)	7847(3)	70(5)
C(115)	4203(7)	3488(18)	7444(4)	72(5)
C(116)	4558(6)	3438(17)	6904(4)	59(4)
C(211)	7137(6)	2500	3664(2)	41(2)
C(212)	8213(6)	1856(9)	3478(3)	40(3)
C(213)	8477(7)	1928(15)	2927(3)	61(5)
C(214)	7665(9)	2557(19)	2562(2)	69(4)
C(215)	6589(8)	3360(18)	2749(3)	72(5)
C(216)	6324(6)	3288(11)	3300(4)	57(4)
O(2W)	3692(6)	2500	4948(4)	62(2)

B11. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(6)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$ (continuação na página 119).

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Sr(1)	26(1)	19(1)	30(1)	0	6(1)	0
Se(1)	33(1)	63(1)	34(1)	0	7(1)	0
Se(2)	33(1)	33(1)	48(1)	0	-2(1)	0
O(11)	34(3)	60(4)	49(5)	0	11(3)	0
O(12A)	45(8)	100(20)	41(10)	-35(11)	6(6)	-31(10)
O(21)	38(2)	28(2)	44(3)	2(2)	-5(2)	3(2)
O(1)	48(2)	23(2)	42(3)	6(2)	14(2)	3(2)
O(1W)	42(4)	36(4)	44(5)	0	1(3)	0
C(1)	28(4)	20(4)	30(5)	0	-1(4)	0
C(2)	77(8)	50(6)	41(7)	0	30(6)	0
C(111)	38(5)	26(6)	34(6)	-15(9)	9(4)	-8(9)
C(112)	44(7)	46(10)	51(9)	-1(6)	3(6)	-9(6)
C(113)	91(12)	43(11)	49(9)	0(6)	4(8)	-7(7)

C(114)	91(10)	65(15)	55(9)	24(12)	26(8)	-13(13)
C(115)	67(10)	69(11)	78(12)	-17(10)	46(10)	-15(9)
C(116)	40(7)	73(11)	65(10)	1(9)	14(7)	-2(7)
C(211)	41(5)	32(5)	48(6)	0	-16(5)	0
C(212)	45(7)	31(6)	43(8)	-1(5)	-14(6)	0(5)
C(213)	82(10)	45(11)	56(10)	-11(7)	0(8)	9(7)
C(214)	98(10)	65(8)	45(8)	0	-16(7)	0
C(215)	92(13)	81(12)	43(10)	7(8)	-33(9)	7(10)
C(216)	57(9)	44(8)	71(12)	-6(7)	-12(8)	12(7)
O(2W)	46(4)	63(5)	78(6)	0	-4(4)	0

B12. Ligações de hidrogênio para o complexo **(6)** [Å e °].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1WA)...O(21) ^{#1}	0,821(10)	2,054(12)	2,875(6)	178(8)
O(2W)-H(2WA)...O(12A) ^{#2}	0,822(10)	2,30(3)	3,05(3)	151.4(7)
O(2W)-H(2WA)...O(12A)	0,822(10)	2,30(3)	3,05(3)	151.4(7)
O(2W)-H(2WB)...O(12A) ^{#3}	0,820(10)	2,60(3)	3,01(3)	112.5(8)
O(2W)-H(2WB)...O(12A) ^{#4}	0,820(10)	2,60(3)	3,01(3)	112.5(8)

Operações de simetria utilizadas para gerar átomos equivalentes:

#1 $-x+2, -y, -z+1$; #2 $x, -y+1/2, z$; #3 $-x+1, -y, -z+1$; #4 $-x+1, y+1/2, -z+1$

B13. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópicos equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(7c)** (continuação na página 120).

	x	y	z	U(eq)
Ba(1)	0	5000	5000	8(1)
Se(1)	4617(1)	5000	3784(1)	9(1)
C(1)	3698(12)	5000	2565(5)	14(1)
C(2)	1774(18)	5792(16)	2298(7)	60(3)
C(3)	1040(20)	5829(17)	1414(8)	65(3)
C(4)	2363(16)	5000	811(6)	25(2)

C(5)	4300(20)	5804(18)	1070(8)	74(4)
C(6)	5030(18)	5840(16)	1966(7)	57(3)
O(1)	3207(6)	6899(6)	4103(2)	14(1)

B14. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(7c)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U_{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U_{12}]$.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ba(1)	6(1)	4(1)	13(1)	0	1(1)	0
Se(2)	6(1)	7(1)	14(1)	0	2(1)	0
C(1)	14(3)	8(3)	20(3)	0	4(3)	0
C(2)	67(7)	46(6)	66(6)	-5(5)	9(5)	-3(5)
C(3)	73(7)	48(6)	74(7)	-2(5)	2(6)	4(6)
C(4)	29(4)	20(5)	25(4)	0	-2(3)	0
C(5)	97(9)	52(7)	76(8)	11(6)	34(7)	8(7)
C(6)	60(6)	41(5)	72(7)	-6(5)	15(5)	-7(5)
O(1)	9(1)	9(2)	23(2)	-4(1)	3(1)	0(1)

Synthesis and characterization of four new Selenium compounds: *Catena*-Poli-phenylseleninato-bis(aqua)-sodium(I), Poli-bis(phenylseleninato)-tetraquis-magnesium(II), *Catena*-Poli-bis(phenylseleninato)-bis(phenylseleninic acid)-calcium(II) and *Catena*-Poli-bis(phenylseleninato)-barium(II)

Juliano R. de Menezes Vicenti^[a] and Robert A. Burrow^{*[a]}

Abstract: Four new compounds containing the phenylseleninato anion were synthesized and characterized in this work: *catena*-poli-[Na(O₂SePh)(OH₂)₂] (1), poli-[Mg(O₂SePh)₂(OH₂)₄] (2), *catena*-poli-[Ca(O₂SePh)₂(HO₂SePh)₂] (3) and *catena*-poli-[Ba(O₂SePh)₂] (4). All compounds were obtained by stirring a solution or suspension containing the phenylseleninic acid with the desired anidre metal acetate for 90 minutes at room temperature. Single crystal X-ray

diffraction revealed the formation of 2D layered solids through supramolecular interactions (intermolecular hydrogen bond and/or van der Waals interactions), with exception of (3), which exhibited 1D polymeric chains. Thermal analysis was performed in order to investigate the decomposition process of the compounds (1) and (2) as well its water content and powder X-ray diffraction showed changes in the crystalline phases of the compounds (1), (2) and

(3) under moist ambient (~ 47%) at different exposure times. Infrared spectroscopy, melting point and C/H elemental analysis were used to confirm the products formation.

Keywords: single crystal X-ray diffraction · seleninatos · powder X-ray diffraction · thermogravimetric analysis · 1D and 2D structures

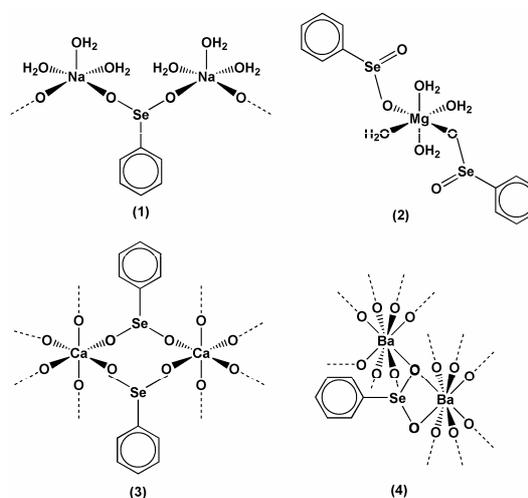
Introduction

Ligands such as RSeO₂⁻, where R symbolizes an alkyl or aryl group, are known as seleninato ligands and it can form intermolecular interactions. Complexes containing this anion form supramolecular solids generally in the crystalline form. The supramolecular chemistry term was created by Jean-Marie Lehn in 1967 and it is used to define any system where exists intermolecular bonds like hydrogen bond interactions or van der Waals forces.^[1]

The selenium chemistry has been receiving special attention due to this element form compounds with notable optical properties.^[2] Coordination polymers containing the seleninato or selenonato ligands are a new class of materials^[3,4] and analogous complexes of S,^[5,6,7] P^[2,8,9,10] and Te^[11] has been related in the literature, exhibiting structural similarity but distinct properties.

Results and Discussion

Structural analysis by single crystal X-ray diffraction was performed at 293 K for compound *Catena*-Poli-[Na(O₂SePh)(OH₂)₂] (1), whose molecular structure is illustrated in Scheme 1, and it revealed an asymmetric unit constituted by one phenylseleninato anion, two water molecules and one Na⁺ cationic center, as shown in Figure 1.



Scheme 1. A chemical structural diagram for compounds *Catena*-Poli-[Na(O₂SePh)(OH₂)₂] (1), Poli-[Mg(O₂SePh)₂(OH₂)₄] (2), *Catena*-Poli-[Ca(O₂SePh)₂(O₂HSePh)₂] (3) and *Catena*-Poli-[Ba(O₂SePh)₂] (4).

[a] J. R. de Menezes Vicenti, Prof. Dr. R. A. Burrow
Laboratórios de Materiais Inorgânicos
Universidade Federal de Santa Maria
97105-900 Santa Maria, RS, Brasil
Fax: (+)55-55-3220-8031
E-mail: rburrow@ewald.base.ufsm.br

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.chemeurj.org/> or from the author. It contains...

Compound (**1**) forms crystals in the non-centrosymmetric *Pc* space group (monoclinic crystal system) exhibiting a value for Flack parameter equals to 0.064(19). The Flack parameter is an important value which is expected to be equals to 0 or near of it, indicating a correct crystalline structure solution. An inverted structure is indicated by a Flack parameter near of 1.

Further analysis of (**1**) indicated the formation of a 2D coordination polymer containing parallel layers to the *ac* crystallographic plane. These layered structures are formed by phenylseleninato ligand which acts as bridges between sodium atoms along the *a* axis. In the crystallographic *c* axis direction there are hydrogen bond interactions formed by water molecules. These polymeric growth characteristics can be viewed in Figure 2.

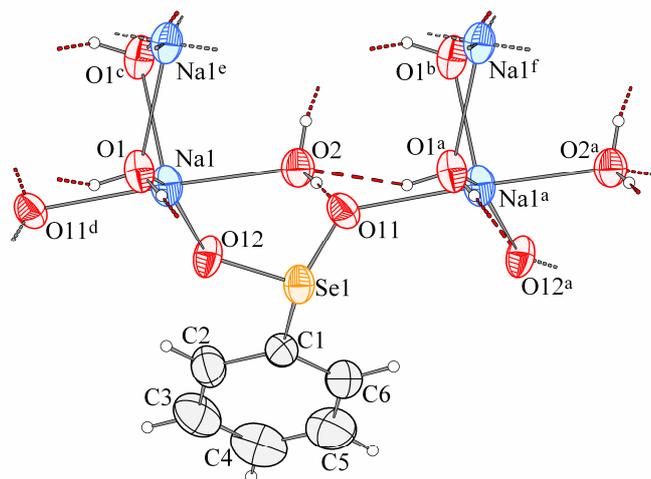


Figure 1. Projection of compound (**1**) showing the coordination environment around sodium atoms and hydrogen bond interactions represented as red traces. [Ellipsoid probability: 50%; Symmetry codes: ^a1+x, y, z; ^b1+x, 1-y, 1/2+z; ^cx, 1-y, -1/2+z; ^d-1+x, y, z; ^ex, 1-y, 1/2+z; ^f1+x, 1-y, 3/2+z].

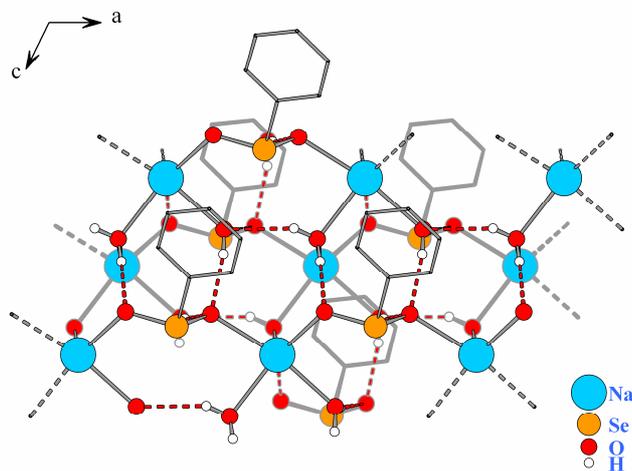


Figure 2. View of compound (**1**) in the *ac* crystallographic plane showing hydrogen bond interactions represented as red traces. Phenyl hydrogen atoms were omitted for clarity and phenyl groups were represented as grey lines.

The sodium cationic centre in compound (**1**) has a distorted square based pyramidal coordination geometry composed by three water molecules and two phenylseleninato ligands. Two of the three water molecules act as bridges between two neighbored Na^+ cations through O1 and O1^c or O1^a and O1^b oxygen atoms, while each phenylseleninato anion also bonds two Na^+ cationic species by forming structures like bridges through O11 and O12 oxygen atoms. The O11 oxygen atom participates in intramolecular hydrogen bond interaction with a near water molecule (Table 1) and it's interesting

to observe that one water molecule appears in an apical position of pyramidal structure. With respect to the square base, O12 and O11^d or O11 and O12^a oxygen atoms from different phenylseleninato ligands are found to be positioned in a *cis* conformation.

Table 1. Hydrogen bond interactions for compound (**1**) (Å, deg.).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1A)...O(2) ^a	0.82(2)	2.14(4)	2.860(11)	147(7)
O(1)-H(1B)...O(12) ^b	0.827(19)	1.88(2)	2.710(8)	177(7)
O(2)-H(2A)...O(11) ^e	0.837(19)	1.97(3)	2.785(7)	164(7)
O(2)-H(2B)...O(11) ^b	0.83(2)	1.94(2)	2.761(6)	175(8)

Symmetry codes: ^a-1+x, y, z; ^bx, y, 1+z; ^cx, 1-y, 1/2+z.

The lengths of Na-O bonds in compound (**1**) ranges from 2.318(5) to 2.417(4) Å. This range of values is near to the average value found in C. S. D.^[12] for similar complexes which also exhibits a coordination number equals to five (2.388 Å ± 0.35, 2211 observations). Considering the Se1-O12 and Se1-O11 bond lengths with respect to phenylseleninato ligand, we found that these values are equals to 1.684(4) Å and 1.699(4) Å respectively and forming an angle of 106.7(2)° when we consider the coordinating oxygen atoms bonded to Selenium in the O12-Se1-O11 fragment. The difference between the two bond lengths Se1-O12 and Se1-O11 is an important data, once it can indicate where is localized the negative charge of the anion phenylseleninato. In this case, the negative charge can be attributed to the Se1-O12 bond, once it is longer than that observed in the Se1-O11 bond. Values for bond angles near to 90° and 180° are expected for a square based pyramidal geometry and values listed in Table 2 are correlated to the formation of a distorted structure.

Table 2. Main bond lengths (Å) and angles (deg.) selected for compound (**1**).

Na(1)-O(12)	2.318(5)	O(12)-Na(1)-O(1)	152.14(18)
Na(1)-O(1)	2.385(8)	O(12)-Na(1)-O(2)	89.32(16)
Na(1)-O(2)	2.396(7)	O(1)-Na(1)-O(2)	85.0(2)
Na(1)-O(11) ^d	2.417(4)	O(12)-Na(1)-O(1) ^c	109.2(2)
Na(1)-O(1) ^c	2.410(5)	O(1)-Na(1)-O(1) ^c	98.65(19)
Se(1)-O(12)	1.684(4)	O(2)-Na(1)-O(1) ^c	98.0(2)
Se(1)-O(11)	1.699(4)	O(12)-Na(1)-O(11) ^d	97.33(17)
		O(1)-Na(1)-O(11) ^d	85.6(2)
		O(2)-Na(1)-O(11) ^d	169.84(18)
		O(1) ^c -Na(1)-O(11) ^d	87.1(2)
		O(12)-Se(1)-O(11)	106.7(2)

Symmetry codes: ^cx, 1-y, -1/2+z; ^d-1+x, y, z.

With respect to the distances between two monolayers, single crystal X-ray diffraction analysis showed a value of 13.8771(11) Å and this interlayer distance has the same value that was found to the crystallographic *b* axis. This value observed in compound (**1**) is shorter than that verified in complexes containing the analogous phenylphosphinato ligand.^[8] In the solid state the monolayers are formed parallel to the *ac* crystallographic plane and the sodium metallic centers forms an average plane (blue marked planes in Figure 3). Added, regular alternated distribution of sodium atoms along the average plane formed is another structural characteristic verified. Figure 4 exhibits a packing view of compound (**1**) and shows the particular packing of polymeric chains which forms a “pillared-like” structure in the crystallographic *a* direction.

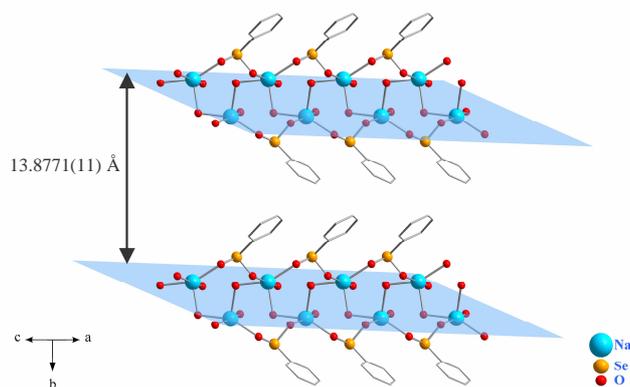


Figure 3. Projection of compound (1) showing 2D monolayers formation parallel to the *ac* crystallographic plane. All hydrogen atoms were omitted for clarity and phenyl groups were represented as grey lines.

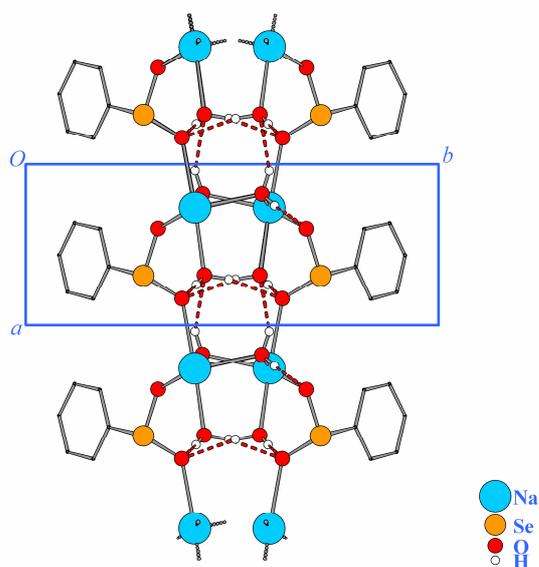


Figure 4. Packing view of compound (1) showing polymeric chains forming a "pillared-like" structure along the *a* axis intermediated by hydrogen bond interactions represented as red traces. The vertical direction is parallel to the *a* axis and the horizontal direction is parallel to the *b* axis.

For polymeric coordination complex $\text{Poli-}[\text{Mg}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{OH}_2)_4]$ (2), structural analysis by single crystal X-ray diffraction was carried out at 100 K and its molecular structure is represented in Scheme 1.

At low temperature motion relatively to atoms decreases and consequently, the atoms representations as thermal ellipsoids shows a smaller size when compared to that taking part in a crystalline structure determined at room temperature, in which greater atomic motions are observed.

Crystals of compound (2) were formed in the centrosymmetric $P2_1/c$ space group (monoclinic crystal system) and here it's important to note that there is only one phenylseleninato anion linking to a Mg^{2+} cation in the asymmetric unit, being the other one generated by symmetry operation. The same fact occurs with respect to the four coordinated water molecules, where only two of them take part in the asymmetric unit, as detailed in Figure 5.

In the solid state, compound (2) exhibits a 2D layered polymeric structure which is formed through an extensive hydrogen bond interaction net (Figure 6), participating in the four coordinated water molecules and the two oxygen atoms of two different phenylseleninato ligands.

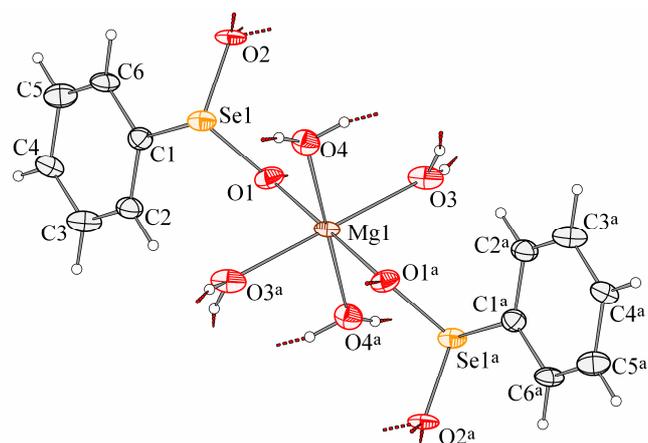


Figure 5. Projection of compound (2) showing the coordination environment around magnesium atom and hydrogen bond interactions were represented as red traces. [Ellipsoid probability: 50%; Symmetry codes: $^11-x, -y, 1-z$].

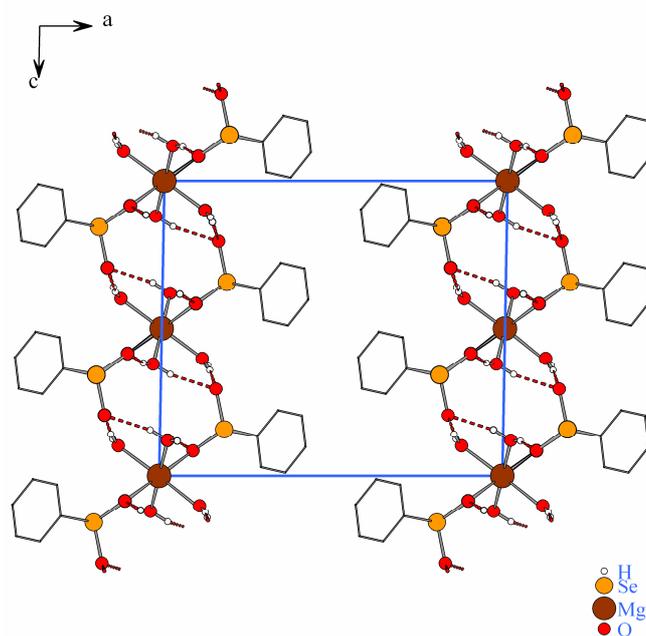


Figure 6. View of compound (2) in the *ac* crystallographic plane showing hydrogen bond interactions represented as red traces. Phenyl hydrogen atoms were omitted for clarity and phenyl groups were represented as grey lines.

Bond lengths observed for Mg-O in compound (2) ranges from 2.0656(17) to 2.125(2) Å and this range of values is near to the average value found in C. S. D.,^[12] considering similar complexes containing Mg^{2+} cation in an octahedral coordination environment (2.075 ± 0.19 , 3277 observations). With respect to the phenylseleninato ligand, bond lengths of the $\text{Se}(1)-\text{O}(2)$ and $\text{Se}(1)-\text{O}(1)$ fragments were respectively equals to 1.6853 (19) Å and 1.6895 (17) Å. Note that comparatively these two values present a quite minor difference when compared to that verified in compound (1). Table 3 summarizes main bond lengths and angles data for compound (2). According to this data, experimental values obtained for angles are near to that expected for an octahedral geometry (presence of linear angles equals to 180° and values near of 90°), being found for $\text{O}(2)-\text{Se}(1)-\text{O}(1)$ fragment the expected value of 106.78(9)°. In Table 4 are listed hydrogen bond interactions lengths and angles for compound (2).

Table 3. Main bond lengths (Å) and angles (deg.) selected for compound (2).

Mg(1)-O(1)	2.0656(17)	O(1)-Mg(1)-O(1) ^a	180.00(9)
Mg(1)-O(1) ^a	2.0656(17)	O(1)-Mg(1)-O(3)	88.27(8)
Mg(1)-O(3)	2.071(2)	O(1) ^a -Mg(1)-O(3)	91.73(8)
Mg(1)-O(3) ^a	2.071(2)	O(1)-Mg(1)-O(3) ^a	91.73(8)
Mg(1)-O(4) ^a	2.125(2)	O(1) ^a -Mg(1)-O(3) ^a	88.26(8)
Mg(1)-O(4)	2.125(2)	O(3)-Mg(1)-O(3) ^a	180.0
Se(1)-O(2)	1.6853(19)	O(1)-Mg(1)-O(4) ^a	93.23(9)
Se(1)-O(1)	1.6895(17)	O(1) ^a -Mg(1)-O(4) ^a	86.77(9)
		O(3)-Mg(1)-O(4) ^a	87.58(10)
		O(3) ^a -Mg(1)-O(4) ^a	92.42(10)
		O(1)-Mg(1)-O(4)	86.77(9)
		O(1) ^a -Mg(1)-O(4)	93.23(9)
		O(3)-Mg(1)-O(4)	92.42(10)
		O(3) ^a -Mg(1)-O(4)	87.58(10)
		O(4) ^a -Mg(1)-O(4)	180.0
		O(2)-Se(1)-O(1)	106.78(9)

Symmetry codes: ^a1-x, -y, 1-z.

Table 4. Hydrogen bond interactions for compound (2) (Å, deg.).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)-H(3A)...O(2) ^b	0.817(9)	1.973(14)	2.755(3)	160(3)
O(3)-H(3B)...O(1) ^c	0.818(10)	1.826(12)	2.631(3)	168(3)
O(4)-H(4B)...O(2) ^d	0.816(9)	2.086(10)	2.902(3)	176(3)
O(4)-H(4B)...O(2) ^d	0.816(9)	2.086(10)	2.902(3)	176(3)

Symmetry codes: ^b1-x, -1/2+y, 3/2-z; ^cx, -1+y, z; ^dx, -1/2-y, -1/2+z.

With respect to the interlayer distance analysis based on single crystal X-ray diffraction, it was found to be equals to 13.9470(5) Å and this value is the same verified to the length of the crystallographic *a* axis. The polymeric monolayers are parallels to the *bc* crystallographic plane and at this point there is an important observation to do: differently from compound (1), compound (2) exhibits monolayers where the magnesium atoms have a regular and linear distribution in the monolayer representative plane (light-brown marked planes in Figure 7).

A packing diagram for compound (2) can be viewed in Figure 8, where octahedral units containing magnesium atoms are situated in particular positions of the unit cell, being that all its eight corners are occupied and two octahedral units are localized in two opposed face-centered positions.

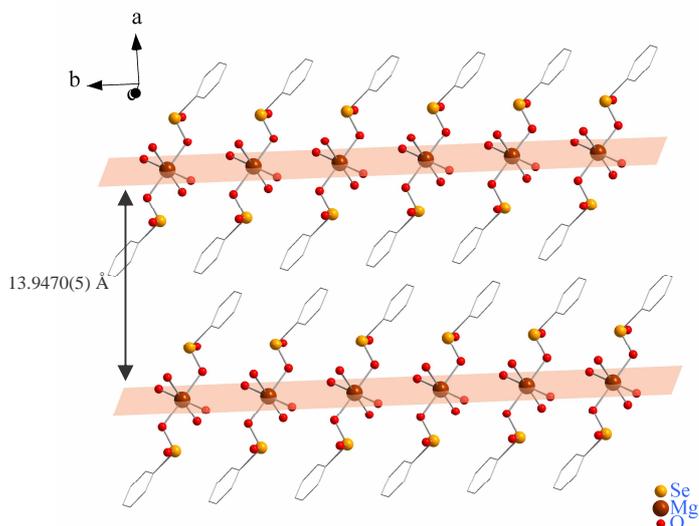


Figure 7. Projection of compound (2) showing 2D monolayers formation parallels to the *bc* crystallographic plane. All hydrogen atoms were omitted for clarity and phenyl groups were represented as grey lines.

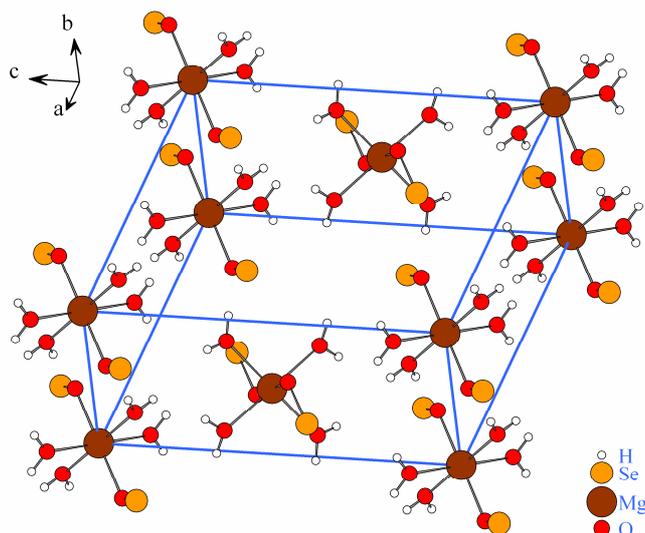


Figure 8. Packing view of compound (2) showing occupied positions of the unit cell by the octahedral units containing magnesium centers.

Compound *Catena-Poli*-[Ca(O₂SePh)₂(O₂HSePh)₂] (3) (molecular structure illustrated in Scheme 1) crystallizes in the *P*-1 space group (triclinic crystal system). Data for structure determination was collected by single crystal X-ray diffraction at 293 K and this analysis revealed a polymeric arrangement where calcium atoms are occupying special crystallographic positions situated on inversion centers exactly and the asymmetric unit is composed by one phenylseleninato anion, one coordinated phenylseleninic acid molecule and a half of Ca²⁺ cation.

In this paper, compound (3) is the only one that presents 1D polymeric chains in the solid state parallels to the crystallographic *a* axis formed by a double bridge of the phenylseleninato ligands coordinating between calcium metallic centers, as can be viewed in Figure 9. It's also interesting to observe that two molecules of phenylseleninic acid are found to be linked to each calcium atoms and there are intramolecular hydrogen bond interactions between the acidic hydrogen and one of the oxygen atoms coordinated to calcium (Figure 10).

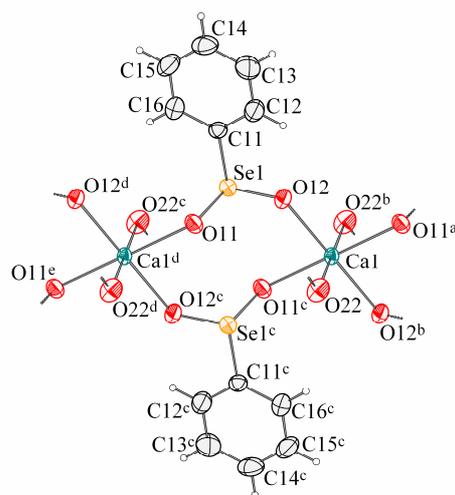


Figure 9. Projection of compound (3) showing the coordination environment around calcium atoms. [Ellipsoid probability: 50%; Symmetry codes: ^a1+x, y, z; ^b2-x, 1-y, 1-z; ^c1-x, 1-y, 1-z; ^d-1+x, y, z; ^e-x, 1-y, 1-z].

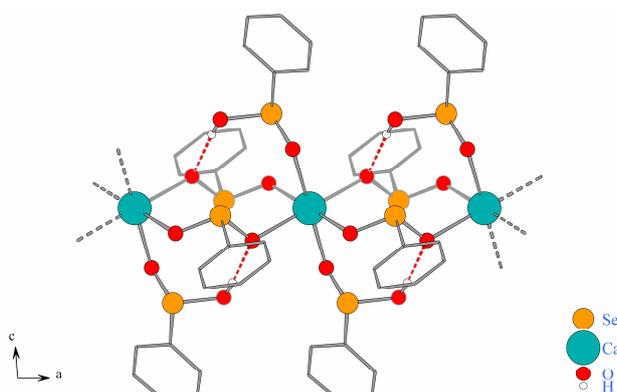


Figure 10. View of compound (3) in the *ac* crystallographic plane exhibiting hydrogen bond interactions represented as red traces. Phenyl hydrogen atoms were omitted for clarity and phenyl groups were represented as grey lines.

The coordination geometry around the cationic center of Ca^{2+} is octahedral and lengths with respect to the Ca–O bonds ranges from 2.3366(14) to 2.3703(12) Å. This range of values is near to the average value found in C. S. D.^[12] for similar complexes involving a coordination number equals to six ($2.335 \text{ Å} \pm 0.20$, 1105 observations). Table 5 exhibits main bond lengths (Å) and angles (°) selected for compound (3). The angles formed among O–Ca–O bonds have values near to that expected for octahedral coordination geometry, where must be present linear angles of 180° and angles with values equals to 90° . The Se(1)–O(12) and Se(1)–O(11) bond lengths values were equals to 1.6746 Å and 1.7030 Å, respectively, and the angle formed among O(12)–Se(1)–O(11) was found to be equals to 105.10° . All these bond lengths and angle values found in the phenylseleninato ligand are near to that values observed for compounds (1) and (2) when we compare its structures.

Table 5. Main bond lengths (Å) and angles (deg.) selected for compound (3).

Ca1–O(22)	2.3366(14)	O(22)–Ca1–O(22) ^b	180.0
Ca1–O(22) ^b	2.3366(14)	O(22)–Ca1–O(12)	81.78(5)
Ca1–O(12)	2.3392(13)	O(22) ^p –Ca1–O(12)	98.22(5)
Ca1–O(12) ^b	2.3392(13)	O(22)–Ca1–O(12) ^b	98.22(5)
Ca1–O(11) ^c	2.3703(12)	O(22) ^p –Ca1–O(12) ^b	81.78(5)
Ca1–O(11) ^a	2.3703(12)	O(12)–Ca1–O(12) ^b	180.00(7)
Se(1)–O(12)	1.6746(13)	O(22)–Ca1–O(11) ^c	92.27(5)
Se(1)–O(11)	1.7030(13)	O(22) ^p –Ca1–O(11) ^c	87.73(5)
		O(12)–Ca1–O(11) ^c	86.19(5)
		O(12) ^p –Ca1–O(11) ^c	93.81(5)
		O(22)–Ca1–O(11) ^a	87.73(5)
		O(22) ^p –Ca1–O(11) ^a	92.27(5)
		O(12)–Ca1–O(11) ^a	93.81(5)
		O(12) ^p –Ca1–O(11) ^a	86.19(5)
		O(11) ^c –Ca1–O(11) ^a	180.0
		O(12)–Se(1)–O(11)	105.10(7)

Symmetry codes: ^a1+x, y, z; ^b2–x, 1–y, 1–z; ^c1–x, 1–y, 1–z.

The 1D chains of compound (3) shows a particular packing mode in the crystallographic *bc* plane (Figure 11), where each structure containing a calcium atom presents a “helical-like” form and intramolecular hydrogen bond interactions (1.86(3) Å for H21 \cdots O11 with an angle of $173(3)^\circ$ for O21–H21 \cdots O11 fragment).

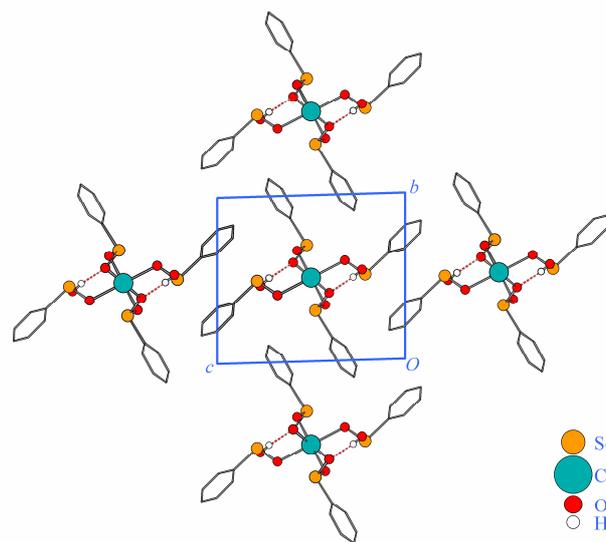


Figure 11. Packing view of compound (3) 1D chains exhibiting “helical-like” structures in the crystallographic *bc* plane. Hydrogen bond interactions were detailed as red traces. The vertical direction is parallel to the *b* axis and the horizontal direction is parallel to the *c* axis.

Crystalline structure data for compound *Catena-Poli*–[Ba(O₂SePh)₂] (4) (molecular structure illustrated in Scheme 1) was collected at 100 K and crystal’s morphology presented a lamellar motif. Suitable crystals were obtained from a water solution which was slowly evaporated in a dessicator and single crystal X-ray diffraction indicated a monoclinic crystal system (in the centrosymmetric *C2/m* space group). It’s interesting to observe that although compound (4) was dissolved in water, any water molecule appeared in the crystalline structure, what is not expected for such Ba²⁺ cations due to the increase of ionic radius compared to another metals of the same group.

The asymmetric unit of compound (4) is formed by one phenylseleninato anion and by one Ba²⁺ cationic center which occupies a special crystallographic position in the unit cell (Figure 12). This coordination polymer presents a 2D layered structure which is formed through an extensive bonded net involving the phenylseleninato ligand. It’s important to note in this structure that two coordination modes can be assigned at the same time with respect to this ligand: one mode as polymeric chains extensor and another mode as a chelating agent, conform is shown in Figure 13.

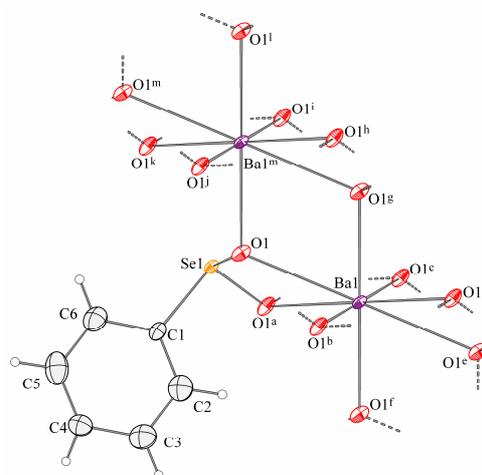


Figure 12. Projection of compound (4) showing the coordination environment around barium atoms and the two coordination modes verified for the phenylseleninato ligand. [Ellipsoid probability: 50%; Symmetry codes: ^ax, 1–y, z; ^b–1/2+x, 3/2–y, z; ^c1/2–x, –1/2+y, 1–z; ^d–x, y, 1–z; ^e–x, 1–y, 1–z; ^f–1/2+x, –1/2+y, z; ^g1/2–x, 3/2–y, 1–z; ^h1/2–x, 1/2+y, 1–z; ⁱ1–x, y, 1–z; ^jx, 2–y, z; ^k1/2+x, 3/2–y, z; ^l1–x, 2–y, 1–z; ^m1/2+x, 1/2+y, z].

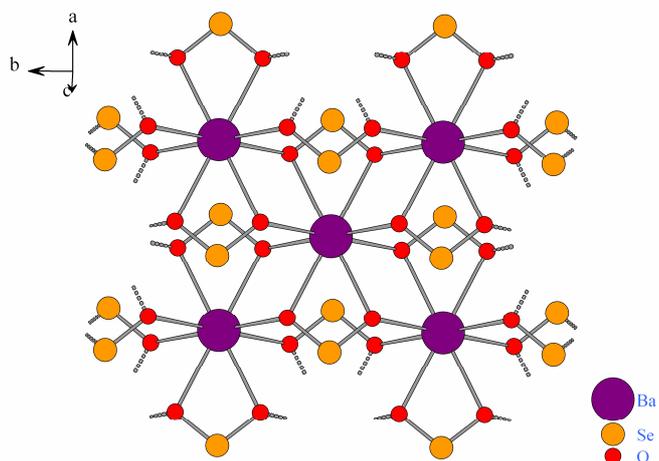


Figure 13. View of compound (4) exhibiting the extensive bonded net involving the phenylseleninato ligands. Phenyl groups and hydrogen atoms were omitted for clarity.

For compound (4), the coordination geometry of barium metallic center is found to be approximately octahedral, exhibiting a coordination number equals to eight. Lengths for Ba–O bonds ranges from 2.749 to 2.875 Å, being verified O–Ba–O angles values of 180° exactly, what is expected for such octahedral geometry. The range of values experimentally found is near to that achieved in C. S. D. data bank^[12] (2.788 Å ± 0.233, 873 observations) for similar structures presenting the same coordination number. With respect to the phenylseleninato ligand, Se(1)–O(1) bond length was found to be equals to 1.682 Å, with a more closed angle of 102.0° in the O(1)–Se(1)–O(1)^a fragment (when compared to the (1), (2) and (3) structures) due to the chelate effect to the barium center. Main bond lengths (Å) and angles (deg.) for compound (4) are given in Table 6.

Table 6. Main bond lengths (Å) and angles (deg.) selected for compound (4).

Ba(1)–O(1) ^f	2.749(4)	O(1) ^f –Ba(1)–O(1) ^g	180.00(14)
Ba(1)–O(1) ^g	2.749(4)	O(1) ^f –Ba(1)–O(1) ^b	101.84(16)
Ba(1)–O(1) ^b	2.749(4)	O(1) ^g –Ba(1)–O(1) ^b	78.16(16)
Ba(1)–O(1) ^c	2.749(4)	O(1) ^f –Ba(1)–O(1) ^c	78.16(16)
Ba(1)–O(1) ^a	2.875(4)	O(1) ^g –Ba(1)–O(1) ^c	101.84(16)
Ba(1)–O(1)	2.875(4)	O(1) ^b –Ba(1)–O(1) ^c	180.000(1)
Ba(1)–O(1) ^e	2.875(4)	O(1) ^f –Ba(1)–O(1) ^a	71.57(7)
Ba(1)–O(1) ^d	2.875(4)	O(1) ^g –Ba(1)–O(1) ^a	108.43(7)
Se(1)–O(1)	1.682(4)	O(1) ^b –Ba(1)–O(1) ^a	112.93(13)
Se(1)–O(1) ^a	1.682(4)	O(1) ^c –Ba(1)–O(1) ^a	67.07(13)
		O(1) ^f –Ba(1)–O(1)	112.93(13)
		O(1) ^g –Ba(1)–O(1)	67.07(13)
		O(1) ^b –Ba(1)–O(1)	71.57(7)
		O(1) ^c –Ba(1)–O(1)	108.43(7)
		O(1) ^a –Ba(1)–O(1)	54.07(15)
		O(1) ^f –Ba(1)–O(1) ^e	67.07(13)
		O(1) ^g –Ba(1)–O(1) ^e	112.93(13)
		O(1) ^b –Ba(1)–O(1) ^e	108.43(7)
		O(1) ^c –Ba(1)–O(1) ^e	71.57(7)
		O(1) ^a –Ba(1)–O(1) ^e	125.93(15)
		O(1)–Ba(1)–O(1) ^e	180.0
		O(1) ^f –Ba(1)–O(1) ^d	108.43(7)
		O(1) ^g –Ba(1)–O(1) ^d	71.57(7)
		O(1) ^b –Ba(1)–O(1) ^d	67.07(13)
		O(1) ^c –Ba(1)–O(1) ^d	112.93(13)
		O(1) ^a –Ba(1)–O(1) ^d	180.000(1)
		O(1)–Ba(1)–O(1) ^d	125.93(15)
		O(1) ^e –Ba(1)–O(1) ^d	54.07(15)
		O(1)–Se(1)–O(1) ^a	102.0(3)

Symmetry codes: ^a $x, -y+1, z$; ^b $x-1/2, -y+3/2, z$; ^c $-x+1/2, y-1/2, -z+1$; ^d $-x, y, -z+1$; ^e $-x, -y+1, -z+1$; ^f $x-1/2, y-1/2, z$; ^g $-x+1/2, -y+3/2, -z+1$.

The coordination polymer (4) exhibits the formation of 2D monolayers parallels to the *ab* crystallographic plane, showing a regular occupation of the average plane formed by barium atoms (violet marked planes in Figure 14). Although, this occupation is quite different of that observed for compounds (1) and (2) and interlayer distance value was found to be greater than that assigned

for the same compounds. Figure 15 shows the crystallographic mirror plane parallels to the *b* axis in a projection whose “pillared-like” packing motif is similar to that verified in the compound (1).

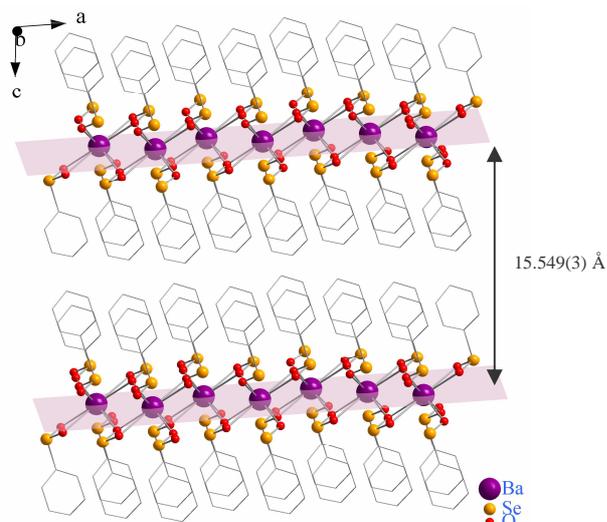


Figure 14. Projection of compound (4) showing 2D monolayers formation parallels to the *ab* crystallographic plane. Phenyl hydrogen atoms were omitted for clarity and phenyl groups were represented as grey lines.

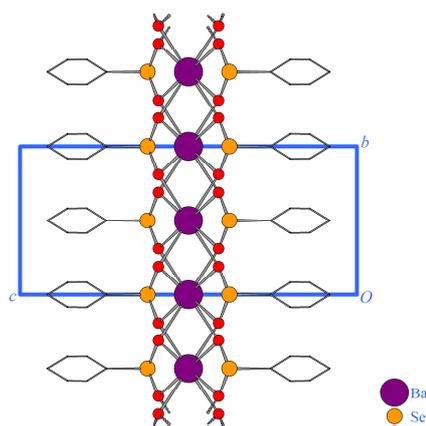


Figure 15. Packing view of compound (4) chains exhibiting a crystallographic mirror plane between structures in the crystallographic *bc* plane. The vertical direction is parallel to the *b* axis and the horizontal direction is parallel to the *c* axis.

Thermal analysis was performed for compounds (1) and (2) in order to investigate the water content and to verify the products formed after thermal decomposition. Unfortunately, when analyzing TG curves, it was found that in both cases the water molecules appears to leave at same temperature range in which occurs decomposition of the phenylseleninato ligands. In fact, this became difficult to analyze TG curves and in the case of the compound (1) (see supplemental material), it was considered a great weight loss of 64.04% (temperature ranging from 27.71 to 371.93 °C) probably due to the leave of the two coordinated water molecules and the decomposition of the phenylseleninato ligands (calculated value: 61.73%). The weight loss of 6.85% was attributed to the loss of O₂ from Na₂SeO₄ compound (calculated value: 6.72%), appearing that Na₂SeO₂ was the final thermal decomposition product (calculated value: 31.76%; observed value: 29.11%). For compound (2) (see supplemental material), it was observed a unique great weight loss of 88.68% (temperature ranging from 36.21 to 271.39 °C) probably due to the leave of the four coordinated water molecules with a mixture of Ph₂Se and SeO₂ (calculated value: 88.05%) yielding as

probably final thermal decomposition product MgO_2 (calculated value: 11.921%; observed value: 11.32%).

In order to investigate the capacity of compounds (1) and (2) to absorb or release water molecules, powder X-ray diffraction (PXRD) was performed according described in the experimental section. This analysis revealed the presence of another crystalline phases in the products (1) and (2) identified by peaks situated at 8.75° and 12.85° for compound (1) and 5.75° for compound (2) in their respective powder diffractograms. These results indicates a crystal mixing with a probably variable water content in the structures formed: the water content controls the interlayer spacing, once that water molecules can expand the polymeric monolayers turning the interlayer distance smaller and the inverse process is also possible.

The behavior of compounds (1) and (2) in a moist ambient was similar to that previously described.^[13,14] In both cases all peaks in the diffractograms keeps its positions but they had their intensities decreased (see supplemental material). It's interesting to note that after dry in a dessicator the compound (1) exhibited a reversible process in which peaks in the diffractogram turned back to the original intensities. Compound (2) showed a strong decrease of intensity for the peak situated at 5.75° , being the other one situated at 6.3° unchanged. Differently from compound (1), compound (2) didn't show to be able to participate in a reversible process either after to be dried in the same conditions cited before. For compound (3) it was observed the same reversible behavior verified for (1), being that both peaks situated at 7.80° and 8.65° had their intensities decreased in the presence of moist ambient, turning back to their original intensities after 3 hours in a dessicator containing a saturated KBr solution (see supplemental material). Such reversible process is not expected for coordination polymers containing 1D chains.^[13]

Conclusion

In this work four new structures containing the phenylseleninato ligand and the alkaline and alkaline earth metals were elucidated by single crystal X-ray diffraction analysis. Compounds (1), (2) and (4) were found to be 2D, while compound (3) exhibited the formation of 1D polymeric chains. Infrared spectroscopy and C/H elemental analysis were useful techniques performed in order to confirm the products formation and thermal/PXRD methods help us in the investigation about some compounds' properties with respect to the thermal decomposition products and to the behavior of the compounds when exposed to different experimental conditions.

Experimental Section

General: Melting point determinations were realized for all compounds (in crystal form and in powder form) using a MEL-TEMPH apparatus and values obtained were not corrected; thermogravimetric analysis (TGA/DTA) were carried out under nitrogen using a DTG-60WS apparatus from SHIMADZU using $10^\circ\text{C min}^{-1}$ as analytical condition for all compounds submitted (in crystal form only) until that temperature reaches 600°C or 900°C (for some compounds). In some cases DTA data about process energies involved were not recorded due to technique problems in the equipment; infrared spectroscopic studies (IR) were performed using the KBr plates technique and a BRUKER-TENSOR 27 spectrophotometer was used to record spectra for all compounds (in crystal form and in powder form) in the wavenumber range from 400 to 4000 cm^{-1} . Once powder compounds spectra didn't shows appreciable difference in the assignment of the bands, it was only described here IR bands from spectra recorded for compounds in crystalline form. IR data were also recorded for residues coming from the thermogravimetric analysis; the C and H elements were determined for all compounds in crystal form by elemental analysis using a THERMO ELECTRON

SOIL ANALISER apparatus, FlashEA 1112 model and values obtained were corrected; powder X-ray diffraction measurements (PXRD) were collected for all compounds using a SHIMADZU diffractometer, XD-7A model, containing a Cu tube ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.540598\text{ \AA}$) and using the following analytical parameters: 2θ ranging from 2 to 60° , 40 kV , 30 mA with a step size of 0.05° in θ and a scan speed of 1 s per step size; for all compounds, single crystal X-ray diffraction data collection: APEX2, BIS and COSMO;^[15] cell refinement: SAINT;^[15] data reduction: SAINT and SADABS;^[15] program(s) used to solve structure: SHELXTL;^[15] program(s) used to refine structure: SHELXL97;^[16] molecular graphics: DIAMOND;^[17] software used to prepare material for publication: WinGX.^[18]

Changes in crystalline phases of the compounds (1), (2) and (3) were studied using a dessicator containing a KBr saturated solution (where moisture is approximately 47%). Samples of these three compounds were exposed for one hour and three hours to moistened air, being allowed to dry after these periods in another dessicator at room temperature. Measurements were carried out using PXRD using previously described parameter as analytical conditions.

All solvents and reagents were used as received, with exception of ethyl ether and methanol, which were distilled and dried conform usual methods related in the appropriated literature. The metallic acetates were dried at 100°C for one hour.

Phenylseleninic acid: Phenylseleninic acid was prepared using diphenyl diselenide, previously obtained via Grignard reagent,^[19] dissolved in a small quantity of warm 1,4-dioxane and hydrogen peroxide added carefully in an ice bath ($0-4^\circ\text{C}$), according to related in the literature.^[20] Powder based yield: 2.744 g (75.5% referred to diphenyl diselenide); m. p. $106-108^\circ\text{C}$; IR data from KBr plates (cm^{-1}): 3409.4 (v O-H from acid), 3054.1 (v aromatic C-H), 1468.2 and 1432.2 (v aromatic C=C), 1068.0 (δ aromatic C-H in plane), 823.6 and 788.2 (associated molecular vibrations v C-Se-O and/or v O-Se-O), 746.1 (δ aromatic C-H out of plane), 687.6 (δ aromatic C=C out of plane).

Catena-Poli-[Na(O₂SePh)(OH)₂]₂ (1): to a solution containing 36 mg (0.44 mmols) of sodium acetate in methanol, it was added carefully another solution containing 50 mg (0.26 mmols) of phenylseleninic acid in methanol. This mixture was submitted to constant magnetic stirring at room temperature for 90 minutes. After this time, the solution was filtered off using a Pasteur pipet containing celite to remove any possible insoluble material. Slow evaporation of methanol from the filtrated yielded suitable crystals after one week, being washed with *n*-hexane to remove residual acetic acid remaining. Crystal based yield: 75 mg (69.3% referred to sodium acetate); m. p. above 250°C ; Elemental analysis calc. (found) (%): C 29.14 (31.25 ± 0.17), H 3.64 (3.55 ± 0.08); IR data from KBr plates (cm^{-1}): 3383.2 and 3122.2 (v O-H from water), 3038.9 (v aromatic C-H), 1574.6 and 1434.6 (v aromatic C=C), 1063.8 (δ aromatic C-H in plane), 806.5 (associated molecular vibrations v C-Se-O and/or v O-Se-O), 742.2 (δ aromatic C-H out of plane), 689.2 (δ aromatic C=C out of plane). Crystal data: $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{SeNa}$, $M_r = 247.08\text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, *Pc* (No. 7), $a = 6.0576(5)$, $b = 13.8771(11)$, $c = 6.0733(6)\text{ \AA}$, $\beta = 116.052(5)^\circ$, $V = 458.66(7)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.789\text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 244$, $T = 293\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.112\text{ mm}^{-1}$, $2.94 < \theta < 29.73^\circ$, 5864 collected reflexions of which 2198 unique, GOOF (on F^2) = 0.990, $R_1 = \Sigma|F_o - F_c|/\Sigma F_o = 0.0470$, $wR_2 = 0.0668$ for $I > 2\sigma(I)$ and $R_1 = 0.1065$, $wR_2 = 0.0791$ for all data. For this structure Flack parameter was 0.064(19).

Poli-[Mg(O₂SePh)₂(OH)₂]₄ (2): to a solution containing 57 mg (0.26 mmols) of magnesium acetate in methanol, it was added carefully another solution containing 100 mg (0.53 mmols) of phenylseleninic acid in methanol. This mixture was submitted to constant magnetic stirring at room temperature for 90 minutes. After this time, it was obtained a white powder which was filtered off under vacuum using a porous plate filter, washed with methanol and dried at room temperature in a dessicator. Powder based yield: 28 mg (17.8% referred to magnesium acetate); m. p. above 250°C ; in order to obtain suitable crystals, 50 mg (0.12 mmols) of the dried white powder were dissolved in a small quantity of concentrated ammonium hydroxide under constant magnetic stirring at room temperature. The resultant solution was filtered off using a Pasteur pipet containing celite to remove any possible insoluble material. Slow evaporation of the filtrated yielded suitable crystals after one week. Crystal based yield: 50 mg (25.4%); m. p. above 250°C ; Elemental analysis calc. (found) (%): C 30.49 (30.85 ± 0.02), H 3.81 (3.30 ± 0.004); IR data from KBr plates (cm^{-1}): 3415.8 (v O-H from water), 3051.4 (v aromatic C-H), 1437.2 (v aromatic C=C), 1072.1 (δ aromatic C-H in plane), 815.3 and 768.0 (associated molecular vibrations v C-Se-O and/or v O-Se-O), 736.5 (δ aromatic C-H out of plane), 689.2 (δ aromatic C=C out of plane). Crystal data: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Se}_2\text{Mg}$, $M_r = 472.35\text{ g mol}^{-1}$, monoclinic, *P2₁/c* (No. 14), $a = 13.9470(5)$, $b = 5.0443(2)$, $c = 11.9802(5)\text{ \AA}$, $\beta = 90.985(3)^\circ$, $V = 842.72(6)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.791\text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 448$, $T = 100\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.452\text{ mm}^{-1}$, $3.40 < \theta < 30.49^\circ$, 11260 collected reflexions of which 2567 unique, GOOF (on F^2) = 1.008, $R_1 = \Sigma|F_o - F_c|/\Sigma F_o = 0.0339$, $wR_2 = 0.0629$ for $I > 2\sigma(I)$ and $R_1 = 0.0595$, $wR_2 = 0.0706$ for all data.

Catena-Poli-[Ca(HO₂SePh)₂(O₂SePh)₂] (3): to a suspension containing 60 mg (0.38 mmols) of calcium acetate in methanol, it was added carefully a solution containing 150 mg (0.80 mmols) of phenylseleninic acid in methanol. This mixture was submitted to

constant magnetic stirring at room temperature for 90 minutes. After this time, the solution was filtered off using a Pasteur pipet containing celite to remove any possible insoluble material. Slow evaporation of methanol from the filtrate yielded suitable crystals after one week, being washed with *n*-hexane to remove residual acetic acid remaining. *Crystal based yield*: 47 mg (15.8% referred to calcium acetate); m. p. above 250 °C; *Elemental analysis calc. (found) (%)*: C 36.26 (35.11 ± 0.18), H 2.77 (2.57 ± 0.02); *IR data from KBr plates (cm⁻¹)*: 3409.4 (ν O–H from acid), 3049.9 (ν aromatic C–H), 1468.2 and 1437.4 (ν aromatic C=C), 1067.6 (δ aromatic C–H in plane), 859.5, 836.8 and 810.3 (associated molecular vibrations ν C–Se–O and/or ν O–Se–O), 742.7 (δ aromatic C–H out of plane), 682.4 (δ aromatic C=C out of plane). *Crystal data*: C₂₄H₂₂O₈Se₄Ca, *M_r* = 794.16 g mol⁻¹, triclinic, *P*-1 (No. 2), *a* = 5.9262(2), *b* = 10.0707(4), *c* = 11.2799(4) Å, α = 91.496(2), β = 94.201(2), γ = 92.269(2)°, *V* = 670.58(4) Å³, *Z* = 2, ρ_{calcd} = 1.967 Mg m⁻³, *F*(000) = 386, *T* = 293 K, μ(MoKα) = 5.708 mm⁻¹, 3.45 < θ < 28.32°, 15760 collected reflexions of which 3320 unique, *GOOF* (on *F*²) = 1.093, *R*1 = Σ|*F_o* - *F_c*|/Σ*F_o* = 0.0212, *wR*2 = 0.0605 for *I* > 2σ(*I*) and *R*1 = 0.0262, *wR*2 = 0.0624 for all data.

Catena-Poli-[Ba(O₂SePh)₂] (4): to a suspension containing 130 mg (0.51 mmols) of barium acetate in methanol, it was added carefully a solution containing 154 mg (0.81 mmols) of phenylseleninic acid in methanol. This mixture was submitted to constant magnetic stirring at room temperature for 90 minutes. After this time, it was obtained a white powder which was filtered off under vacuum using a porous plate filter, washed with methanol and dried at room temperature in a desiccator. *Powder based yield*: 28 mg (17.8% referred to barium acetate); m. p. above 250 °C; in order to obtain suitable crystals, 50 mg (0.1 mmols) of the dried white powder were dissolved in a small quantity of deionized water under constant magnetic stirring at room temperature. The resultant solution was filtered off using a Pasteur pipet containing celite to remove any possible insoluble material. Slow evaporation of the filtrate yielded suitable crystals after one week. *Powder based yield*: 173 mg (66.5% referred to barium acetate); *Crystal based yield*: 14 mg (29.3%); m. p. above 250 °C; *Elemental analysis calc. (found) (%)*: C 28.07 (25.73 ± 0.13), H 1.95 (1.54 ± 0.05); *IR data from KBr plates (cm⁻¹)*: 3046.4 (ν aromatic C–H), 1433.7 (ν aromatic C=C), 1054.2 (δ aromatic C–H in plane), 789.6 (associated molecular vibrations ν C–Se–O and/or ν O–Se–O), 754.6 (δ aromatic C–H out of plane), 684.7 (δ aromatic C=C out of plane). *Crystal data*: C₁₂H₁₀O₄Se₂Ba, *M_r* = 523.26 g mol⁻¹, monoclinic, *C*2/*m* (No. 12), *a* = 6.3685(10), *b* = 6.8811(12), *c* = 15.549(3) Å, β = 94.436(8)°, *V* = 679.33(19) Å³, *Z* = 2, ρ_{calcd} = 2.774 Mg m⁻³, *F*(000) = 536, *T* = 100 K, μ(MoKα) = 8.316 mm⁻¹, 2.63 < θ < 30.76°, 4489 collected reflexions of which 1136 unique, *GOOF* (on *F*²) = 1.141, *R*1 = Σ|*F_o* - *F_c*|/Σ*F_o* = 0.0400, *wR*2 = 0.1269 for *I* > 2σ(*I*) and *R*1 = 0.0451, *wR*2 = 0.1331 for all data.

Acknowledgements ((optional))

((Acknowledgements))

-
- [1] Lehn, J. M., *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*, VCH, Weinheim, Alemanha, 1995;
- [2] Katz, H. E., *Chem. Mater.*, **6**(1994), 2227–2232;
- [3] Machado, A., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2006;
- [4] Machado, A., Burrow, R. A., *Acta Cryst. E*, **E62**(2006), m411–m413;
- [5] Cotê, A. P., Shimizu, G. K. H., *Coord. Chem. Rev.*, **245**(2003), 49–64;
- [6] James, S. L., *Chem. Soc. Rev.*, **32**(2003), 276–288;
- [7] Hoffart, D. J., Dalrymple, S. A., Shimizu, G. K. H., *Inorg. Chem.*, **44**(2005) 8868–8875;
- [8] da Silva, R. M. S., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2006;
- [9] Poojary, D. M., Clearfield, A., *J. Organomet. Chem.*, **512**(1996), 237–242;
- [10] Thompson, M. E., *Chem. Mater.*, **6**(1994), 1168–1175;
- [11] Mughesh, G., Singh H. B., *Chem. Soc. Rev.*, **29**(2000), 347–357;
- [12] Cambridge Structural Database, version 5.28, November 2006, 3 updates;
- [13] Lu et al., *Inorganic Chemistry*, **45**(2006), 2431–2437;
- [14] Bauer, S., Marrot, J., Devic, T., Férey, G., Stock, N., *Inorganic Chemistry*, **46**(2007), 9998–10002;
- [15] Bruker (2006). APEX2 (Version 2.1.0), BIS (Version 2.0.1.9), COSMO (Version 1.56), SAINT (Version 7.34) and SADABS (Version 2004/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA;
- [16] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. University of Göttingen, Germany;
- [17] Brandenburg, K. (2006). DIAMOND. Release 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany;

[18] Farrugia, L. J. (1999), *J. Appl. Cryst.*, **32**, 837–838;

[19] McCullough, J. D., Campbell, T. W., *J. Amer. Chem. Soc.* **67**(1945), 1966–1968;

[20] McCullough, J. D., Gould, E. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**(1949), 674–676.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Revised: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

((Insert TOC Graphic here))

((Text for Table of Contents))

((Catch Phrase))

*((Author(s), Corresponding
Author(s)*))*

((Title))