

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

**Hidratação reversível de complexos fenilseleninatos *para-*  
substituídos de cobalto(II)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Catilene Dalla Barba  
Santa Maria, RS, Brasil 2013**

# HIDRATAÇÃO REVERSÍVEL DE COMPLEXOS FENILSELENINATOS PARA-SUBSTITUÍDOS DE COBALTO(II)

**Catilene Dalla Barba**

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

**Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow**

**Santa Maria, RS, Brasil 2013**



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

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

**HIDRATAÇÃO REVERSÍVEL DE COMPLEXOS FENILSELENINATOS PARA-  
SUBSTITUÍDO DE COBALTO(II)**

elaborada por:

**Catilene Dalla Barba**

como requisito parcial para a obtenção do grau de

**Mestre em Química**

**Comissão Examinadora:**

---

**Prof. Dr. Robert Alan Burrow**

Departamento de Química – UFSM

---

**Prof(a). Dr(a) Aline Joana Rolina Wohlmuth Alves dos Santos**

Departamento de Química – UFPel

---

**Prof(a). Dr(a) Fátima Squizani**

Departamento de Química – UFSM

Santa Maria, 30 de agosto de 2013.

## AGRADECIMENTOS

- A Deus, pela minha vida, por iluminar e guiar todos os meus passos e que concretizou esse sonho.
- A minha família, meu porto seguro, em especial a minha mãe pelo carinho insubstituível, pelo melhor e maior amor do mundo, as minhas irmãs Gláucia e Larissa pelo apoio e confiança e ao meu pai meu maior exemplo de força e caráter. Com certeza nada seria possível sem o apoio fundamental dessa família maravilhosa, a vocês meus eternos agradecimentos.
- Aos familiares e amigos de Sananduva/RS em especial minha Dinda Cerli pela paciência e carinho, pelo amor sempre dedicado;
- Aos colegas do Lab. 1441, LPC e NiTriCo da Química – Gian, Daiane, Joice, Patita, Bia, Valéria, Roberta, Augusto, Paulo, Priscila, Felipe, Dieison, Vanesa, Gustavo, Tanise e Rafael – pelo companheirismo, estudos e momentos alegres e memoráveis no laboratório;
- As amigas: Carla, Claudinha, Jéssica, Indy, Mone, pelo laço de amizade que nos uniu, pelas inúmeras vezes que com suas palavras de carinho e conforto, somaram forças quando eu mais precisei.
- Ao prof. Dr. Robert Burrow pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos;
- Aos professores da banca, Aline, Fátima e Ernesto, por terem dedicado parte do tempo para examinarem meu trabalho podendo assim melhorá-lo com suas sugestões;
- As funcionárias da Química, Rosângela e em especial a minha “mãe” Maria de Fátima pelos melhores abraços, apoio, que sempre somaram forças.
- A CAPES pela bolsa concedida.

## RESUMO

### HIDRATAÇÃO REVERSÍVEL DE COMPLEXOS FENILSELENINATOS PARA-SUBSTITUÍDO DE COBALTO(II)

Neste trabalho oito novos complexos foram sintetizados e caracterizados utilizando os pré-ligantes ácido fenilselenínico **1**, ácido 4-terc-butilfenilselenínico **2**, ácido 4-metilfenilselenínico **3** e ácido 4-clorofenilselenínico **4**. O processo de reversibilidade de hidratação foi estudado dando ênfase as suas propriedades estruturais. A caracterização por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X em pó, difração de raios-X em monocristal, análise elementar e análise termogravimétrica foram feitas.

As reações foram realizadas empregando-se sais de amônio dos ácidos selenínicos e acetato tetra hidratado do metal Co(II). Os complexos hidratados **3B** e **4B** foram obtidos, e suas análises por difração de raios X em monocristais, mostram compostos isoestruturais com fórmula molecular  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{X})_2]$ , com X = CH<sub>3</sub> (**3B**); e Cl (**4B**), que formam redes complexas bidimensionais através de ligações de hidrogênio. As estruturas dos complexos  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$  (**1A**) e  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{But})_2]$  (**2B**), foram determinadas por difração de raios-X de pó. Já através do processo de desidratação dos complexos **1A**, **2B**, **3B** e **4B**, em temperatura de 140°C em torno de 2 horas em atmosfera de argônio, obteve-se os polímeros de coordenação: *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_4\text{H}_5)_2]$  **1C**, *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{But})_2]$  **2C**, *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$  **3C** e *ephylo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4C**.

Os complexos desidratados (**1C**, **2C**, **3C** e **4C**) foram armazenados em ambiente úmido (84% UR). Após cinco dias foi possível a constatação da reidratação dos complexos **1A'**, **2B'** e **3B'** aos seus respectivos produtos originais. A reversibilidade para **4A'** ocorre em menor proporção. Foram realizadas análises termogravimétricas, espectroscopia na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise elementar e ponto de fusão para todos os complexos hidratados, desidratados e reidratados. Comprovando além da pureza, as mudanças estruturais, que ocorrem em cada fase obtida nos complexos hidratados, desidratados e reidratados.

## ABSTRACT

### REVERSIBLE HYDRATION OF COMPLEX FOR-REPLACED FENILSELENINATOS COBALT(II)

In this study eight novel compounds were synthesized and characterized from pre-ligands phenylseleninic acid **1**, 4-t-butylphenylseleninic acid **2**, 4-methylphenylseleninic acid **3** and 4-chlorophenylseleninic acid **4**. The ability of each compound in the process of reversibility of hydration was studied with emphasis on their properties and structural characterization by infrared spectroscopy, single-crystal x-ray diffraction, powder x-ray diffraction, elemental analysis and thermogravimetric analysis.

The reactions were carried out ammonium salts of seleninic acids and metal salt Co(II). Hydrated complexes obtained single crystals suitable for x-ray diffraction, were obtained by hydrothermal synthesis reactions the complexes **3b** and **4b** show molecular compounds with the formula  $[\text{Co}(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{X})_2]$ ,  $x = \text{CH}_3$  **3B**, and  $x = \text{Cl}$  **4B**, dimensional form complex networks through hydrogen bonds and are isostructural. **1A** and **2B** of complex structures were determined by powder x-ray diffraction. Dehydration process of complexes **1A**, **2B**, **3B** and **4B**, at a temperature of 140 °C about 2 hours in argon atmosphere, the obtained coordination polymers: *phyllo-poli*- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$  **1C**, *phyllo-poli*- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{But})_2]$  **2C**, *phyllo-poli*- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$  **3C** e *phyllo-poli*- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4C**.

The dehydrated complex (**1C**, **2C**, **3C** and **4C**), were stored in a humid environment (84% RH). After five days it was possible the realization of rehydration of each complex **1A'**, **2B'** and **3B'** to their original products. The reversibility **4A'** occurs to a lesser extent when compared with your original product Analyses thermogravimetric, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, elemental analysis and melting point for all complex hydrated, dehydrated and rehydrated. Proving beyond purity, the changes that occur in each phase obtained in complex hydrated, dehydrated and rehydrated.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 Desprotonação do ácido selenínico (a) gerando o ânion fenilseleninato com carga deslocalizada (b) ou com carga localizada (c).....  | 17 |
| Figura 2 Exemplos dos modos de coordenação mais comuns do ligante fenilseleninato com um centro metálico genérico M.....   | 17 |
| Figura 3 Exemplo de ligações iônicas e covalentes em ligantes carboxilatos. <sup>5</sup> .....   | 17 |
| Figura 4 (a) Representação da estrutura cristalina do complexo <i>phyllo</i> -poli-[prata( <i>bis</i> -fenilseleninato- $\kappa^2O, O'\kappa^3O, O\uparrow$ )] (b) Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato aos centros metálicos. <sup>7</sup> .....                              | 19 |
| Figura 5 (a) Representação da estrutura cristalina do complexo <i>phyllo</i> -poli-[aquisódio]( <i>bis</i> -fenilseleninato- $\kappa^2O, O\uparrow$ ). (b) Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato aos centros metálicos. <sup>8</sup> .....                                      | 19 |
| Figura 6. (a) Representação da estrutura cristalina do complexo <i>phyllo</i> -poli-[Mn(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> ], (b) Representação da reação de desidratação de (a); (c) Representação da estrutura cristalina de reidratação de (a). <sup>9</sup> ..... | 20 |
| Figura 7 (a) Representação genérica de uma ligação de hidrogênio. (b) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo doador bifurcada. (c) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo receptor bifurcada. <sup>10</sup> .....  | 22 |
| Figura 8. Curvas termogravimétricas do 3B (vermelho), 3C (azul) e 3B' (verde). ....  | 33 |
| Figura 9 Microscopia Eletrônica de Varredura do complexo hidratado 3B, desidratado 3C e da reidratação em 3B'. .....   | 34 |
| Figura 10 Espectros de infravermelho dos complexos hidratados 1A (preto), 2B (azul), 3B (verde) e 4B (vermelho). .....   | 35 |
| Figura 11 Espectros de infravermelho dos complexos desidratados 1C (preto), 2C (azul), 3C (verde) e 4C (vermelho). .....   | 35 |
| Figura 12 Espectros de infravermelho do pré-ligante 3 (preto) e do complexo 3B (vermelho). .....   | 36 |
| Figura 13. Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo 3B e 4B respectivamente, evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cobalto. Probabilidade dos elipsóides: 30%. Simetria: <sup>a</sup> -x+1, -y, -z+1.....   | 40 |
| Figura 14. Camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico ac evidenciando a distância interplanar 3B a esquerda e 4B a direita. ....  | 40 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 15. Camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico bc evidenciando a geometria do átomo de cobalto, localizado sobre um operador de simetria de inversão em 3B e 4B. Os átomos de Se, C, X=Cl ou Me, foram omitidos para maior clareza..... | 41 |
| Figura 16. Crescimento da rede bidimensional através das ligações de hidrogênio nas direções paralela ao plano bc em 3B e 4B. Os átomos de Se, C, X=Cl ou Me, foram omitidos para maior clareza. ....   | 41 |
| Figura 17. Difratoograma de raios- X em pó do composto 1A (vermelho), 1C (azul) e 1A'(verde).....   | 46 |
| Figura 18 Difratoograma de raios-X em pó do complexo original 2B (vermelho), 2C desidratado (azul) e 2B' reidratado (verde). ....   | 47 |
| Figura 19. Difratoograma de raios-X em pó do complexo original 3B (vermelho), 3C (azul 2h, 3h e 4h) e 3B' (verde). ....   | 47 |
| Figura 20. Difratoograma de raios-X em pó do complexo 4B (vermelho), 4C(azul) e 4A' (5 dias verde, 10 dias vermelho, 15 dias azul e 20 dias verde) respectivamente. ....  | 48 |

## Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1. Propriedades de Ligações de Hidrogênio, classificadas em forte, moderada e fraca. ....  | 21 |
| Tabela 2. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas .....   | 24 |
| Tabela 3. Dados termogravimétricos relacionados à perda de massa de água.....   | 32 |
| Tabela 5. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho. <sup>17,18</sup><br>.....  | 37 |
| Tabela 6. Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para os complexos <b>3B</b> e <b>4B</b> . ....  | 42 |
| Tabela 7. Pesquisa C.S.D. de comprimentos de ligações (Å) para Co–O <sup>20</sup> .....   | 43 |
| Tabela 8. Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares (Å, °) .....   | 43 |
| Tabela 9 Distâncias ( $d_{hkl}$ ) referentes aos picos [100] obtidos via difração de raio X dos pós dos complexos nos seus três estados cristalinos distintos. .... | 48 |

## Lista de siglas e abreviaturas

|  |  |
|--|--|
| C. S. D.                               | Cambridge Structural Database                    |
| $v_s$                                  | estiramento axial simétrico                      |
| $v_{as}$                               | estiramento axial assimétrico                    |
| $\delta$                               | deformação angular                               |
| Goof                                   | goodness-of-fit (parâmetro de correlação)        |
| $V$                                    | volume da cela unitária                          |
| $Z$                                    | número de fórmulas elementares por cela unitária |
| $\rho_{calc}$                          | densidade calculada                              |
| $\mu$                                  | coeficiente de absorção                          |
| $T_{min}$                              | transmissão mínima                               |
| $T_{max}$                              | transmissão máxima                               |
| $R_{int}$ , $R_{sig}$ , $R_1$ e $wR_2$ | índices de discordância                          |
| $I$                                    | intensidade das reflexões coletadas              |
| MEV                                    | microscopia Eletrônica de Varredura              |
| UR                                     | umidade relativa                                 |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....  | <b>14</b> |
| 1.1      | Introdução .....   | 14        |
| 1.2      | Objetivos .....  | 15        |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>16</b> |
| 2.1      | Ácidos fenisselenínico .....   | 16        |
| 2.2      | Polímeros de coordenação contendo o fenilseleninato como ligante .....   | 17        |
| 2.3      | Ligações de Hidrogênio .....   | 20        |
| <b>3</b> | <b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>23</b> |
| 3.1      | Materiais e Métodos .....  | 23        |
| 3.1.1    | Solventes e reagentes .....  | 23        |
| 3.1.2    | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....  | 23        |
| 3.1.3    | Difração de raios- X em monocristal .....  | 23        |
| 3.1.4    | Análise termogravimétrica .....  | 24        |
| 3.1.5    | Análise elementar .....  | 25        |
| 3.1.6    | Difração de raios- X em pó .....   | 25        |
| 3.1.7    | Ponto de fusão .....   | 25        |
| 3.1.8    | Microscopia Eletrônica de Varredura .....  | 25        |
| 3.2      | Procedimentos Experimentais .....  | 25        |
| 3.2.1    | Síntese do complexo <i>phyllo</i> -poli-[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> ] <b>1A</b> .....                          | 26        |
| 3.2.6    | Síntese do complexo [Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ] <b>2B</b> : ..... | 26        |
| 3.2.7    | Síntese do complexo [Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> ] <b>3B</b> .....                | 26        |
| 3.2.8    | Síntese do complexo [Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> ] <b>4B</b> .....                | 27        |
| 3.2.13   | Síntese do complexo <i>phyllo</i> -poli-[Co(O <sub>2</sub> SePh) <sub>2</sub> ] <b>1C</b> .....  | 27        |
| 3.2.14   | Síntese do complexo <i>phyllo</i> -poli-[Co(O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ] <b>2C</b> .....               | 27        |
| 3.2.15   | Síntese do complexo <i>phyllo</i> -poli-[Co(O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> ] <b>3C</b> .....                            | 28        |
| 3.2.16   | Síntese do complexo <i>phyllo</i> -poli-[Co(O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> ] <b>4C</b> .....                            | 28        |
| 3.2.17   | Reação Hidrotermal .....   | 28        |
| 3.2.18   | Processo de Reidratação .....  | 28        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>30</b> |
| 4.1      | Obtenção dos Complexos .....   | 30        |
| 4.2      | Análise termogravimétrica .....  | 31        |
| 4.3      | Microscopia Eletrônica de Varredura .....  | 33        |
| 4.4      | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....  | 34        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.5      | Discussão das estruturas cristalinas dos compostos hidratados<br>[Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>2</sub> ] <b>3B</b> e [Co(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (O <sub>2</sub> SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl) <sub>2</sub> ] <b>4B</b> ..... | 38        |
| 4.3      | Difração de raios- X em pó .....   | 44        |
| <b>5</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | <b>49</b> |
| 5.1      | Conclusões .....   | 49        |
| <b>6</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....  | <b>58</b> |

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

A ciência de novos materiais baseados em ligações supramoleculares entre metais e ligantes orgânicos com propriedades específicas é um grande desafio. Entre as substâncias estudadas de maior destaque nos últimos anos estão os polímeros de coordenação, ou estruturas metálicas orgânicas (MOF), devido às suas inúmeras funcionalidades.<sup>1</sup> Esses polímeros de coordenação podem ser usados em armazenagem e separação de gases, catálise, armazenagem e entrega de medicamentos, e detecção de imagem.<sup>2</sup> Recentemente, muitos estudos experimentais têm sido cada vez mais relatados com ênfases na separação de líquido em possíveis adsorventes, membranas, ou fases estacionárias.<sup>3</sup>

Diante desses estudos, surge o interesse na pesquisa de compostos que sejam precursores destes materiais, isto é, sólidos supramoleculares com propriedades e aplicações. Recentemente novas pesquisas com ênfases nas características físicas e químicas únicas de MOFs comprovaram as suas capacidades promissoras para o armazenagem e entrega de drogas, de imagem e de detecção. Além da biodegradabilidade e funcionalidade versátil, demonstrando o potencial de MOFs para o desenvolvimento contínuo e implementação em aplicações não só biomédicas, como na ampla área química. Embora progressos significativos tenham sido feitos na utilização desses sólidos para maiores aplicações, outras melhorias ainda devem ocorrer antes que os mesmos possam tornar-se opções viáveis e únicas.<sup>2</sup>

Com isso, polímeros de coordenação envolvendo ligantes seleninatos e metais de transição são visados para o estudo desses sólidos. A desprotonação do ligante seleninato forma ânion fenilseleninato que apresenta a possibilidade de ligar-se a metais através de diferentes modos de coordenação e diferentes geometrias na formação de complexos. Nesse trabalho diferentes pré-ligantes ácido fenilselenínico **1**, ácido 4-<sup>t</sup>-butilfenilselenínico **2**, ácido 4-metilfenilselenínico **3** e ácido 4-clorofenilselenínico **4**, foram complexados ao metal cobalto, no estudo de reversibilidade de hidratação. Deu-se ênfase às suas propriedades estruturais e caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X em pó, difração de raios-X em monocristal, análise elementar e termogravimétrica.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral os estudos na reversibilidade na hidratação de novos complexos moleculares e novos polímeros de coordenação de cobalto(II) envolvendo pré-ligantes fenilseleninatos. Além das sínteses, foram realizadas, análises estruturais, caracterizações por difração de raios- X em monocristal e raios- X de pó desses complexos.

Já os objetivos específicos deste trabalho estão:

- I. A obtenção de novos compostos supramoleculares e verificação dos tipos de interações no estado sólido.
- II. Caracterização dos novos complexos utilizando difração de raios-X de monocristal, difração de raios-X em pó, espectroscopia de infravermelho, ponto de fusão, termogravimétrica e análise elementar;
- III. A verificação dos modos de coordenação que ocorrem entre os centros metálicos de Co(II) e os ligantes;
- IV. Estudo do equilíbrio na reversibilidade de hidratação em novos complexos de *para*-substituído fenilseleninatos de cobalto(II);

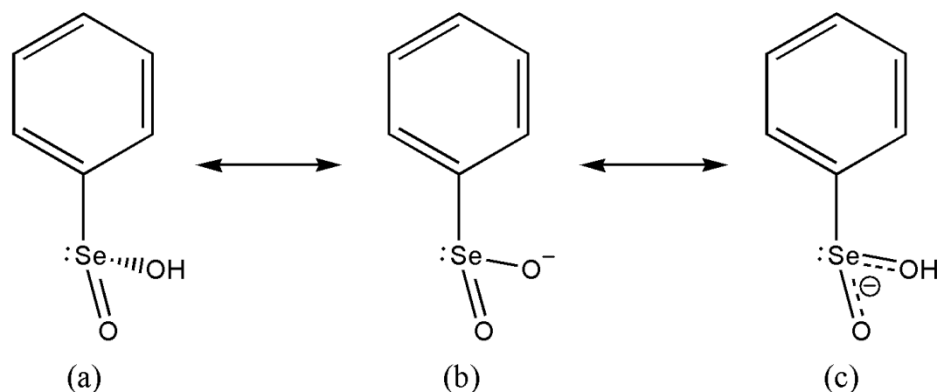
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As seções a seguir trazem uma revisão sobre os principais temas envolvidos neste trabalho: ácido fenilselenínico, polímeros de coordenação contendo o fenilseleninato como ligante e ligações de hidrogênio.

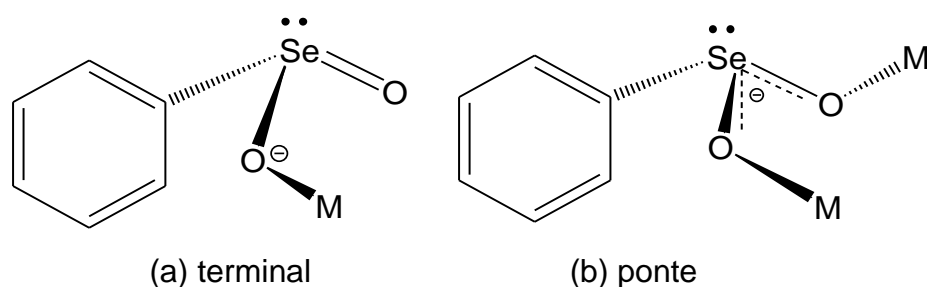
### 2.1. Ácidos feniselenínico

O ácido fenilselenínico é semelhante a um ácido carboxílico estruturalmente, no entanto, apresenta menor acidez e maior facilidade de desprotonação. Essa desprotonação forma o ânion fenilseleninato (Figura 1), que apresenta a possibilidade de ligar-se a metais através de diferentes modos de coordenação e diferentes geometrias na formação de complexos.<sup>4</sup> Como ligante, o ânion fenilseleninato coordena-se ao centro metálico através de um único átomo (monodentado) ou através de dois átomos (bidentado) Figura 2. Além do modo terminal de coordenação, observado na figura 2, este ligante também pode ligar-se ao centro metálico em ponte, favorecendo a extensão de uma cadeia polimérica. Essas diferentes formas de ligar-se ao centro metálico que o ligante fenilseleninato possui, refletem diretamente nas distâncias das ligações entre os átomos. Essas ligações se assemelham as ligações encontradas no ânion carboxilato, assim como o exemplo proposto por Hambley, onde a deslocalização de elétrons é mais observável do que geometricamente em outros sistemas, porque as duas ligações C-O são degeneradas a menos que haja uma interação externa que possa superar energeticamente a estabilização. Se uma das ligações no grupo carboxilato é ligado de forma covalente a outro elemento, parte da deslocalização no sistema será perdida, resultando em distintas ligações simples e duplas como ilustrado na Figura 3.<sup>5</sup>

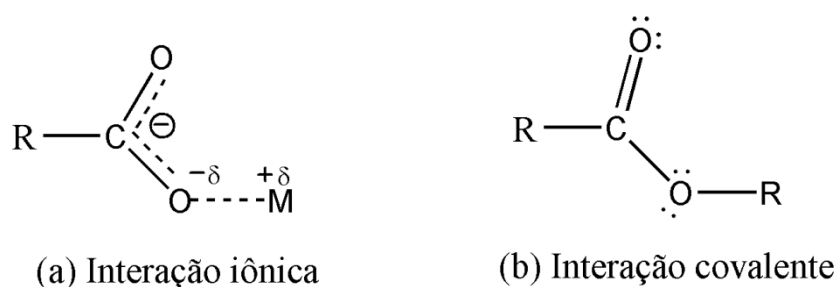




**Figura 1** Desprotonação do ácido selenínico (a) gerando o ânion fenilseleninato com carga deslocalizada (b) ou com carga localizada (c).



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



**Figura 3** Exemplo de ligações iônicas e covalentes em ligantes carboxilatos.<sup>5</sup>

## 2.2 Polímeros de coordenação contendo o fenilseleninato como ligante

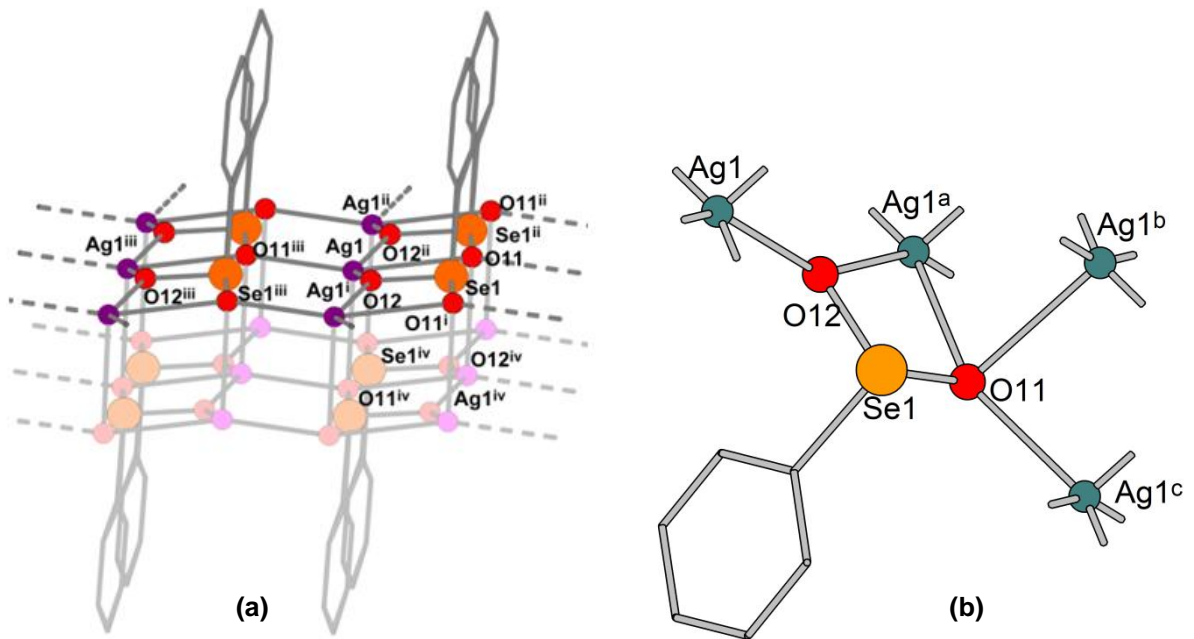
Nos últimos anos, foram relatadas e discutidas estruturas poliméricas de coordenação, unidimensionais e bidimensionais com o ânion fenilseleninato.<sup>6,7,8</sup> A exemplo desses estudos estão os complexos que contém o ligante fenilseleninato e os centros metálicos de Ag, Na ou Sr.<sup>7,8</sup> Para os quais foram constados diferentes modos de coordenação e diferentes estruturas cristalinas.<sup>7,8,9</sup> Na maioria dos casos, o ligante fenilseleninato favoreceu a formação de estruturas poliméricas,

principalmente de redes bidimensionais, por ligações covalentes ou via interações do tipo ligações de hidrogênio, formando camadas sobrepostas.<sup>6</sup>

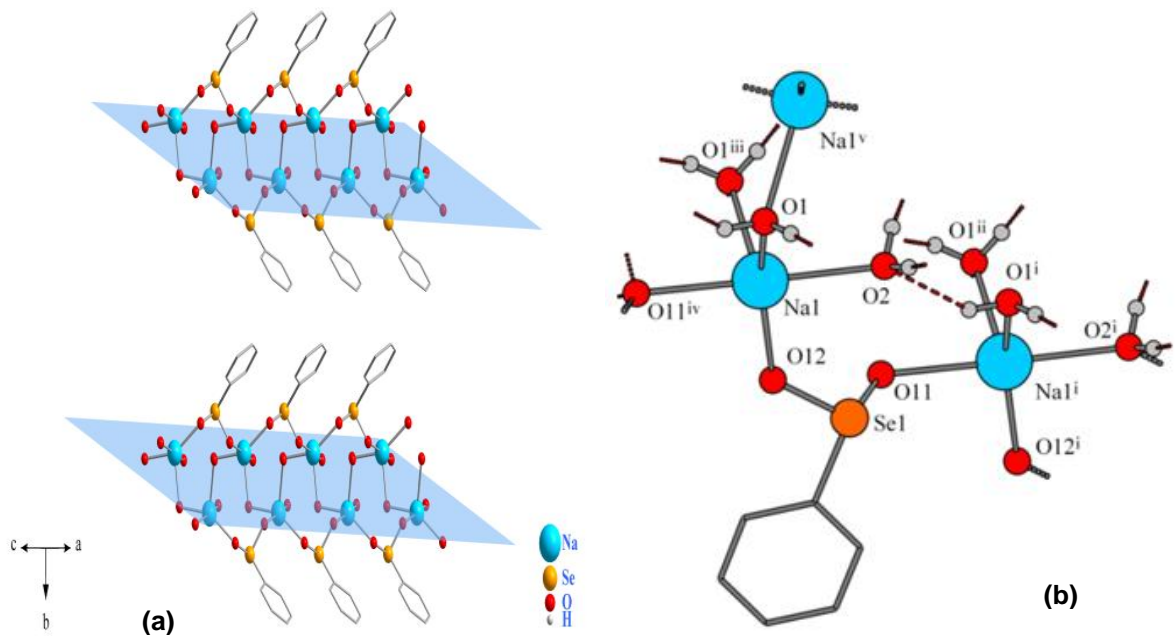
A estrutura bidimensional lamelar *phyllo*-poli-[Ag(O<sub>2</sub>SePh)] foi relatada em 2006 por Machado.<sup>7</sup> A estrutura do composto estende-se paralelo ao plano cristalográfico *ab* através de conexões em forma de pontes feitas pelo ligante fenilseleninato que interliga os centros metálicos de prata, Figura 4(a). Cada ligante fenilseleninato forma cinco ligações com quatro íons Ag<sup>+</sup>: duas através do átomo de O2 e três do átomo O1 Figura 4 (b). Um átomo de prata (Ag1<sup>a</sup>) encontra-se ligado simultaneamente aos dois átomos de oxigênio, O1 e O2. O átomo O2 da ligação Se1-O2 coordena-se a dois íons Ag<sup>+</sup> formando uma ponte Ag1-O2-Ag1<sup>a</sup>, que resulta na formação polimérica ao longo do eixo *b*. O átomo O1 da ligação Se1-O1 coordena-se a outros três íons Ag<sup>+</sup> formando uma ponte tripla Ag1<sup>b</sup>-O1-Ag1<sup>c</sup> e Ag1<sup>a</sup>-O1-Ag1<sup>b</sup>.

Nova síntese e estrutura cristalina do polímero de coordenação de fenilseleninato contendo Na, foi relatada no ano seguinte por Vicenti.<sup>8</sup> O *phyllo*-poli-[Na(O<sub>2</sub>SePh)(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] contém dois ligantes fenilseleninato, que realizam pontes entre os centros metálicos de sódio vizinhos, polímero de coordenação 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* (Figura 5).<sup>8</sup>

Já a estrutura polimérica com fórmula mínima do complexo *pyllo*-poli-[Mn(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], que forma redes bidimensionais por pontes dos ligantes fenilseleninatos foi relatada em 2012 por Belmonte.<sup>9</sup> O centro de inversão localiza-se exatamente entre dois centros metálicos de manganês e estes exibem também uma geometria de coordenação octaédrica através da coordenação de dois átomos de oxigênio provenientes de duas moléculas de água e de quatro átomos de oxigênio provenientes de dois ligantes fenilseleninato isolados e de outros dois ligantes fenilseleninato atuando em ponte com outro átomo de manganês.<sup>9</sup> A remoção e captura de moléculas de solventes e sua reversibilidade foram estudadas do composto desidratados, *phyllo*-poli-[Mn(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] (Figura 6 (b)) sofreu reidratação, gerando o composto cristalino [Mn(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] (Figura 6 (c)), com padrão de difração diferente dos anteriores (*phyllo*-poli-[Mn(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]. O composto reidrata diferentemente do seu respectivo produto original, com duas moléculas de água a mais, e o com modo de coordenação do ligante monodentado.<sup>9</sup>



**Figura 4** (a) Representação da estrutura cristalina do complexo *phyllo*-poli-[prata(*bis*-fenilseleninato- $\kappa^2O,O'\kappa^3O_2O'$ )] (b) Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato aos centros metálicos.<sup>7</sup>



**Figura 5** (a) Representação da estrutura cristalina do complexo *phyllo*-poli-[aqua-sódio](*bis*-fenilseleninato- $\kappa^2O,O'$ ). (b) Projeção do modo de coordenação do ligante fenilseleninato aos centros metálicos.<sup>8</sup>

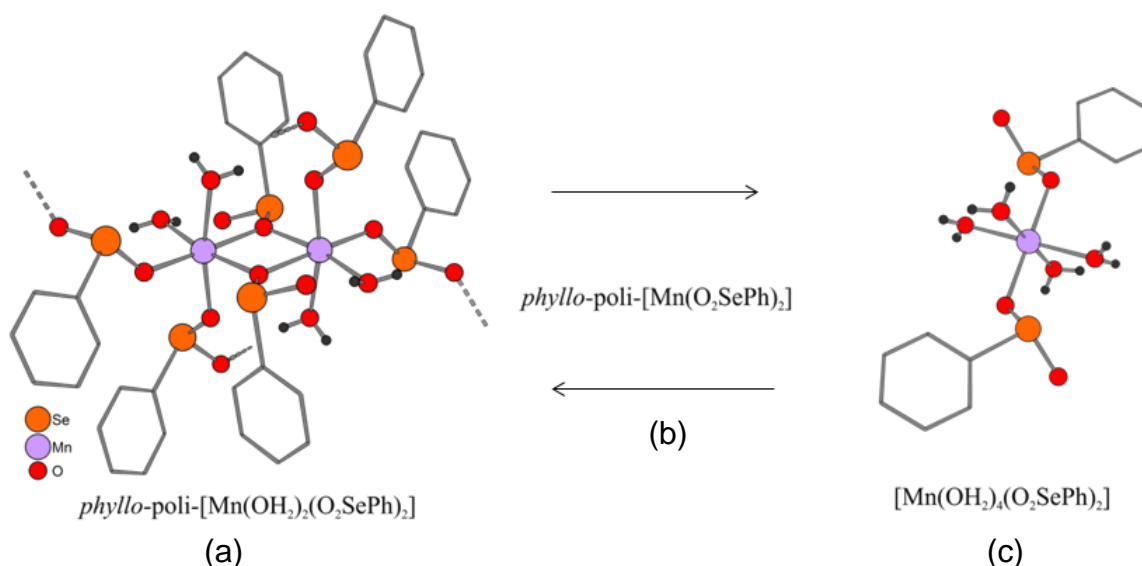


Figura 6. (a) Representação da estrutura cristalina do complexo *phyllo*-poli-[Mn(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>], (b) Representação da reação de desidratação de (a); (c) Representação da estrutura cristalina de reidratação de (a).<sup>9</sup>

### 2.3 Ligações de Hidrogênio

A ligação de hidrogênio, representada em uma forma mais simples, contém três componentes: D—H···A, no qual D é o doador de hidrogênio (próton), que forma uma ligação covalente com o átomo de hidrogênio H, e A é o átomo receptor que forma uma interação mais fraca, predominantemente eletrostática com o átomo de hidrogênio.<sup>10</sup> Os critérios geométricos utilizados para descrever as ligações de hidrogênio são: distâncias entre os átomos d (H···A) e D (D···A) e ângulos  $\theta$  (D—H···A) e  $\phi$  (H···A—Y), Figura 7 (a). Ligações de hidrogênio podem existir com mais de um doador (D—H) ou mais de um receptor (A), chamadas de ligações de hidrogênio bifurcadas. O primeiro caso é um doador bifurcado, Figura 7 (b) e o segundo caso, um receptor bifurcado, Figura 7 (c).<sup>11</sup> Que consistem em sistemas constituídos por ligações de hidrogênio que estabelecem duas dessas interações com um mesmo átomo de H ou o mesmo átomo receptor A.<sup>12</sup>

As propriedades existentes nas ligações de hidrogênio, comprimento, ângulo e energia classificam-nas em ligações fortes, moderadas ou fracas, Tabela 1. Ligações de hidrogênio fortes são formadas por grupos onde há uma deficiência de densidade de elétrons no grupo doador ou um excesso de densidade de elétron no grupo receptor. Isto é esperado uma vez que uma deficiência de elétrons do grupo

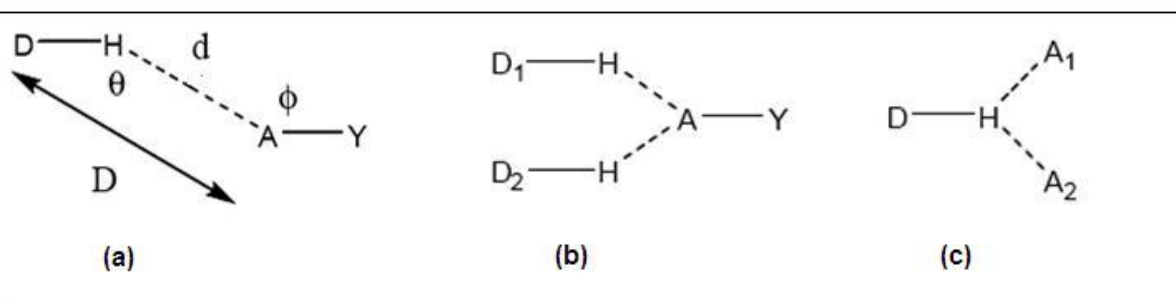
doador gera uma desblindagem do próton aumentando a carga positiva, enquanto que um excesso de elétrons no grupo receptor aumenta a sua carga negativa e a interação com o próton desblindado.<sup>13</sup>

Ligações de hidrogênio moderadas são formadas geralmente entre grupos receptores. Onde o átomo doador é eletronegativo em relação ao hidrogênio e os átomos aceptores têm pares de elétrons livres não compartilhados. Estas ligações são consideradas ligações de hidrogênio mais comuns e também podem ser consideradas como ligações de hidrogênio normais, quando comparadas as outras duas categorias forte e fraca, sendo as exceções minoritárias. Elas são os componentes mais importantes e essenciais da estrutura e função das moléculas biológicas.<sup>13</sup> Ligações de hidrogênio fracas são formadas quando o átomo de hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo que está mais eletroneutro. Ou ainda quando o grupo acceptor não tem pares de elétrons livres, mas tem elétrons  $\pi$ , ou um anel aromático. Essas interações têm energias e geometrias semelhantes as forças de van der Waals, e distinguem-se deles por evidenciar um envolvimento direcional da ligação D—H.<sup>13</sup>

Além disso, as ligações de hidrogênio possuem características importantes, para as propriedades dos compostos, como viscosidades, e a formação de redes ligando as camadas existentes em complexos.<sup>10-12</sup> Nesse trabalho ligações de hidrogênio entre os hidrogênios das moléculas de águas coordenados ao centro metálico de Co(II) com os oxigênios livres dos ligantes fenilseleninatos formam uma rede bidimensional paralela ao plano cristalográfico *bc*, que será discutido no capítulo 4.2.1.

**Tabela 1.** Propriedades de Ligações de Hidrogênio, classificadas em forte, moderada e fraca.<sup>13</sup>

|  | <b>Forte</b>        | <b>Moderada</b> | <b>Fraca</b>    |
|--|---------------------|-----------------|-----------------|
| <b>D—H...A</b>                         | Covalente           | Eletrostática   | Eletrostática   |
| <b>Comprimentos</b>                    | D—H $\approx$ H...A | D—H < H...A     | D—H $\ll$ H...A |
| <b>H...A (Å)</b>                       | ~1.2-1.5            | ~1.5-2.2        | 2.2-3.2         |
| <b>D...A (Å)</b>                       | 2.2-2.5             | 2.5-3.2         | 3.2-4.0         |
| <b>Ângulos (°)</b>                     | 175-180             | 130-180         | 90-150          |
| <b>Energia (kcal mol<sup>-1</sup>)</b> | 14-40               | 4-15            | <4              |



**Figura 7** (a) Representação genérica de uma ligação de hidrogênio. (b) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo doador bifurcada. (c) Representação de uma ligação de hidrogênio do tipo receptor bifurcada.<sup>11</sup>

## 3 PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. Materiais e Métodos

#### 3.1.1. Solventes e reagentes

Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem prévia purificação, com exceção dos solventes, éter etílico e metanol, que foram secos antes do uso conforme técnicas usuais descritas na literatura.<sup>14</sup>

#### 3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As análises dos espectros de absorção na região do infravermelho, (registrados na região de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) feitas em pastilha sólida de brometo de potássio, utilizando-se os complexos na forma de pó e também na forma de cristais quando possível num espectrofotômetro Bruker Tensor 27.

#### 3.1.3. Difração de raios- X em monocristal

As coletas dos dados de difração de raios- X de monocristais dos complexos foram obtidas na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) em um difratômetro automático de quatro círculos com detector de área, Bruker Kappa APEX-II CCD, dotado de um monocromador de grafite e fonte de radiação Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando o pacote de programas cristalográficos APEX2.<sup>15</sup> 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. Os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados - Tabela 2. O programa DIAMOND<sup>15</sup> foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas determinadas neste trabalho.

**Tabela 2.** Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas

| Fórmula Molecular                                     | C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> CoO <sub>8</sub> Se <sub>2</sub> ( <b>3B</b> ) | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> CoO <sub>8</sub> Se <sub>2</sub> ( <b>4B</b> ) |
|---|--|--|
| Massa Molar   | 535.17   | 576.00   |
| Temperatura   | 296(2) K   | 296(2) K   |
| Comprimento de onda                                   | 0.71073 Å  | 0.71073 Å  |
| Sistema Cristalino                                    | Monoclínico  | Monoclínico  |
| Grupo espacial  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>   |
| <i>a</i> (Å)  | 16.2213(13)  | 16.0975(7)   |
| <i>b</i> (Å)  | 5.0565(3)  | 5.0576(2)  |
| <i>c</i> (Å)  | 11.9117(9)   | 11.8691(5)   |
| $\alpha$ (Å)  | 90°  | 90°  |
| $\beta$ (Å)   | 108.948(3)°  | 108.488(2)°  |
| $\gamma$ (Å)  | 90°  | 90°  |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                              | 924.09(12)   | 916.45(7)  |
| <i>Z</i>  | 2  | 2  |
| $\rho$ (calc.)  | 1.923 Mg/m <sup>3</sup>  | 2.087 Mg/m <sup>3</sup>  |
| Coeficiente de absorção                               | 4.905 mm <sup>-1</sup>   | 5.236 mm <sup>-1</sup>   |
| <i>F</i> (000)  | 530  | 562  |
| Tamanho do Cristal                                    | 1.080 x 0.260 x 0.030 mm <sup>3</sup>  | 0.190 x 0.130 x 0.030 mm <sup>3</sup>  |
| Região de varredura $\theta$                          | 2.66 to 31.57°   | 2.67 to 30.57°   |
| Índices de varredura                                  | -23 ≤ <i>h</i> ≤ 23, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7,<br>- 17 ≤ <i>l</i> ≤ 17                | -22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 7,<br>-16 ≤ <i>l</i> ≤ 16                                 |
| Reflexões coletadas                                   | 27732  | 25971  |
| Reflexões independentes                               | 3002 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0282]                                       | 2808 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0325]   |
| <i>R</i> <sub>sigma</sub>                             | 0,0216   | 0,0237   |
| Completeness $\theta$                                 | 96.9 % (31,57°)  | 99.7 % (30.57°)  |
| Correlação de absorção                                | Semi-empírica  | Numérico   |
| <i>T</i> <sub>max</sub> e <i>T</i> <sub>min</sub>     | 1.0000 e 0.5997  | 0.8485 e 0.4688  |
| Dados / restrições / parâmetros                       | 3002 / 0 / 132   | 2808 / 6 / 129   |
| Goodness ( <i>F</i> <sup>2</sup> )                    | 1.048  | 1.054  |
| <i>R</i> finais [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0228, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0508                | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0237, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0510                                |
| <i>R</i> (todos os dados)                             | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0330, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0550                | <i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0354, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0546                                |
| <i>P</i> <sub>max</sub> e <i>P</i> <sub>min</sub>     | 0.643 e -0.430 e.Å <sup>-3</sup>   | 0.707 e -0.506 e.Å <sup>-3</sup>   |

### 3.1.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento TA Instruments HR 2950TGA na Central Analítica da Universidade de São Paulo e em um equipamento TA Instruments Q5000 na Universidade Federal de Santa Maria,



utilizando-se 10 °C por minuto como taxa de aquecimento e atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>) até 700 °C ou até 900 °C.

### **3.1.5. Análise elementar**

As análises foram realizadas em um Analisador Elementar modelo CHN 2400 da marca Perkin–Elmer, na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP). Como substância padrão utilizada para calibrar o equipamento foi empregada a acetanilida (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON) que apresenta 71,09% de C, 6,71% de H e 10,36% de N. As amostras foram analisadas em duplicatas, os valores apresentados são os médios das duas análises.

### **3.1.6. Difração de raios- X em pó**

Os dados referentes à difração de raios- X em pó foram coletados em um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, com tubo de cobre e radiação K $\alpha$ = 1,540598 Å (uso de filtro de Ni ou espelho de Göbel) no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Os dados foram coletados na faixa de 4–60° para 2 $\theta$  compasso igual a 0,01° e velocidade de 1s por passo, empregando-se 40 kV e 30 mA.

### **3.1.7. Ponto de fusão**

A análise do ponto de fusão foi realizada utilizando-se um equipamento da marca Stanford Research Systems Digimelt na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e os valores não foram corrigidos.

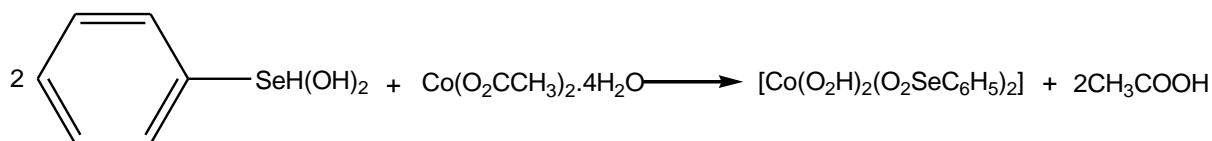
### **3.1.8. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento JEOL 55M 6360, com Metalizador da marca Denton, modelo: Desk II do Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

## **3.2 Procedimentos Experimentais**

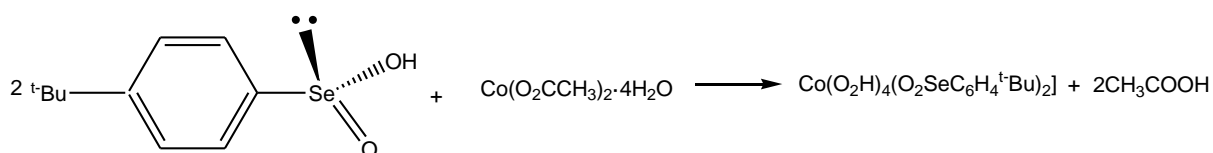
Os procedimentos experimentais descritos a seguir foram utilizados na síntese dos complexos de coordenação.<sup>16</sup> Também foram incluídos aqui os resultados das análises básicas referentes aos rendimentos de reações, ponto de fusão realizado para cada produto e dados provenientes de análise elementar.

### 3.2.1. Síntese do complexo *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1A**



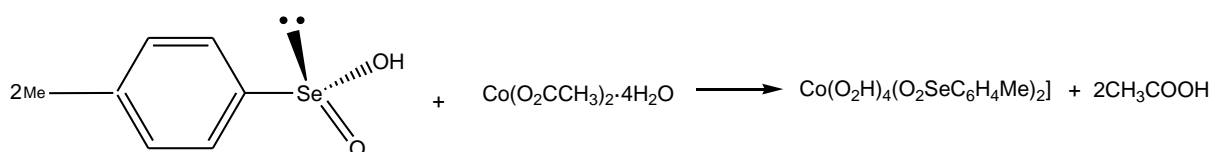
Dissolveram-se 172 mg de acetato de cobalto(II) tetrahidratado (0,69 mmols) em 2 mL de água deionizada. E 261 mg de ácido fenilselenínico (1,38 mmols) em 2 mL de hidróxido de amônio concentrado. Aqueceu-se a solução obtida a 70 °C por trinta minutos sob agitação mecânica constante. A solução neutra de fenilseleninato de amônio obtida foi adicionada gota a gota sobre a solução contendo o Co(II). Observou-se a precipitação quase que imediata de um pó com coloração rosa. Manteve-se a mistura reacional sob agitação mecânica constante e a temperatura de 50 °C por trinta minutos. O precipitado rosa foi filtrado a vácuo em um funil de placa porosa, lavado com um pouco de acetona e seco a temperatura ambiente. Rendimento 293 mg (0,6221 mmol; 83%). Análise elementar: 30,66% C, 2,79% H (calculado); 31,07% C, 2,76% H (observado). As bandas características do produto no IV são  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 795,45  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 764,01  $\text{cm}^{-1}$ <sup>17</sup>, decomposição ocorre a partir de 200 °C.

### 3.2.6. Síntese do complexo [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2B** :



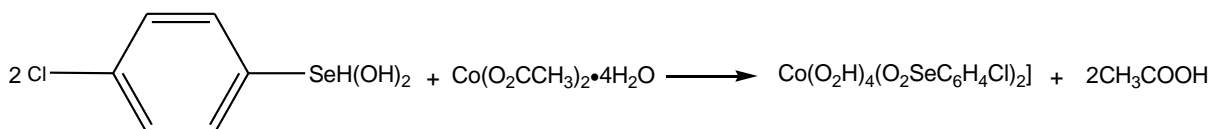
O procedimento e às condições experimentais adotadas para a síntese de **2B** é exatamente igual às adotadas para o composto **1A**, relatado anteriormente. Análise elementar: 38,79% C, 5,52% H (calculado); 29,23% C, 4,51% H (observado) “IV”:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 802,93;  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 756,20  $\text{cm}^{-1}$ , 17 358 mg (0,5992 mmol; 86,4%), decomposição ocorre a partir 200 °C.

### 3.2.7. Síntese do complexo [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3B**



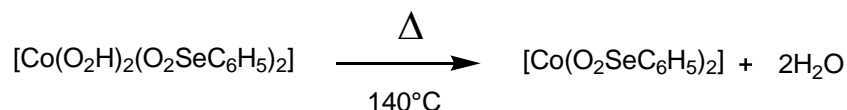
O procedimento e às condições experimentais adotadas para a síntese de **3B** é exatamente igual às adotadas para o composto **1A**, relatado anteriormente. Análise elementar: 31,42% C, 4,14% H (calculado); 31,34% C, 4,17% H (observado). IV<sup>17</sup>:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 803,04  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 553,45  $\text{cm}^{-1}$ , 265 mg (0,4860 mmol; 74,5%), decomposição ocorre a partir de 200 °C.

### 3.2.8. Síntese do complexo [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4B**



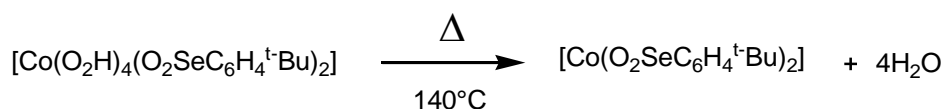
O procedimento e às condições experimentais adotadas para a síntese de **4B** é exatamente igual às adotadas para o composto **1A**, relatado anteriormente. Análise elementar: 25,02% C, 2,80% H (calculado); 24,80% C, 3,03% H (observado). Rendimento em cristais: 22 mg (78,5% baseado na quantidade do composto [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] utilizada. IV<sup>17</sup>:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 798,90  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 750,54  $\text{cm}^{-1}$ , 368 mg (0,6391 mmol; 81,7%), decomposição ocorre a partir 200 °C.

### 3.2.13. Síntese do complexo *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1C**



No forno com controle computadorizado de temperatura, fez-se a desidratação de 100 mg (0,22 mmols) de **1A** por 2 horas à 140 °C, sob fluxo lento de argônio. Ao final, o pó apresentou uma coloração azul intensa, bem diferente da cor inicial rosa. Análise elementar: 33,13% C, 2,32% H (calculado); 29,05% C, 2,08% H (observado). IV<sup>17</sup>:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 795,45  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 744,43  $\text{cm}^{-1}$  e 689,89  $\text{cm}^{-1}$ , 92,9 mg (0,2126 mmol; 97,4%), decomposição ocorre a partir de 200 °C.

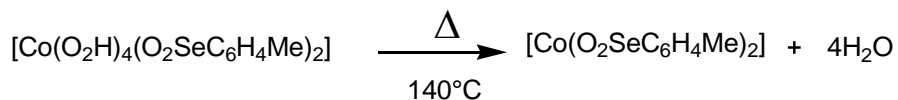
### 3.2.14. Síntese do complexo *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2C**



O procedimento e às condições experimentais adotadas para a síntese de **2C** é exatamente igual às adotadas para o composto **1C**, relatado anteriormente. Análise elementar: 43,89% C, 4,79% H (calculado); 39,58% C, 4,51% H (observado).

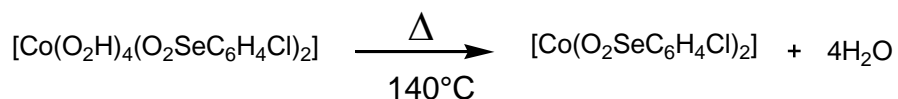
IV<sup>17</sup>:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 805,14  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 740,87  $\text{cm}^{-1}$ , 75,2 mg (0,1265 mmol; 78,8%), decomposição à 200 °C.

### 3.2.15. Síntese do complexo *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] 3C



O procedimento e às condições experimentais adotadas para a síntese de **3C** é exatamente igual às adotadas para o composto **1C**, relatado anteriormente. Análise elementar: 36,31% C, 3,05% H (calculado); 35,88% C, 3,33% H (observado). IV<sup>17</sup>:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 804,10  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 745,80  $\text{cm}^{-1}$ , 118 mg (0,1614 mmol; 97,9%), decomposição à 200 °C.

### 3.2.16. Síntese do complexo *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] 4C



O procedimento e às condições experimentais adotadas para a síntese de **4C** é exatamente igual às adotadas para o composto **1C**, relatado anteriormente. Análise elementar: 28,18% C, 1,68% H (calculado); 28,60% C, 1,60% H (observado). IV<sup>17</sup>:  $\nu_{\text{as}}\text{Se—O}$ : 797,74  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{s}}\text{Se—O}$ : 743,37  $\text{cm}^{-1}$ , 87,5 mg (0,1738 mmol; 90,5%), decomposição à 200 °C.

### 3.2.17. Reação Hidrotermal

Adicionou-se 20 mg (0,037 mmols) de **3B** no reator, juntamente com 5 mL de água destilada. A reação teve duração total de 120 horas, com a temperatura variando de 30 a 140 °C. Obtiveram-se cristais rosa, em forma de placas finas, 16 mg (0,029 mmol; 82,9%). Em **4B** adicionou-se 28 mg (0,049 mmols) mesmas condições descritas em **3B**. Obtiveram-se cristais em róseas em forma de placas finas, 22 mg (0,038 mmol; 78,5%). As mesmas condições de **3B** e **4B** foram feitas para **1A** e **2B**, mas não obteve se cristais aptos para difração e as estruturas foram resolvidas por difração de raios- X em pó.

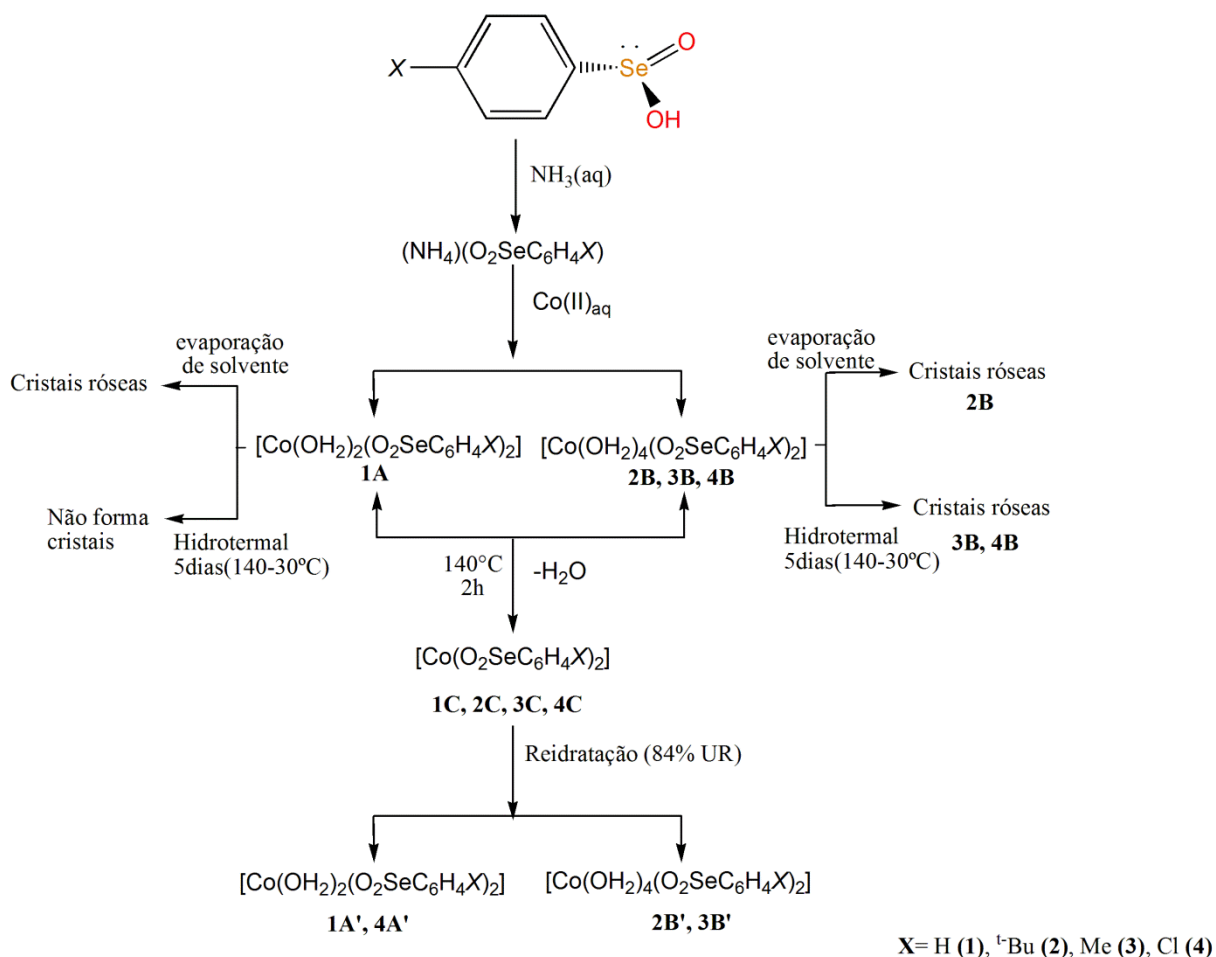
### 3.2.18 Processo de Reidratação

Dos complexos desidratados **1C**, **2C**, **3C** e **4C**, foram armazenados 50 mg de cada amostra, em ambiente úmido (84% UR), durante 5 dias, 90% de rendimento foi obtido, obtendo se os complexos **1A'**, **2B'**, **3B'**. Para o complexo **4C** o

armazenamento deu se por um período de aproximadamente um mês, para a reidratação em **4A'**.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A numeração adotada para melhor entendimento dos complexos segue os seguintes critérios: o número indica o ligante fenilseleninato: **1**= ácido fenilselenínico, **2**= ácido 4-<sup>t</sup>butilfenilselenínico, **3**= ácido 4-metilfenilselenínico e **4**= ácido 4-clorofenilselenínico; as letras indicam o grau de hidratação (**A** duas moléculas de água coordenadas ao centro metálico de Co(II), **B** quatro moléculas de água coordenadas ao centro metálico de Co(II), **C** a ausência de moléculas de água coordenadas ao centro metálico de Co(II)), e o sinal apóstrofo ( ' ) indica a reidratação do complexo. O Esquema 1 mostra um resumo das sínteses dos complexos sintetizados.



**Esquema 1** Rota sintética geral para a obtenção dos compostos envolvendo seleninatos.

### 4.1. Obtenção dos Complexos

Novos complexos de coordenação de fenilseleninatos *para*-substituídos de cobalto(II) foram sintetizados e caracterizados. Dos complexos hidratados, dois são polímeros de coordenação: phyllo-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1A** e phyllo-poli-

$[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_2]$  **2B** e dois são polímeros supramoleculares:  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$  **3B** e  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4B**. Os produtos são pós microcristalinos, de coloração rósea. A síntese de cristais para análise de difração de raios-X em monocristal foi realizado por síntese hidrotermal para todos os complexos hidratados. As reações tiveram uma duração total de 120 horas, com a temperatura variando de 30 a 140 °C. Cristais róseos, em forma de placas finas de  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{X})_2]$  X= Me (**3B**), Cl (**4B**) foram obtidos. Mas para phyllo-poli- $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$  **1A** e poli- $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_2]$  **2B** não foram obtidos cristais, então os filtrados róseos das reações de **1A** e **2B** foram mantidos em dessecador para lenta evaporação do solvente à temperatura ambiente.

Os complexos hidratados **1A**, **2B**, **3B** e **4B**, foram desidratados em temperatura de 140 °C, por 2h em atmosfera de argônio. Obtendo-se os complexos desidratados em forma de pó microcristalino azul: *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_5)_2]$  **1C**, *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_2]$  **2C**, *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$  **3C** e *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4C**. Os complexos desidratados **1C**, **2C**, **3C** e **4C**, foram armazenados em ambiente úmido (84% UR). As reversibilidades na hidratação dos complexos **1C**, **2C** e **3C** ocorreram em menos de cinco dias. E os novos complexos reidratados *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$  **1A'**, *phyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_2]$  **2B'**,  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$  **3B'** trocam de coloração de azul (desidratado) para rosa (hidratado) após 24 horas de armazenamento. Para o complexo **4C** a reidratação ocorre, mas em menor proporção em reação ao seu produto original **4B**. A amostra do complexo **4C** foi armazenada por mais de 30 dias e a sua coloração azul é levemente alterada para um azul mais claro, as análises termogravimétricas comprovaram a reidratação, formando o complexo **4A'**. Espectroscopia na região do infravermelho, ponto de fusão, microscopia eletrônica de varredura e análise elementar foram feitas para os complexos hidratados, desidratados e reidratados.

## 4.2. Análise termogravimétrica

O conteúdo de moléculas de água presente foi confirmado nos complexos hidratados **1A**, **2B**, **3B**, **4B** e reidratados **1A'**, **2B'**, **3B'**, **4A'**, assim como a ausência das moléculas de água para os complexos desidratados **1C**, **2C**, **3C** e **4C**, Tabela 3. Para o complexo **1A**, duas moléculas de águas foram constatadas, para **2B** quatro moléculas de água, para **3B** (Figura 8) e **4B** os resultados estão de acordo com os

dados cristalográficos obtidos por difração de raios- X de monocristal, quatro moléculas de água coordenadas ao centro metálico de Co(II).

Para os complexos reidratados, **1A'**, **2B'**, **3B'** os resultados são condizentes com os seus respectivos produtos originais **1A**, **2B**, **3B**. Para **1A'** duas moléculas de água, para **2B'** e **3B'** quatro moléculas de água (Figura 8). Para o complexo reidratado **4A'** constatou-se pela análise a presença de duas moléculas de água, isto é, o complexo não reidrata com as quatro moléculas de água como originalmente sintetizado. A decomposição de todos os complexos ocorre na faixa de 200°C a 500°C e os termogramas encontram-se no anexo B.

**Tabela 3.** Dados termogravimétricos relacionados à perda de massa de água.

| <b>Composto</b>              | <b>Perda de massa calculada (%)</b> | <b>Perda de massa observada (%)</b> | <b>Faixa de Temperatura (°C)</b> | <b>Temperatura pico máximo (°C)</b> |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| <b>1A(2H<sub>2</sub>O)</b>   | 7,10                                | 7,86                                | 83,35-103,56                     | 97,84                               |
| <b>2B (4H<sub>2</sub>O)</b>  | 12,05                               | 11,05                               | 63,56-90,47                      | 91,69                               |
| <b>3B (4H<sub>2</sub>O)</b>  | 13,50                               | 13,71                               | 79,42-99,37                      | 93,35                               |
| <b>4B (4H<sub>2</sub>O)</b>  | 12,50                               | 13,57                               | 96,02-120,37                     | 92,67                               |
| <b>1A'(2H<sub>2</sub>O)</b>  | 7,10                                | 7,61                                | 81,84-110,25                     | 93,77                               |
| <b>2B' (4H<sub>2</sub>O)</b> | 12,05                               | 10,90                               | 65,18-84,69                      | 95,77                               |
| <b>3B' (4H<sub>2</sub>O)</b> | 13,50                               | 13,54                               | 77,73-98,03                      | 92,86                               |
| <b>4A' (2H<sub>2</sub>O)</b> | 12,50                               | 5,10                                | 71,02-93,01                      | 84,62                               |



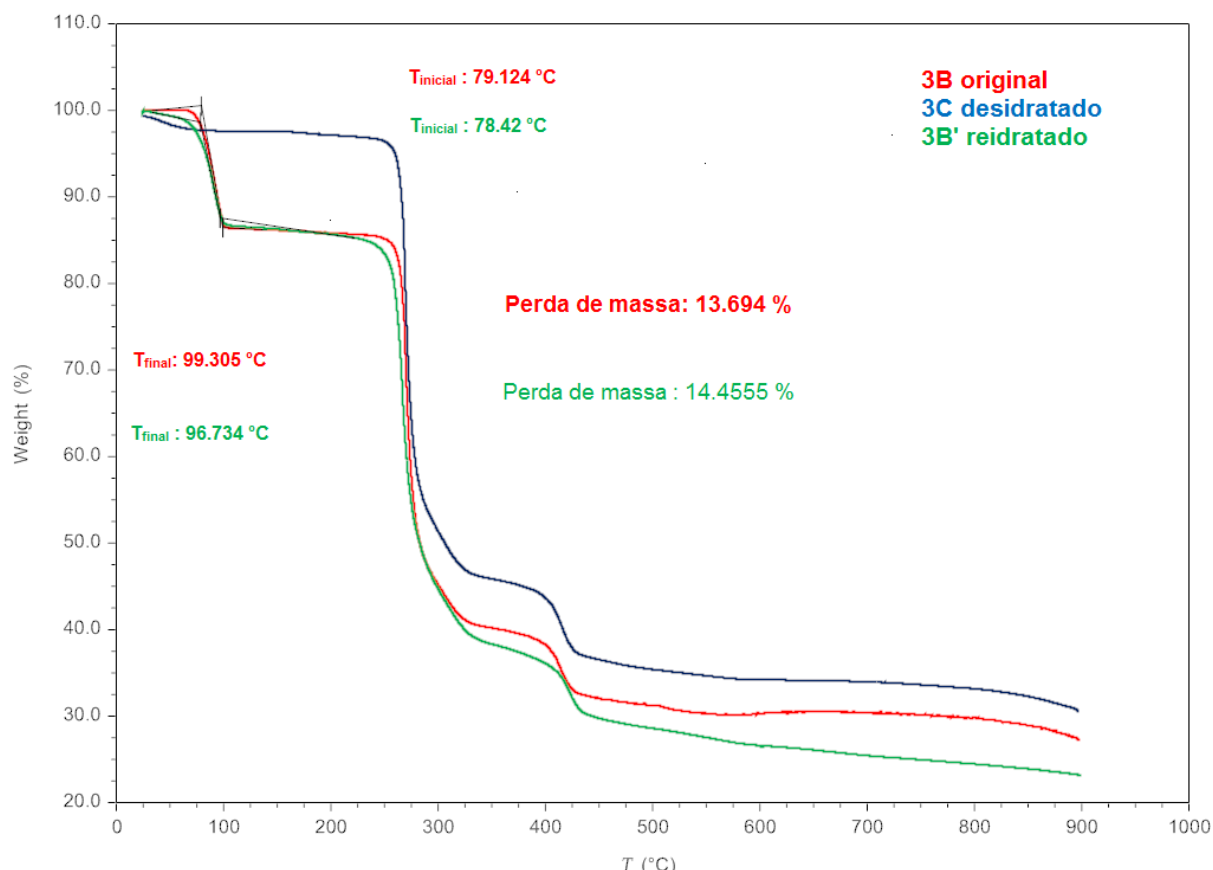
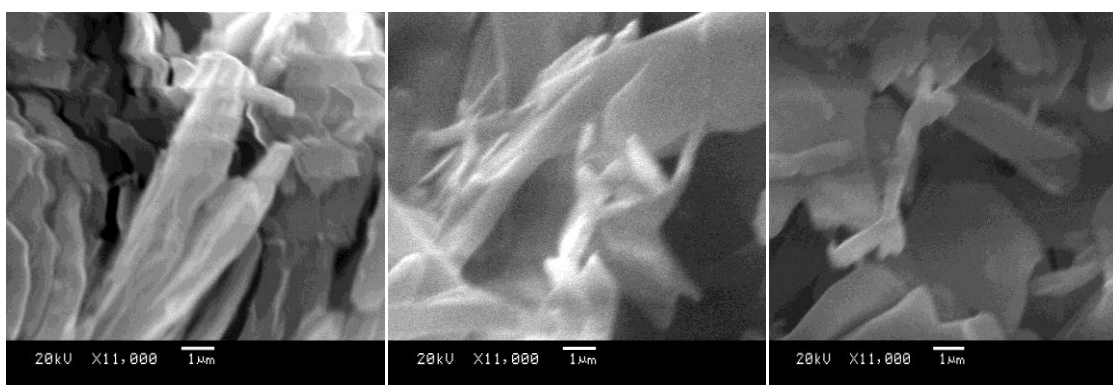


Figura 8. Curvas termogravimétricas do **3B** (vermelho), **3C** (azul) e **3B'** (verde).

### 4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi feita para observar a morfologia dos microcristais nos complexos sintetizados, desidratados e reidratados. Com uma ampliação de 11.000 vezes, foi possível notar que a morfologia não é alterada no complexo original (**3B**), desidratação (**3C**) e de reidratação (**3B'**) Figura 9. Os cristais apresentam formatos de placas, com tamanho estimado em  $1 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .

Os microgramas dos complexos **1A** e **2B** estão em forma de aglomerados, nas suas três formas distintas (sintetizados, desidratados e reidratado) (anexo C página 55). O tamanho desses microcristais podem ser estimados a serem menor de  $1 \mu\text{m}$ . A morfologia também não é alterada entre as três formas do complexo **4B**, as análises feitas nos complexos sintetizado (**4B**), desidratado (**4C**) e reidratado (**4A'**) apresentam cristais em forma de placas com tamanhos estimado em  $1 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ , semelhante ao complexo **3B** (anexo C página 56).



3B

3C

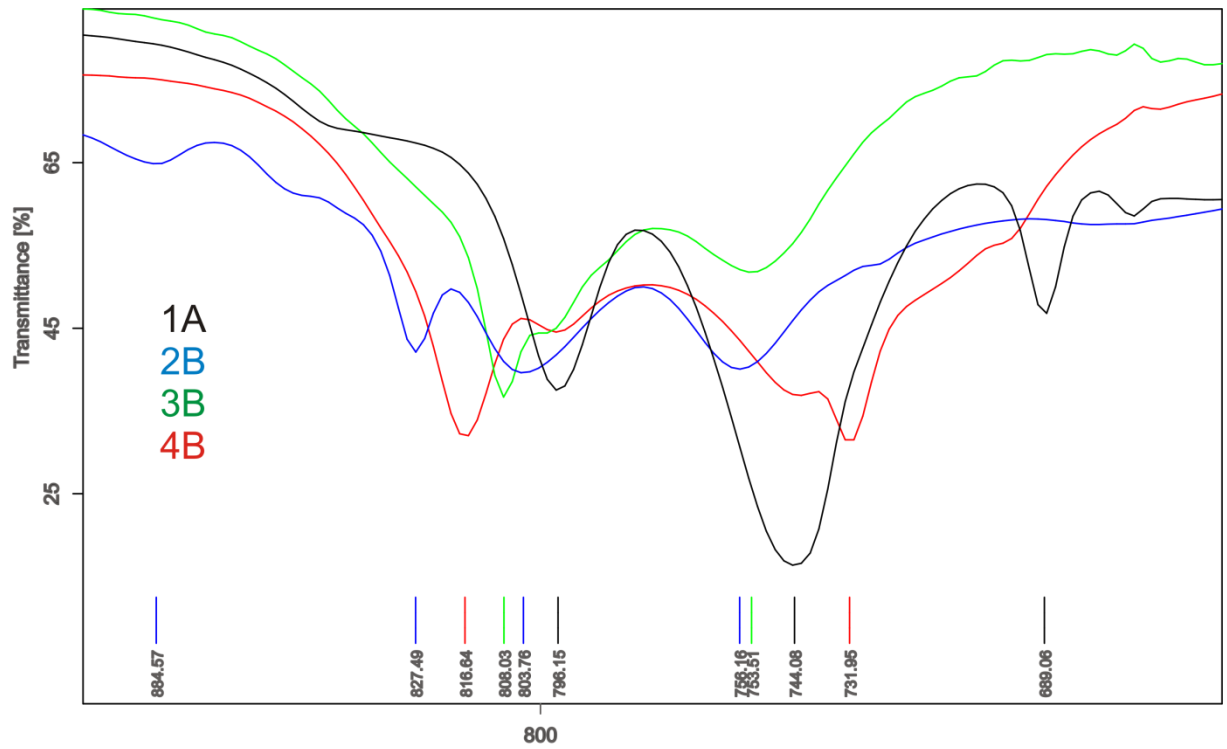
3B'

**Figura 9** Microscopia Eletrônica de Varredura do complexo hidratado **3B**, desidratado **3C** e da reidratação em **3B'**.

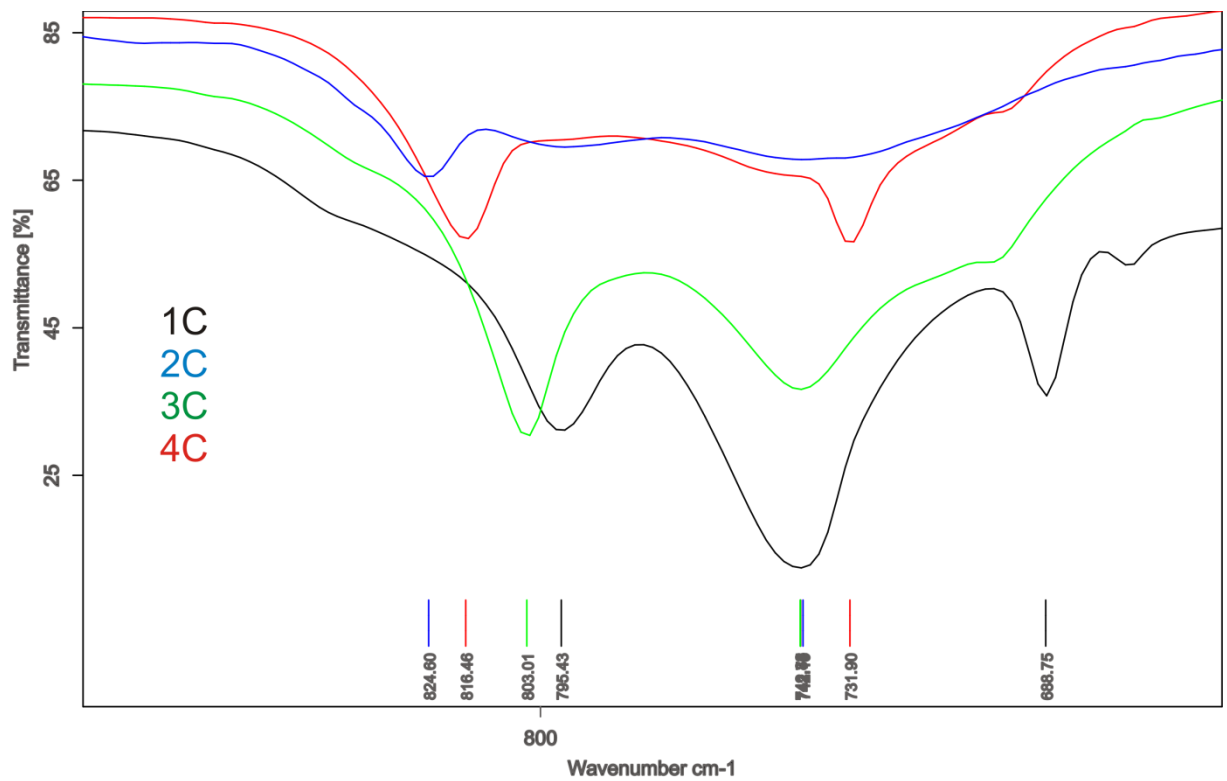
#### 4.4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O interesse desta análise foi evidenciar a presença do ligante fenilseleninato nos complexos sintetizados e os movimentos vibracionais do anel aromático do ligante fenilseleninato, e o movimento vibracional do grupo seleninato.<sup>18</sup> A pequena diferença entre os valores  $\nu(\text{Se-O})$  simétrico e assimétrico sugere um modo de coordenação O,O' do ligante seleninato.<sup>19</sup>

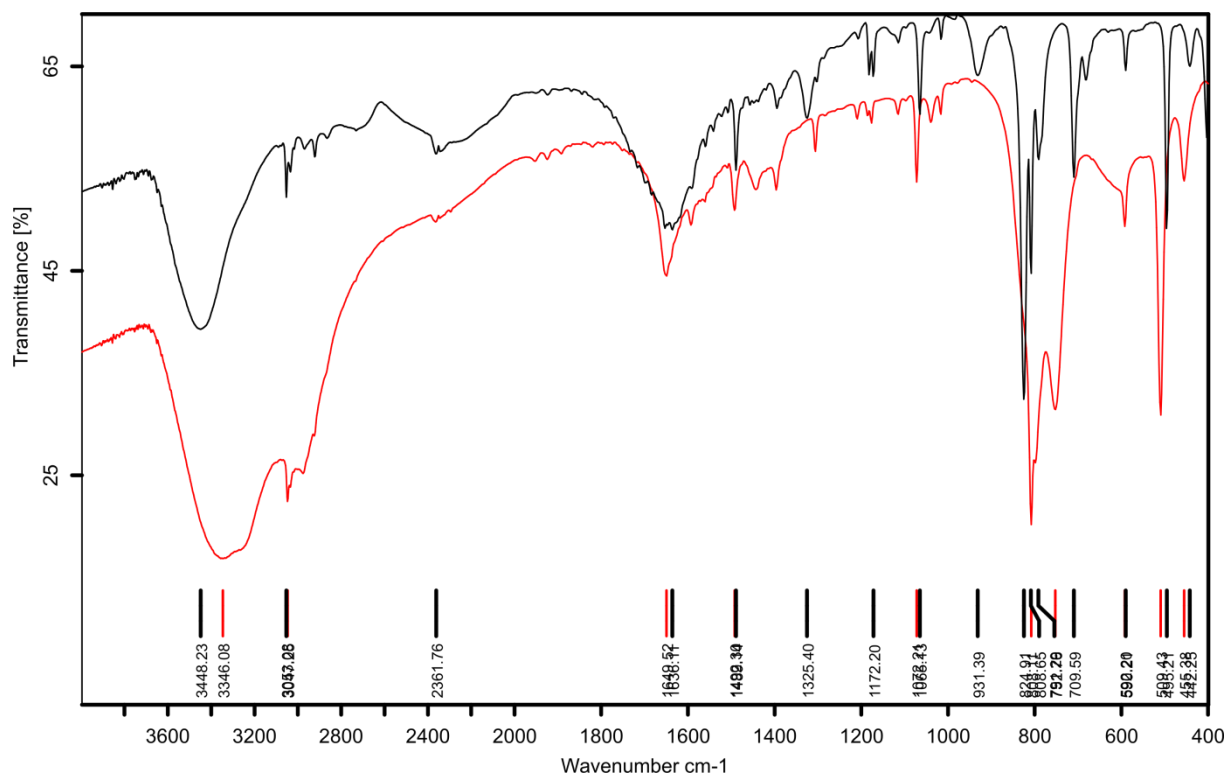
. A análise detalhada das bandas de absorção no infravermelho dos complexos hidratados – **1A**, **2B**, **3B** e **4B** – e desidratados – **1C**, **2C**, **3C** e **4C** – é apresentada na Tabela 4. As regiões de maior diferenciação entre os espectros sobrepostos situam-se na faixa que varia de 600–900  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 10 e Figura 11), atribuída às combinações e modos vibracionais envolvendo os átomos de Se, O e os grupamentos fenila ( $\nu_{\text{s}}\text{Se-O}$ : 813,0  $\text{cm}^{-1}$  e  $\nu_{\text{as}}\text{Se-O}$ : 798,2  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>17</sup> Na sobreposição dos espectros do pré-ligante **3** e do complexo **3B** é possível comprovar o desaparecimento da banda característica de Se=O (do pré-ligante) no complexo **3B**, onde é localizada em **3** na banda de 824,91  $\text{cm}^{-1}$  Figura 12.



**Figura 10** Espectros de infravermelho dos complexos hidratados **1A** (preto), **2B** (azul), **3B** (verde) e **4B** (vermelho).



**Figura 11** Espectros de infravermelho dos complexos desidratados **1C** (preto), **2C** (azul), **3C** (verde) e **4C** (vermelho).



**Figura 12** Espectros de infravermelho do pré-ligante **3** (preto) e do complexo **3B** (vermelho).

Tabela 4. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho.<sup>18,19</sup>

|           | $\nu_{\text{O—H}}(\text{água})$ | $\nu_{\text{C—H}}$ | $\nu_{\text{C=C}}$   | $\nu_{\text{C—X}}$ | $\nu_{\text{Se=O}}$   | $\nu_{\text{Se—O(H)}}$ | $\nu_{\text{asSe—O}}$ | $\nu_{\text{sSe—O}}$  |
|-----------|---------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| <b>1</b>  | 3444,40                         | 3058,19            | 1438,85 e<br>1477,83 | 1068,14            | 825,86                | 705,97                 | -                     | -                     |
| <b>1A</b> | 3299,76                         | 3056,05            | 1439,26 e<br>1472,92 | 1070,07            | -                     | -                      | 785,96                | 764,01                |
| <b>1C</b> | 3339,22                         | 3056,91            | 1439,36 e<br>1473,73 | 1068,39            | -                     | -                      | 795,45                | 744,43<br>e<br>689,99 |
| <b>2</b>  | 3454,48                         | 2963,45            | 1462,24              | 1071,73            | 825,05                | 715,97                 |                       |                       |
| <b>2B</b> | 3377,38                         | 2962,60            | 1399,39              | 1068,91            |                       |                        | 802,93                | 756,20                |
| <b>2C</b> | 3440,51                         | 2963,02            | 1392,36              | 1068,74            |                       |                        | 805,14                | 740,87                |
| <b>3</b>  | 3454,15                         | 3052,67            | 1465,51              | 1114,96            | 823,57<br>e<br>790,42 | 709,45                 | -                     | -                     |
| <b>3B</b> | 3384,29                         | 3045,84            | 1492,87              | 1114,85            | -                     | -                      | 808,04                | 753,45                |
| <b>3C</b> | 3384,297                        | 3031,82            | 1496,77              | 1112,49            | -                     | -                      | 804,10                | 745,88                |
| <b>4</b>  | 3442,47                         | 3077,69            | 1469,94              | 1084,84            | 819,04<br>e<br>789,45 | 708,76                 |                       |                       |
| <b>4B</b> | 3264,99                         | 3058,08            | 1474,84              | 1087,52            | -                     | -                      | 798,90                | 750,54                |
| <b>4C</b> | 3299,91                         | 3055,06            | 1474,93              | 1085,11            | -                     | -                      | 797,74                | 743,37                |

(X = H, <sup>t</sup>But, Me ou Cl)

#### 4.5. Discussão das estruturas cristalinas dos compostos hidratados [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3B** e [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4B**

As estruturas de **3B** e **4B**, ambas resolvidas e refinadas no grupo espacial centrossimétrico monoclinico  $P2_1/c$ , são isoestruturais, Figura 13. As duas estruturas mostram complexos moleculares, [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)<sub>2</sub>] X = Me (**3B**), Cl (**4B**), que formam redes complexas bidimensionais através de ligações de hidrogênio Figura 14. O centro metálico de cobalto em **3B** e **4B** encontra se posicionado sobre um centro cristalográfico de inversão  $(-x, -y, -z)$  e exibe uma geometria de coordenação aproximadamente octaédrica através da coordenação de quatro átomos de oxigênio provenientes de quatro moléculas de água nas posições equatoriais do octaedro e de dois átomos de oxigênio provenientes de dois ligantes fenilseleninato distintos nas posições axiais do octaedro, Figura 15.

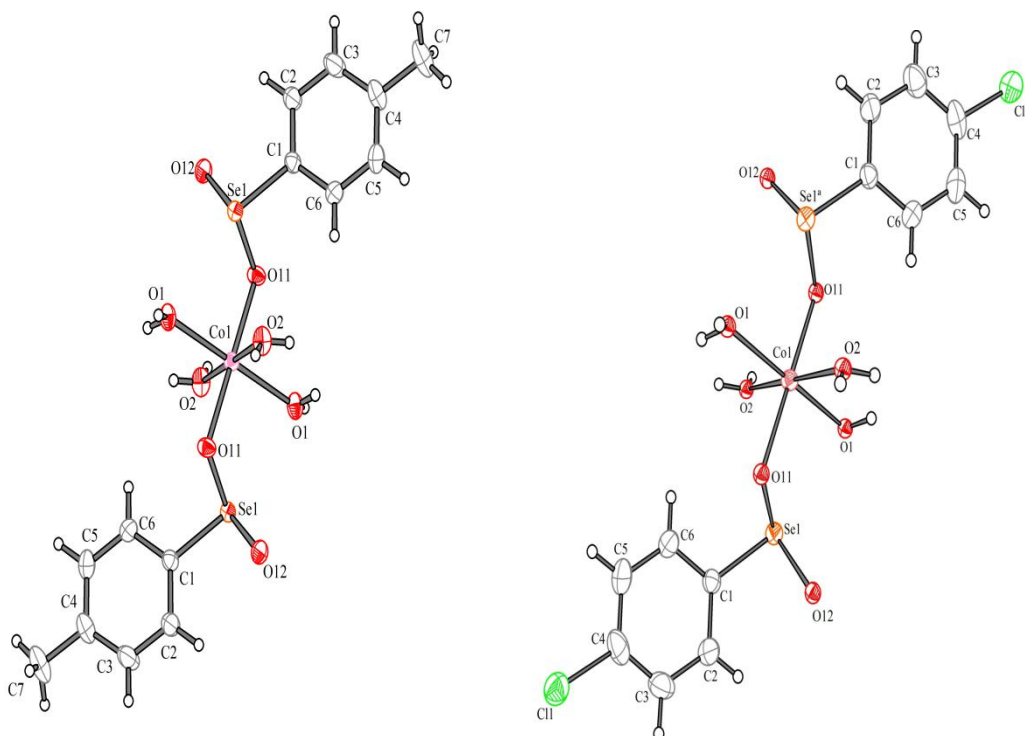
Para verificar a geometria de **3B** e **4B** comparando os fragmentos similares no C.S.D.<sup>20</sup>, uma busca foi feita usando o programa Mogul.<sup>21</sup> As distâncias e ângulos estão dentro da normalidade e com z-score menores que 2, com exceção do Co–O1 em **3B** (z-score = 2,171) e Co–O2 em **4B** (z-score = 2,045). Os comprimentos das ligações Co–O2 = 2.1705(14) em **3B** e Co–O2 = 2.1683(15) em **4B** são significativamente maiores que a média para Co–O, 2,10(3) para 230 distâncias no C.S.D.<sup>20</sup> Para entender essa distorção, uma busca do C.S.D.<sup>20</sup> foi feita, usando um fragmento CoO<sub>6</sub> com o mesmo tipo de distorção: Co–O entre 1,95-2,15 Å para os quatro átomos de oxigênio equatoriais e 2,15-2,30 Å para os dois átomos de oxigênio axiais. As médias dos valores da ligação Co–O são Co–O<sub>ax</sub> 2,063 Å e Co–O<sub>eq</sub> 2,161 Å, Tabela 5, que correspondem bem com as distâncias encontradas em **3B** e **4B**. A distorção observada nos comprimentos das ligações nos complexos pode ser devido à distorção Jahn-Teller,<sup>12</sup> uma vez que **3B** e **4B** possuem elétrons desemparelhados em orbitais degenerados. Os comprimentos das ligações de Co–O11 são mais curtos que as ligações Co–O1 e Co–O2 que pode ser atribuído à carga negativa no átomo O11 de seleninato.

A geometria ao redor do átomo de selênio em **3B** e **4B** é aproximadamente trigonal piramidal. Os ângulos ao redor do átomo de Se são muito menores do que o valor ideal esperado de 109,45°, devido ao efeito estérico promovido pelo par de elétrons isolado, Tabela 5. Os ângulos O11–Se–O12 (106,31(7)° **3B** e 106,27(6)° **4B**) são maior que os ângulos O11–Se–C1 e O12–Se–C1 (96,84(7)° e 99,70(7)° **3B**; 96,92(8)° e 100,06(8)° **4B**, respectivamente), isso pode ser atribuído à repulsão

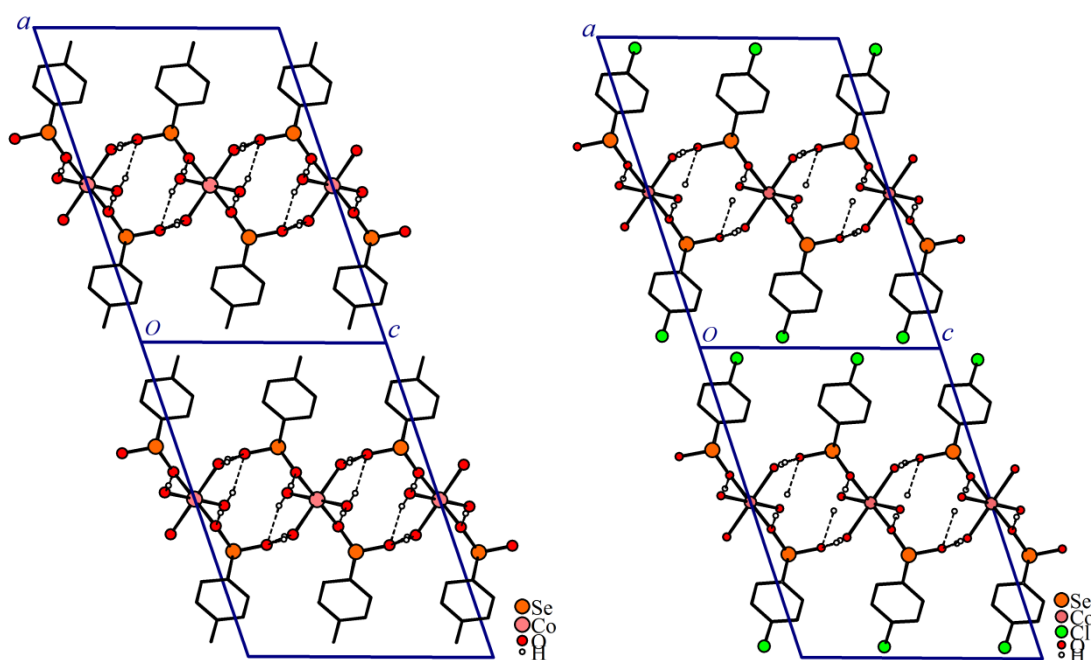
dipolo-dipolo das ligações Se—O, não seguindo a regra de Bent<sup>22</sup>. A regra estipula que quando o substituinte é mais eletronegativo que o átomo central o ângulo tende a diminuir.

À distância Se—O11 é significativamente mais curta que Se—O12 em ambos **3B** e **4B**, 0,0154(16) Å e 0,0142(19) Å, respectivamente, apesar de essa diferença ser muito menor que esperado para um sistema localizado, O—Se=O. As diferenças das ligações simples e dupla nos pré-ligantes ácidos 4-metilfenilseleninico e 4-cloroseleninico são 0,071(2) Å e 0,073(5) Å, respectivamente. A pequena diferença implica uma deslocalização da carga negativa entre os dois átomos de oxigênio, mas uma localização parcial da carga negativa no átomo O11 e uma ligação parcialmente dupla Se=O12. O átomo O11 está ligado ao átomo de Co, por ligação predominantemente covalente, a carga positiva no Co, vai induzir a deslocalização da carga parcialmente mais negativa para o átomo de O11. Enquanto o átomo O12 forma uma ligação parcialmente dupla com os átomos de Se e O.

Ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio da água e do oxigênio livre do fenilseleninato formam redes complexas bidimensionais paralelas ao plano cristalográfico *bc*. Na direção *c* as moléculas são geradas pelo operador de simetria glide *c* ( $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ ) e na direção *b*, as moléculas são geradas pelo operador de simetria  $2_1$  ( $-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ) Figura 16. As ligações de hidrogênio são classificadas como moderadas em **3B** e **4B** – com  $d(\text{H}\cdots\text{A}) = 1.830(3)\text{--}2.120(3)$  Å em **3B** e  $1.826(10)\text{--}2.085(13)$  Å em **4B** – já que estão na faixa de 1,5-2,2 Å.<sup>13</sup> A distância da ligação de hidrogênio  $d(\text{H}\cdots\text{A})$  verificado para a estrutura de **4B** está de acordo com o esperado, devido à influência exercida pelo substituinte cloro do ligante 4-clorofenilseleninato, apresentando uma interação D–H $\cdots$ A predominante eletrostática (Tabela 7). O caráter predominante covalente da interação D–H $\cdots$ A no complexo **3B**, do substituinte metila do ligante 4-metilfenilseleninato exerce o efeito oposto ao substituinte cloro, com isso as ligações D–H $\cdots$ A no complexo **3B** apresentariam valores menores.<sup>23</sup> Entretanto a pequena diferença entre os valores reais estão dentro do erro experimental.

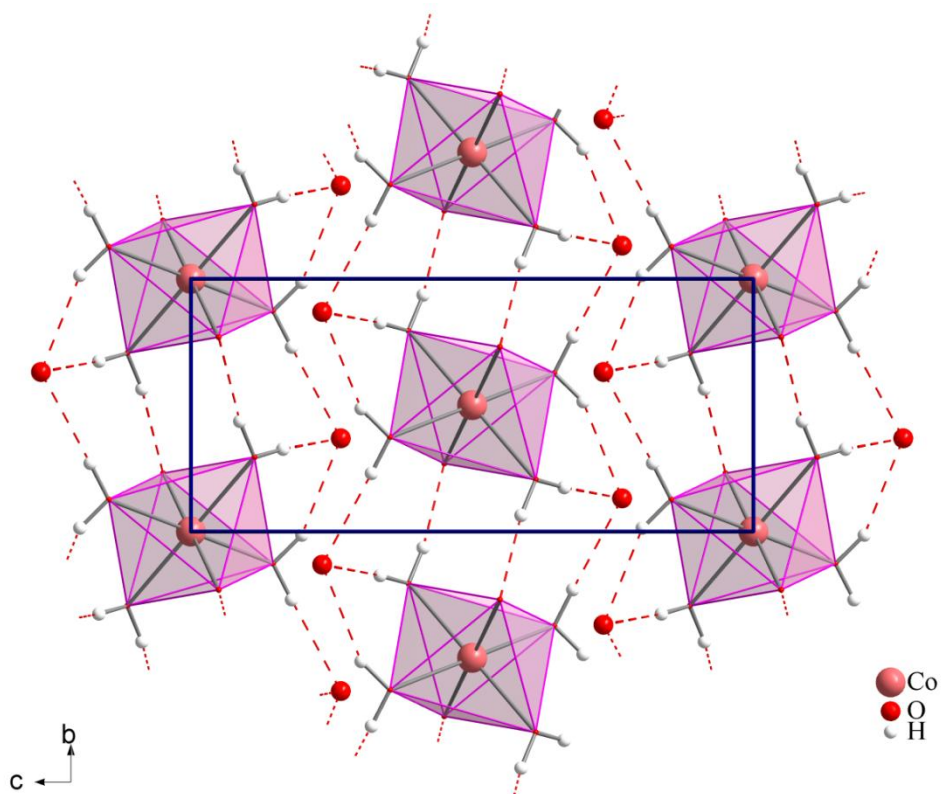


**Figura 13.** Projeção de parte da estrutura polimérica do complexo **3B** e **4B** respectivamente, evidenciando a geometria de coordenação do átomo de cobalto. Probabilidade dos elipsóides: 30%. Simetria:  $a-x+1, -y, -z+1$ .

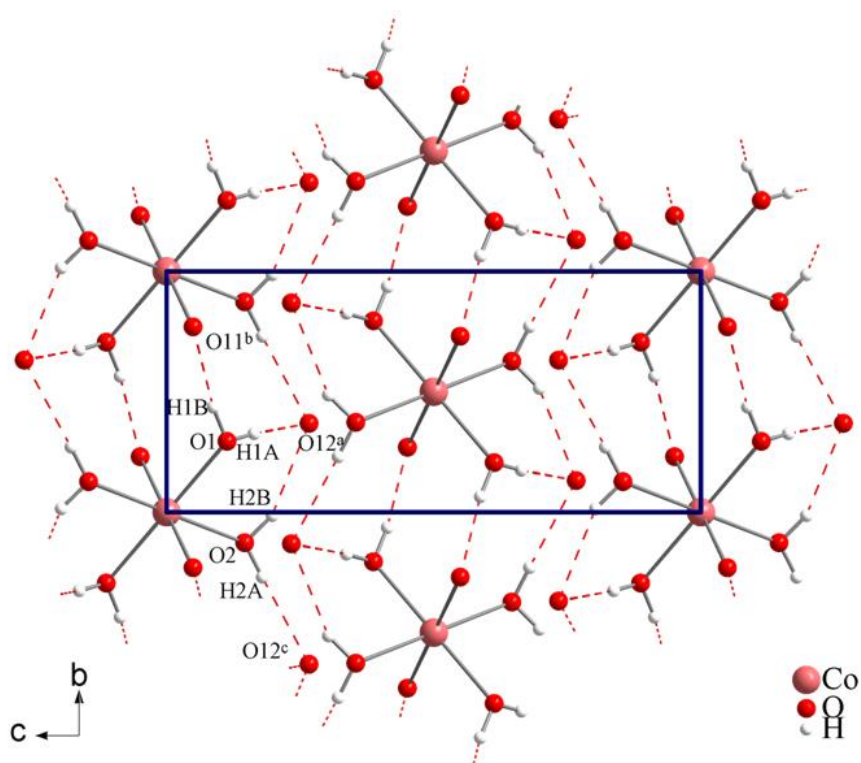


**Figura 14.** Camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico  $ac$  evidenciando a distância interplanar **3B** a esquerda e **4B** a direita.





**Figura 15.** Camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico  $bc$  evidenciando a geometria do átomo de cobalto, localizado sobre um operador de simetria de inversão em **3B** e **4B**. Os átomos de Se, C, X=Cl ou Me, foram omitidos para maior clareza.



**Figura 16.** Crescimento da rede bidimensional através das ligações de hidrogênio nas direções paralela ao plano  $bc$  em **3B** e **4B**. Os átomos de Se, C, X=Cl ou Me, foram omitidos para maior clareza.

**Tabela 5.** Principais comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para os complexos **3B** e **4B**.

|                                       | <b>3B</b>  | <b>4B</b>  |
|---------------------------------------|------------|------------|
| Co1-O1                                | 2,0968(13) | 2,0972(14) |
| Co1-O2                                | 2,1704(14) | 2,1683(15) |
| Co1-O11                               | 2,0379(12) | 2,0386(11) |
| Se1-O11                               | 1,6946(12) | 1,6940(13) |
| Se1-O12                               | 1,6792(12) | 1,6798(14) |
| O1-Co1-O1 <sup>b</sup>                | 180        | 180        |
| O1-Co1-O2                             | 86,37(8)   | 87,84(6)   |
| O1-Co1-O2 <sup>b</sup>                | 92,23(5)   | 92,16(6)   |
| O1-Co1-O11                            | 87,77(5)   | 87,84(5)   |
| O2-Co1-O2 <sup>b</sup>                | 180        | 180        |
| O2-Co1-O11                            | 94,97(8)   | 94,20(6)   |
| O2-Co1-O11 <sup>b</sup>               | 85,89(6)   | 85,80(6)   |
| O2 <sup>b</sup> -Co1-O11 <sup>b</sup> | 94,11(6)   | 94,20(6)   |
| O11-Co1-O11 <sup>b</sup>              | 180        | 180        |
| O11-Se1-O12                           | 106,31(7)  | 106,27(6)  |
| O11-Se-C1                             | 96,84(7)   | 96,92(8)   |
| O12-Se-C1                             | 99,70(7)   | 100,06(8)  |
| Se1-O11-Co1                           | 117,89(6)  | 117,93(7)  |

**Tabela 6.** Pesquisa C.S.D. de comprimentos de ligações (Å) para Co–O<sup>20</sup>

| C.S.D.          | Fórmula Molecular  | Média<br>Co–O <sub>ax</sub> | Média<br>Co–O <sub>eq</sub> | Ref. |
|-----------------|--|-----------------------------|-----------------------------|------|
| <b>AGOZOL01</b> | [Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]   | 2,035                       | 2,175                       | 24   |
| <b>COHDPH</b>   | [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>   | 2,050                       | 2,151                       | 25   |
| <b>GOXFAA</b>   | [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> )                      | 2,064                       | 2,175                       | 26   |
| <b>ICIFEF</b>   | [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>        | 2,054                       | 2,158                       | 27   |
| <b>MERQOR</b>   | [Co(btec)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )·4H <sub>2</sub> O]                            | 2,087                       | 2,154                       | 28   |
| <b>MERQOR01</b> | [Co(btc)(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ][(pipzH <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O)]   | 2,083                       | 2,155                       | 29   |
| <b>MOBFIT</b>   | [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][Cs <sub>4</sub> (C <sub>48</sub> H <sub>74</sub> Co <sub>13</sub> O <sub>77</sub> )]                | 2,075                       | 2,157                       | 30   |
| <b>SEFXEH</b>   | [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][(CH <sub>6</sub> N <sub>3</sub> )(C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )] | 2,076                       | 2,157                       | 31   |
| <b>VUXUEQ</b>   | [Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ][Ni <sub>2</sub> (mbpb) <sub>3</sub> ·THF·10H <sub>2</sub> O]  | 2,089                       | 2,160                       | 32   |
| <b>Média</b>    |  | 2,063                       | 2,161                       |      |

**Tabela 7.** Parâmetros das ligações de hidrogênio intermoleculares (Å, °)

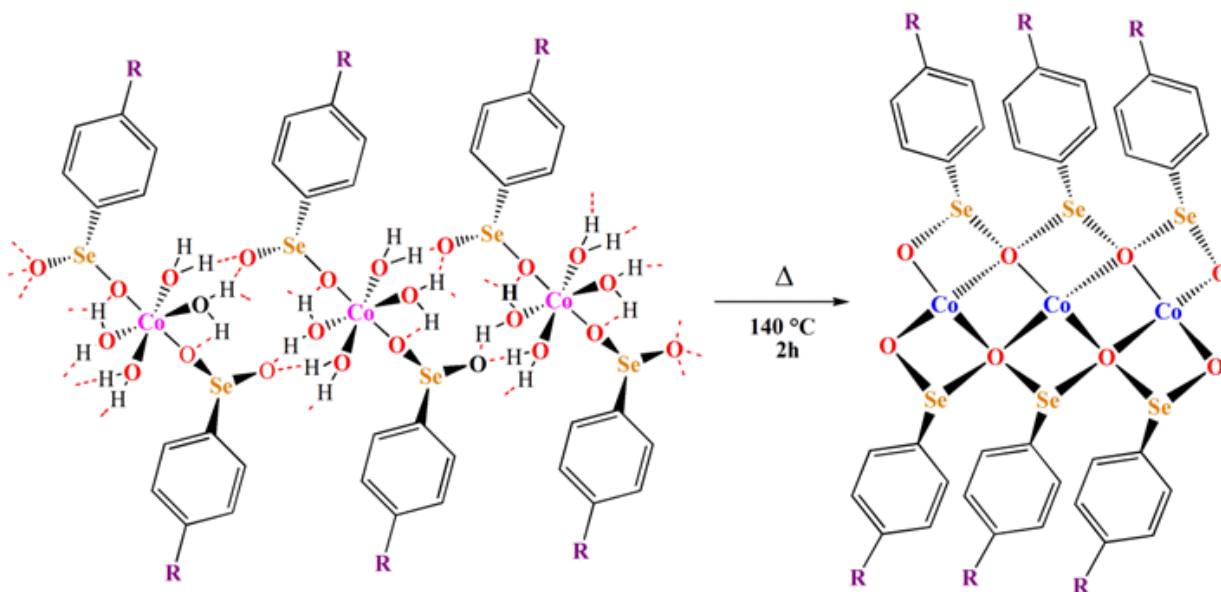
| D–H...A                     | d(D–H)    | d(H...A) | d(D...A)  | ∠(DHA) |
|-----------------------------|-----------|----------|-----------|--------|
|                             | <b>3B</b> |          |           |        |
| O1-H1A...O(12) <sup>a</sup> | 0,76(3)   | 2,010(3) | 2,744(2)  | 164(3) |
| O1-H1B...O(11) <sup>b</sup> | 0,81(3)   | 1,830(3) | 2,6364(2) | 173(3) |
| O2-H2A...O12 <sup>a</sup>   | 0,77(3)   | 2,120(3) | 2,8630(2) | 162(3) |
| O2-H2B...O12 <sup>a</sup>   | 0,77(3)   | 2,120(3) | 2,8630(2) | 162(3) |
| <b>Média</b>                | -         | 2,020(6) | 2,7766(2) | 165(6) |
|                             | <b>4B</b> |          |           |        |
| O1-H1A...O12 <sup>c</sup>   | 0,809(9)  | 1,943(1) | 2,7430(2) | 170(3) |
| O1-H1B...O11 <sup>d</sup>   | 0,819(9)  | 1,826(1) | 2,6396(2) | 172(3) |
| O2-H2A...O12 <sup>e</sup>   | 0,814(1)  | 2,076(1) | 2,8900(2) | 179(3) |
| O2-H2B...O(12) <sup>f</sup> | 0,817(1)  | 2,085(1) | 2,8510(2) | 156(3) |
| <b>Média</b>                | -         | 1,982(2) | 2,7809(2) | 169(6) |

Simetria: <sup>a</sup> -x+1, y+1/2, -z+3/2; <sup>b</sup> x, y+1, z; <sup>c</sup> -x+1, y-1/2, -z+1/2; <sup>d</sup> x, y-1, z, -z+1/2; <sup>e</sup> x, -y+1/2, z+1/2; <sup>f</sup> x, -y+3/2, z+1/2.

### 4.3. Difração de raios X em pó

A análise de difração de raios X em policristais foi realizada para confirmar e caracterizar a desidratação e reidratação dos complexos. As análises foram feitas primeiramente com os complexos sintetizados *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1A**, *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2B**, [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3B** e [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4B**, pós microcristalinos de coloração rósea. Em seguida os esses complexos foram desidratados, formando pós microcristalinos de coloração azul. Em um segundo momento espectros de difração de raios X em pó dos complexos desidratados *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] **1C**, *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2C**, *phyllo*-poli-Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3C** e *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4C**. Após as medidas de difração de raios-X os complexos desidratados foram armazenados em ambiente úmido (84% UR), durante cinco dias, novas medidas de difração de raios- X de pó foram feitas para os complexos reidratados obtidos: *phyllo*-poli- [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1A'**, *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2B'**, [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3B'** e [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4A'**. Os espectros de difração de raios- X de pó dos complexos sintetizados, desidratados e reidratados foram sobrepostos para análises das mudanças estruturais que ocorrem nos cristais nos três processos e para a confirmação do processo de reidratação.

Os difratogramas dos raios- X em pó dos complexos desidratados **2C**, **3C** e **4C** sofrem um aumento das distâncias interplanares após a desidratação. Esse aumento na distância interplanar se deve à movimentação dos ligantes fenilseleninatos após a saída das moléculas de água coordenadas ao átomo de cobalto, o que provavelmente alteram seu modo de coordenação ao centro metálico. Os complexos hidratados **3B** e **4B** possuem geometria aproximadamente octaédrica. Quando o complexo é desidratado é provável que os complexos **3C** e **4C** assumam uma geometria tetraédrica. Outra evidenciação dessa desidratação e possível troca de geometria é a troca de coloração. Os complexos sintetizados possuem coloração rosa, com a desidratação os complexos assumem coloração azul. Essa mudança de cor é característica de complexos que contém o metal cobalto, e também sugere a troca de geometria, Esquema 2.



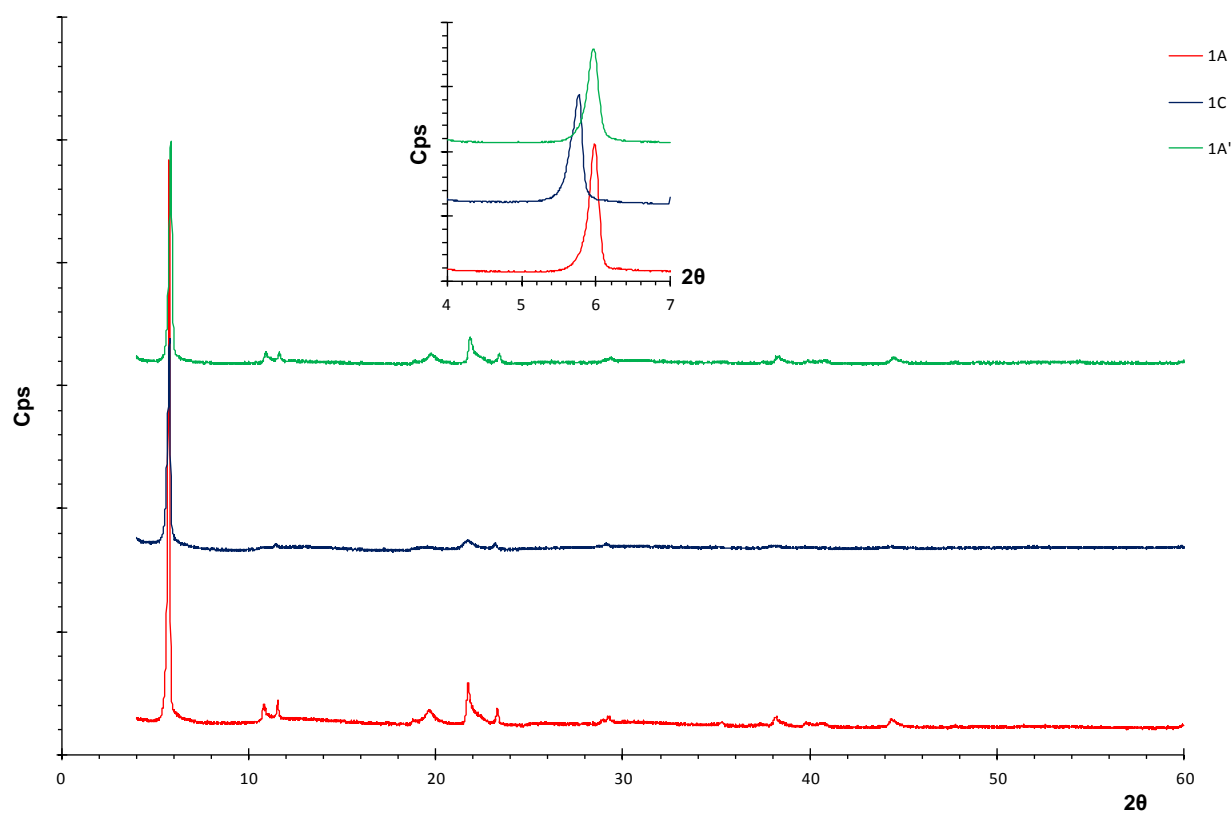
**Esquema 2** Simulação da reação de desidratação para **3B** e **4B**, R= Me, Cl.

Os espectros de difração de raios-X em pó dos complexos reidratados **1A'**, **2B'** e **3B'** são semelhantes aos dos seus complexos sintetizados **1A**, **2B** e **3B** respectivamente. O processo de reidratação chega a ser quase 100% reversível para os complexos **1A**, **2B** e **3B**. Nos difratogramas de raios-X em pó sobrepostos do complexo sintetizado **2B**, com o desidratado **2C** e seu reidratado **2B'**, a reversibilidade na hidratação é evidenciada, ocorre o rearranjo estrutural nos cristais, Figura 18. Esse rearranjo estrutural também é observado na sobreposição dos difratogramas de raios-X em pó dos complexos **3B**, **3C** e **3B'** Figura 19.

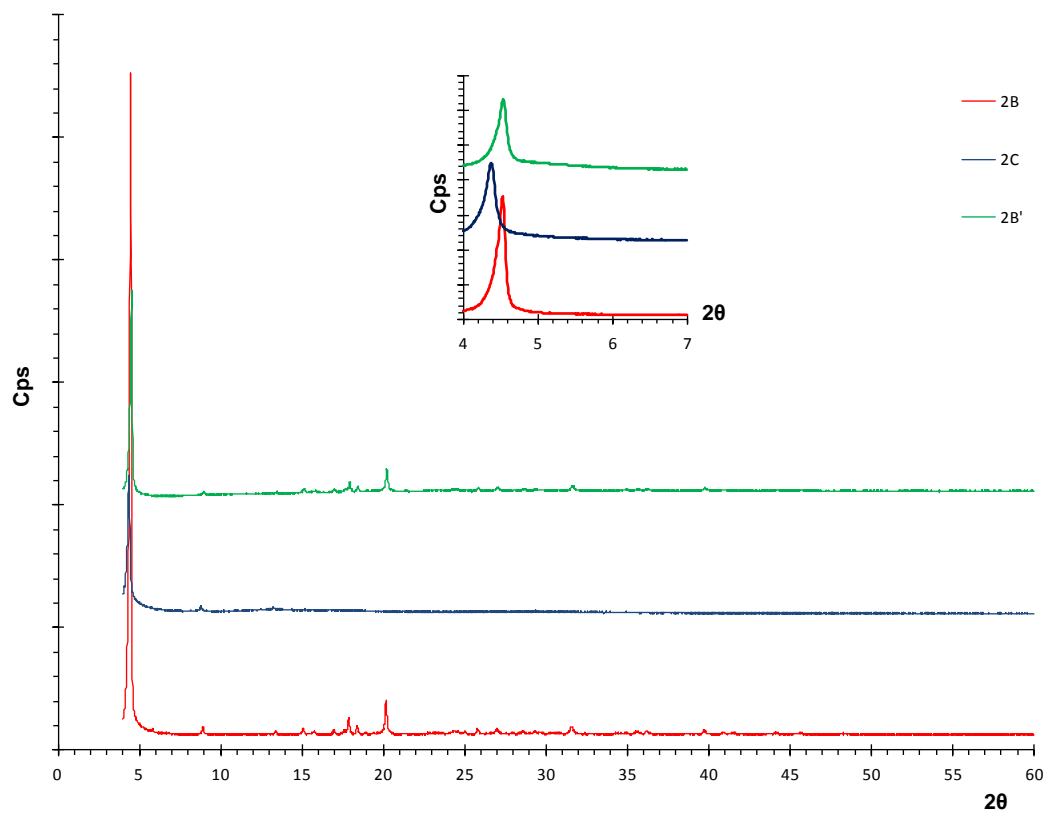
O tempo de reidratação para o complexo de **4C** foi prolongado em comparação aos processos adotados para os complexos **1C**, **2C** e **3C**. Visto que com cinco dias de armazenamento a cor do produto não é alterada e o difratograma de raios-X em pó de **4A'** não apresentou deslocamento significativo, sendo assim, as medidas foram refeitas semanalmente durante um período 5, 10, 15 e 20 dias. Mesmo submetendo o complexo **4A'** há um tempo maior de armazenamento em ambiente úmido (84% UR), o pico de maior intensidade no plano (1 0 0) desloca em menor proporção, e a cor do complexo mantém azul, porém azul mais claro, as análises termogravimétricas comprovam a reidratação de **4A'** com duas moléculas de água. Diferentemente de seu complexo original **4B** que possui quatro moléculas de água, Figura 20.

Considerando apenas o pico com intensidade significativa para a discussão que se refere à direção cristalográfica (100) e aplicada à lei de Bragg,  $n\lambda =$

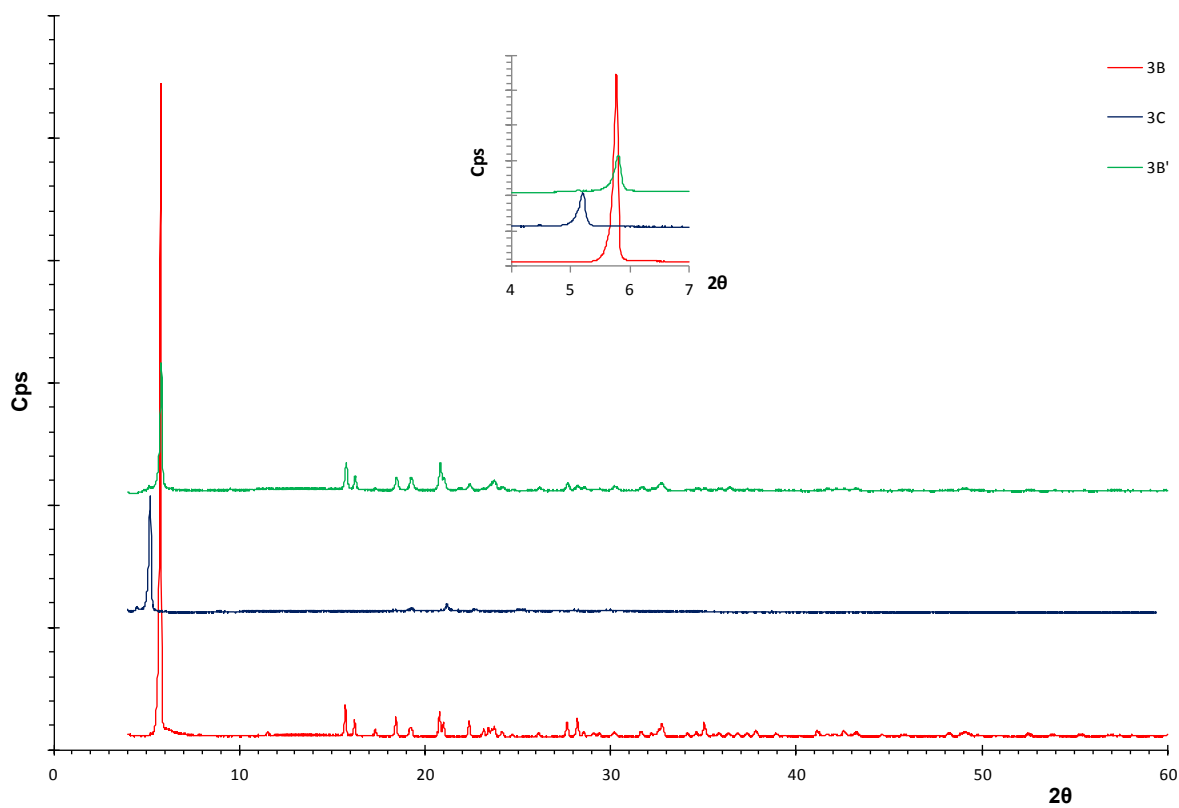
$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$  as distâncias interplanares dos complexos sintetizados, desidratados e reidratados foram calculadas, Tabela 8. Os valores das distâncias interplanares calculados para os complexos desidratados **1C**, **2C**, **3C** e **4C** como esperado sofrem um aumento em relação aos valores calculados para tais distâncias nos complexos hidratados **1A**, **2B**, **3B** e **4B**. Isso deve se à perda das moléculas de água coordenadas ao centro metálico de Co(II) nos complexos desidratados, e a nova geometria tetraédrica que possivelmente os complexos assumem. Para os complexos reidratados **1A'**, **2B'** e **3B'** os valores calculados para as distâncias interplanares são similares aos seus respectivos produtos originais, uma vez que as moléculas de água coordenam-se novamente ao centro metálico de Co(II), e assim a sua geometria volta a ser octaédrica. Usando o programa TOPAS<sup>33</sup>, a sobreposição dos difratogramas de raios- X em pó do complexo reidratado **3B'** com o difratograma da estrutura de monocristal do seu hidratado **3B**, comprava que se trata do mesmo produto **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Os demais difratogramas de refinamento estão no anexo D, página 57.



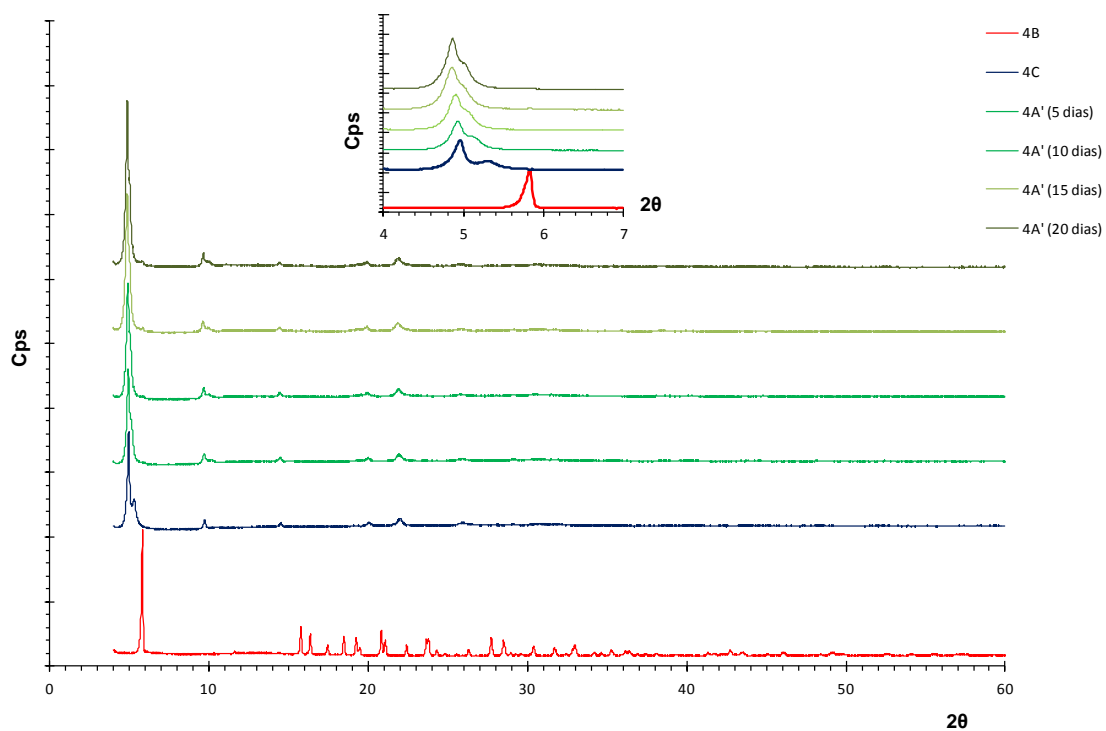
**Figura 17.** Difratograma de raios- X em pó do composto **1A** (vermelho), **1C** (azul) e **1A'**(verde).



**Figura 18** Difratoograma de raios-X em pó do complexo original **2B** (vermelho), **2C** desidratado (azul) e **2B'** reidratado (verde).



**Figura 19.** Difratoograma de raios-X em pó do complexo original **3B** (vermelho), **3C** (azul 2h, 3h e 4h) e **3B'** (verde).



**Figura 20.** Difratograma de raios-X em pó do complexo **4B** (vermelho), **4C**(azul) e **4A'** (5 dias verde, 10 dias vermelho, 15 dias azul e 20 dias verde) respectivamente.

**Tabela 8** Distâncias ( $d_{hkl}$ ) referentes aos picos [100] obtidos via difração de raio X dos pós dos complexos nos seus três estados cristalinos distintos.

|            | <b>2θ</b> | <b>d<sub>100</sub> (Å)</b> |            | <b>2θ</b> | <b>d<sub>100</sub> (Å)</b> |
|------------|-----------|----------------------------|------------|-----------|----------------------------|
| <b>1A</b>  | 5,98°     | 14,765                     | <b>3B</b>  | 5,82°     | 15,185                     |
| <b>1C</b>  | 5,91°     | 14,926                     | <b>3C</b>  | 4,75°     | 18,603                     |
| <b>1A'</b> | 5,93°     | 14,883                     | <b>3B'</b> | 5,80°     | 15,216                     |
| <b>2B</b>  | 4,43°     | 19,918                     | <b>4B</b>  | 5,72°     | 15,450                     |
| <b>2C</b>  | 4,36°     | 20,212                     | <b>4C</b>  | 4,94°     | 17,810                     |
| <b>2B'</b> | 4,53°     | 19,473                     | <b>4A'</b> | 4,86°     | 18,146                     |



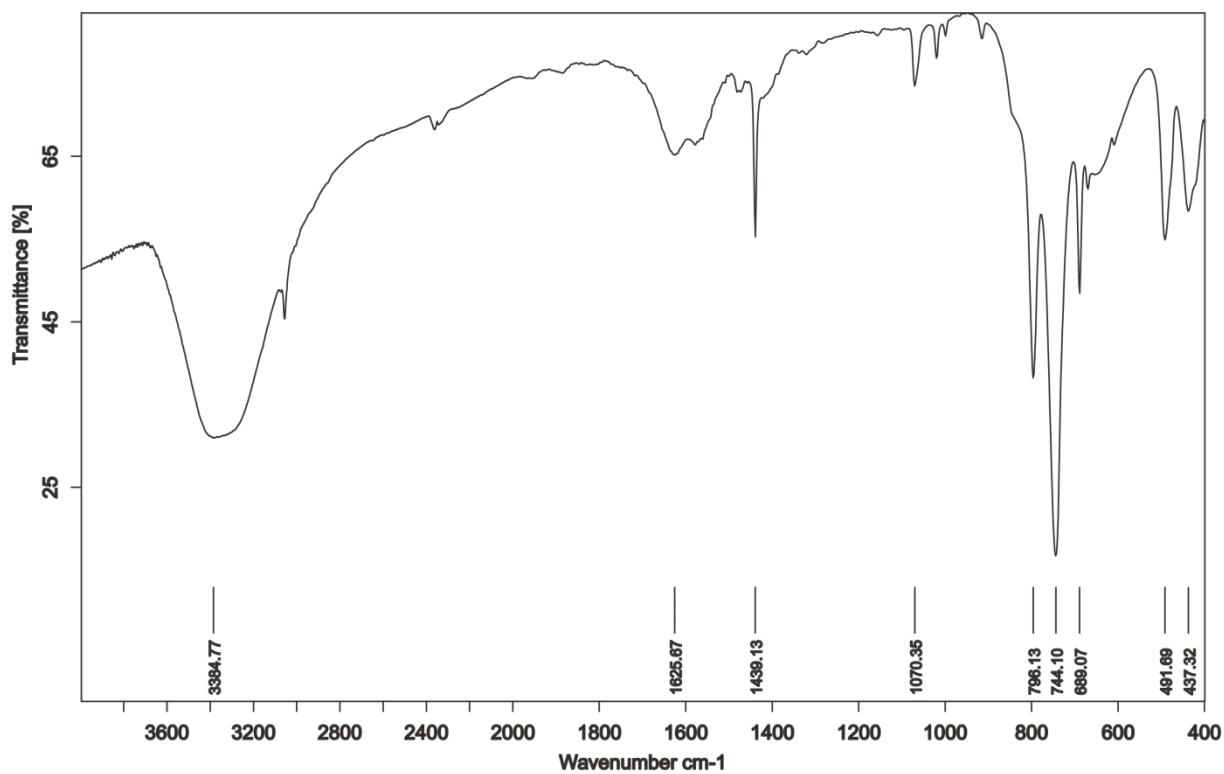
## 5 CONCLUSÕES

### 5.1. Conclusões

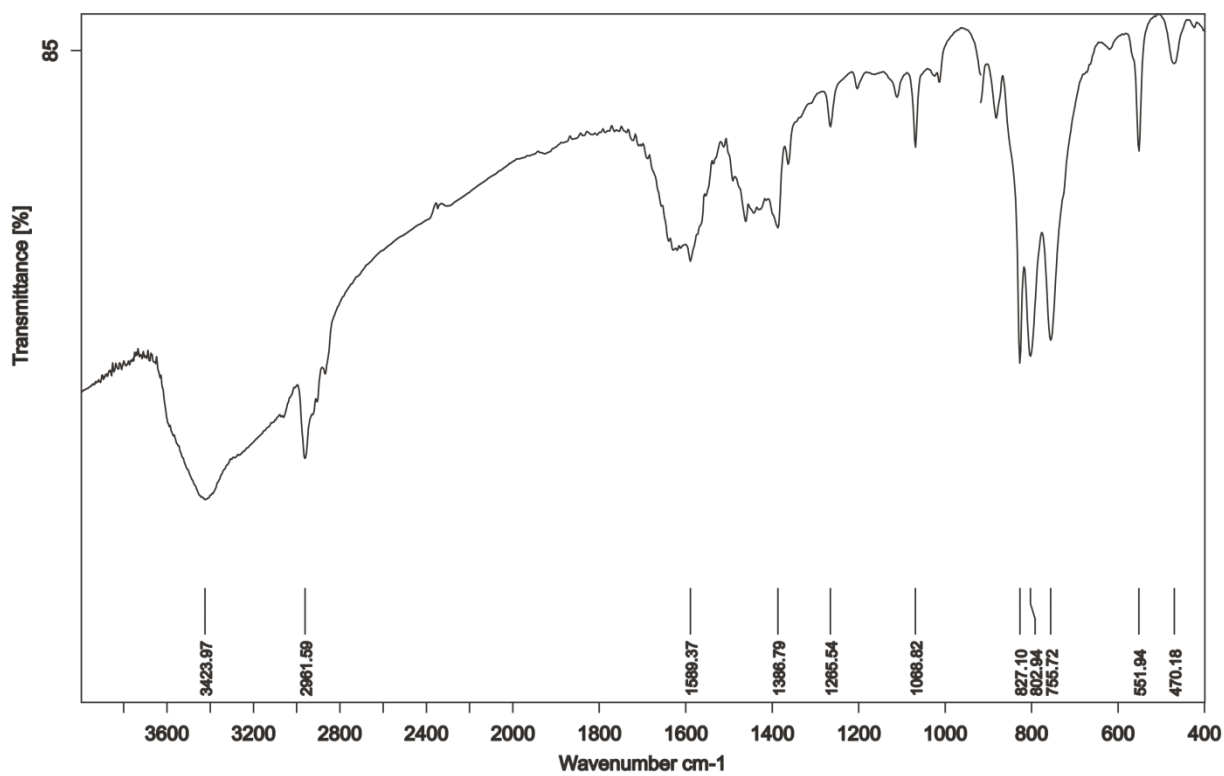
Dos novos complexos de coordenação de *para*-substituído fenilseleninatos de cobalto(II) sintetizado, dois são polímeros de coordenação: phyllo–poli–[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1A** e phyllo–poli–[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2B** e dois são polímeros supramoleculares: [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3B** e [Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4B**. A reversibilidade na hidratação dos complexos de Co(II) em **1A**, **2B**, **3B** e **4B** foram evidenciadas através das difrações de raios-X em pó e análise termogravimétrica. Com as análises de raios-X em pó os difratogramas de **1A**, **2B** e **3B** apresentam deslocamento significativamente visível, mostrando o grande rearranjo estrutural acontecendo nos cristais nos três processos: sintetizados, desidratados e reidratados. Exceto para **4B**, que a reversibilidade ocorre, mas em menor proporção em relação ao complexo original.

As análises através de difração de raios-X de monocristal permitiu a elucidação de duas novas estruturas ([Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X)<sub>2</sub>] X = Me (**3B**), Cl (**4B**). A verificação dos modos de coordenação que ocorrem entre o centro metálico de Co(II) e os ligantes fenilseleninato, formando redes bidimensionais através de ligações de hidrogênio foram evidenciadas, a geometria octaédrica que o metal assume, coordenado a quatro átomos de oxigênio provenientes das moléculas de água e outros dois átomos de oxigênio provenientes dos ligantes fenilseleninatos destintos. Além do método de difração de raios-X em monocristal e pó, as técnicas de ponto de fusão, espectroscopia de infravermelho, termogravimétrica e análise elementar de C e H foram muito importantes e demonstrou eficiência para complementar a caracterização dos complexos sintetizados.

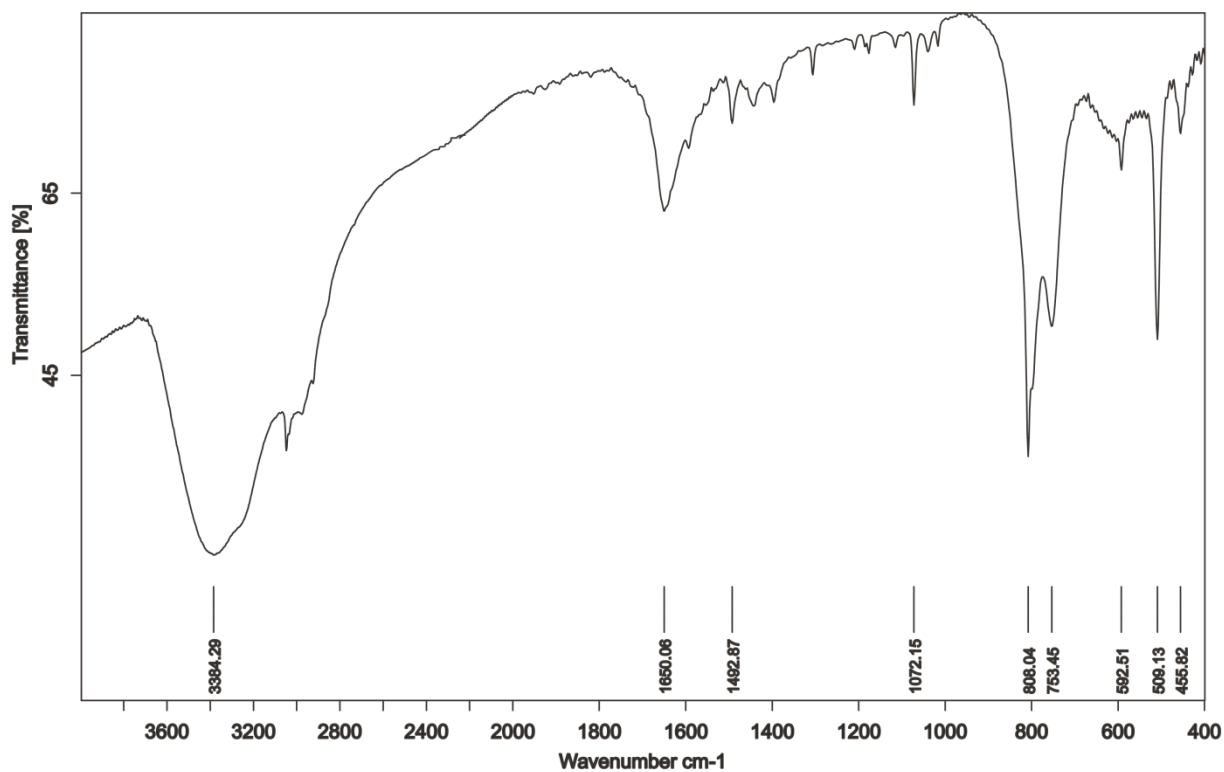
## Anexo A



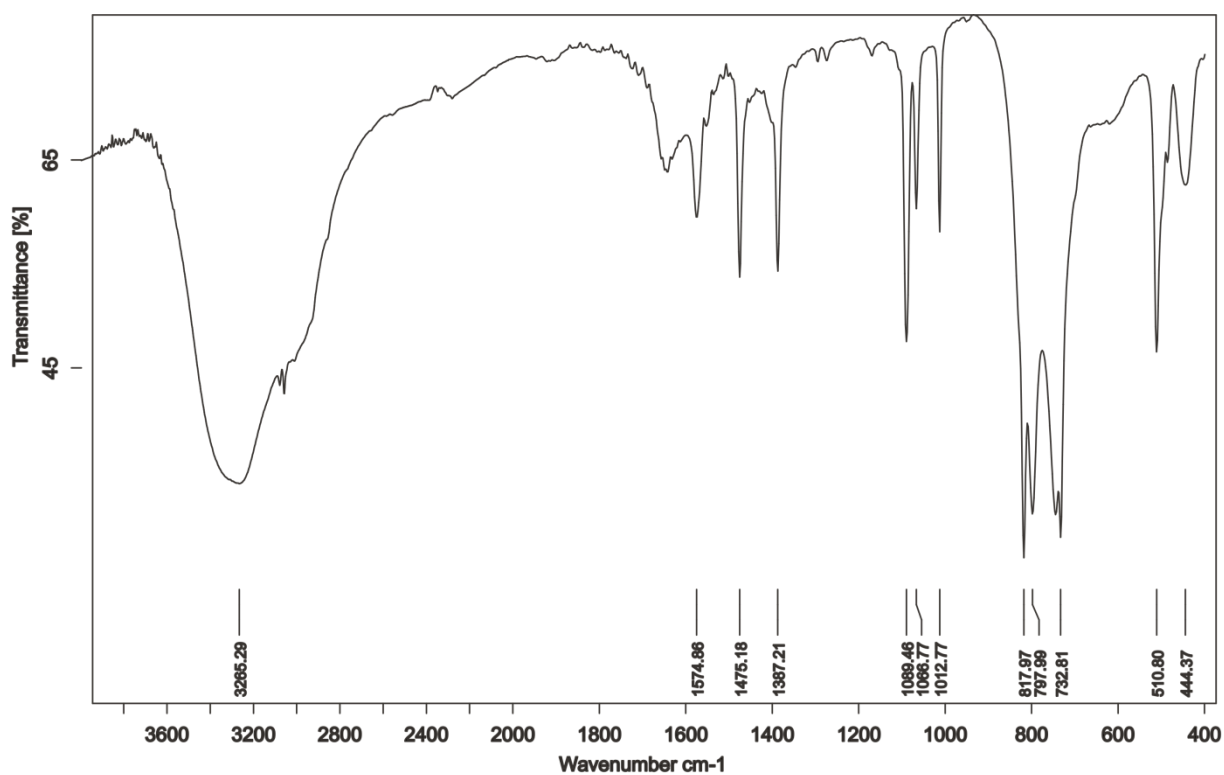
A1. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Co(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1A**.



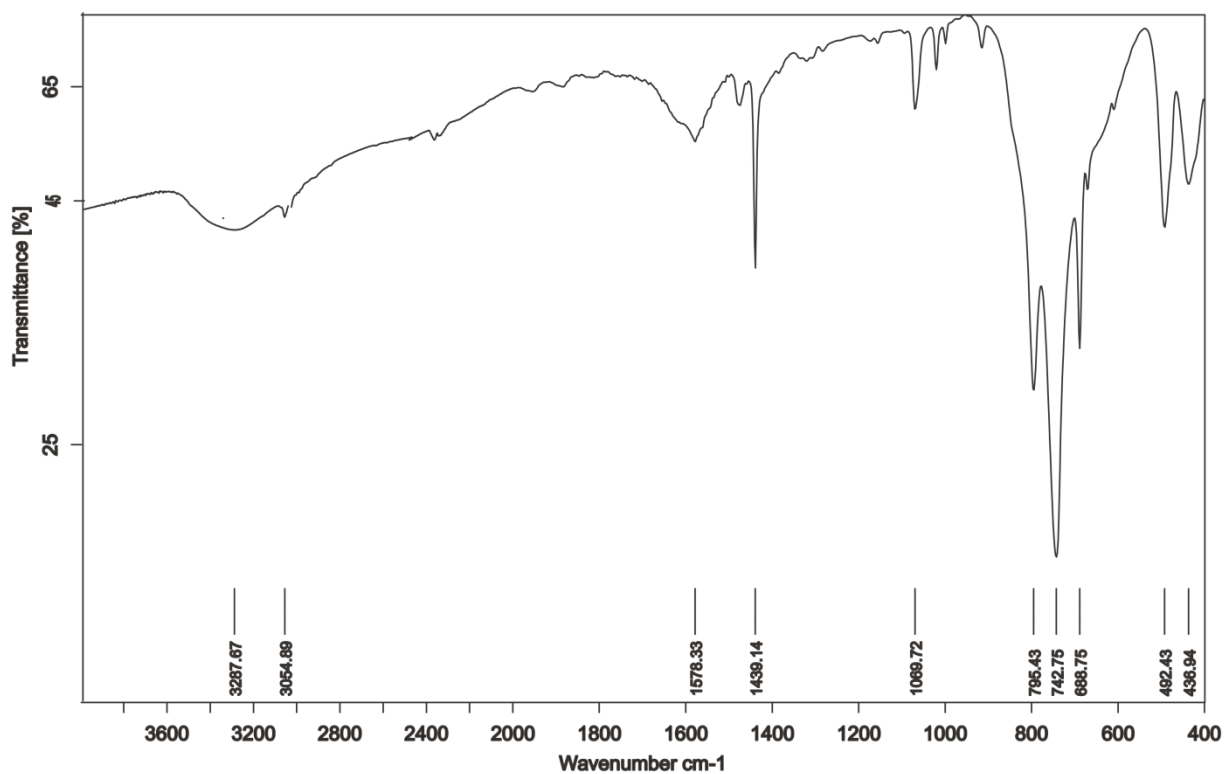
A2. Espectro de infravermelho do [Co(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2B**.



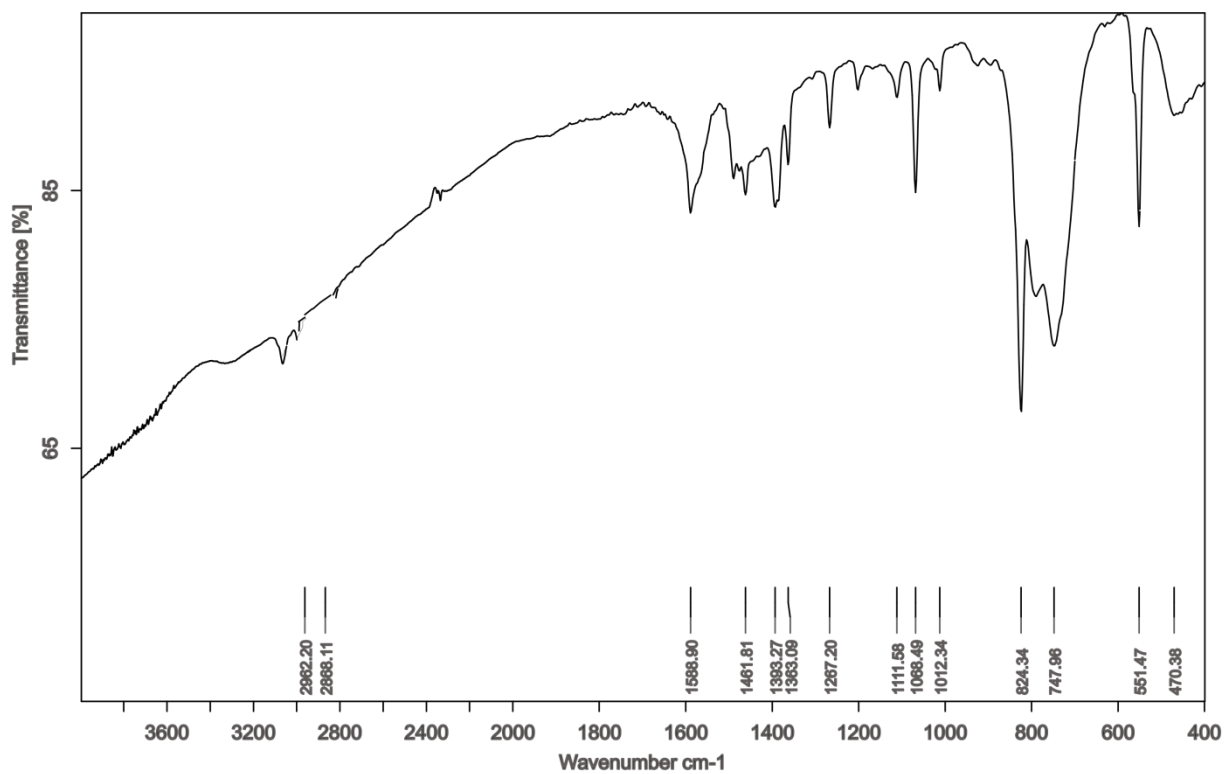
A3. Espectro de infravermelho do  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Me})_2]$  **3B**.



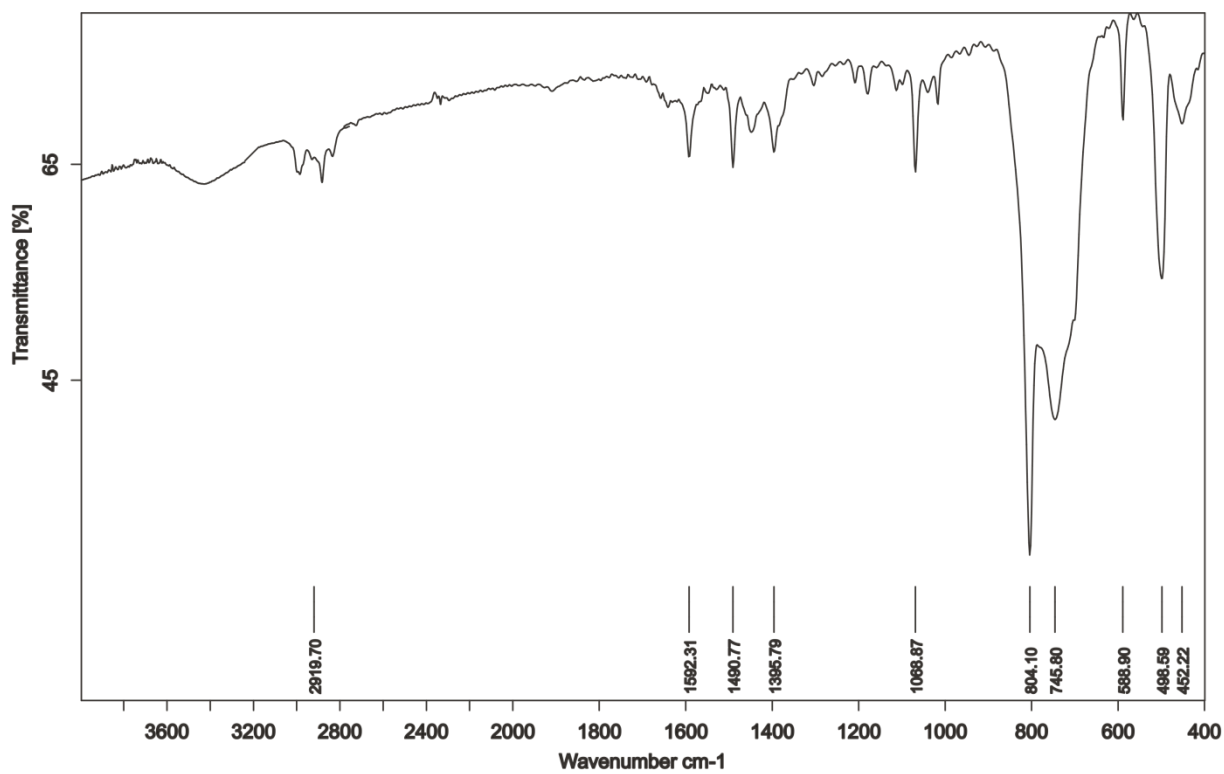
A4. Espectro de infravermelho do  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4B**.



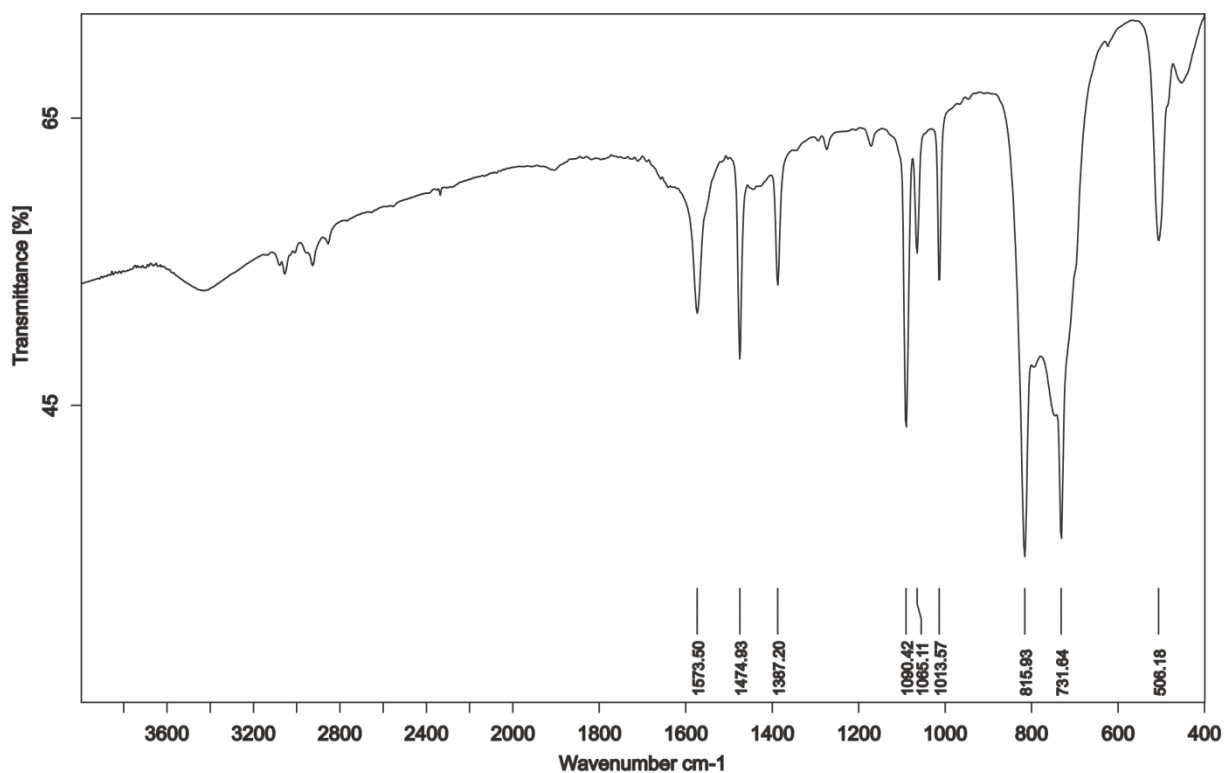
A5. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] **1C**.



A6. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] **2C**.

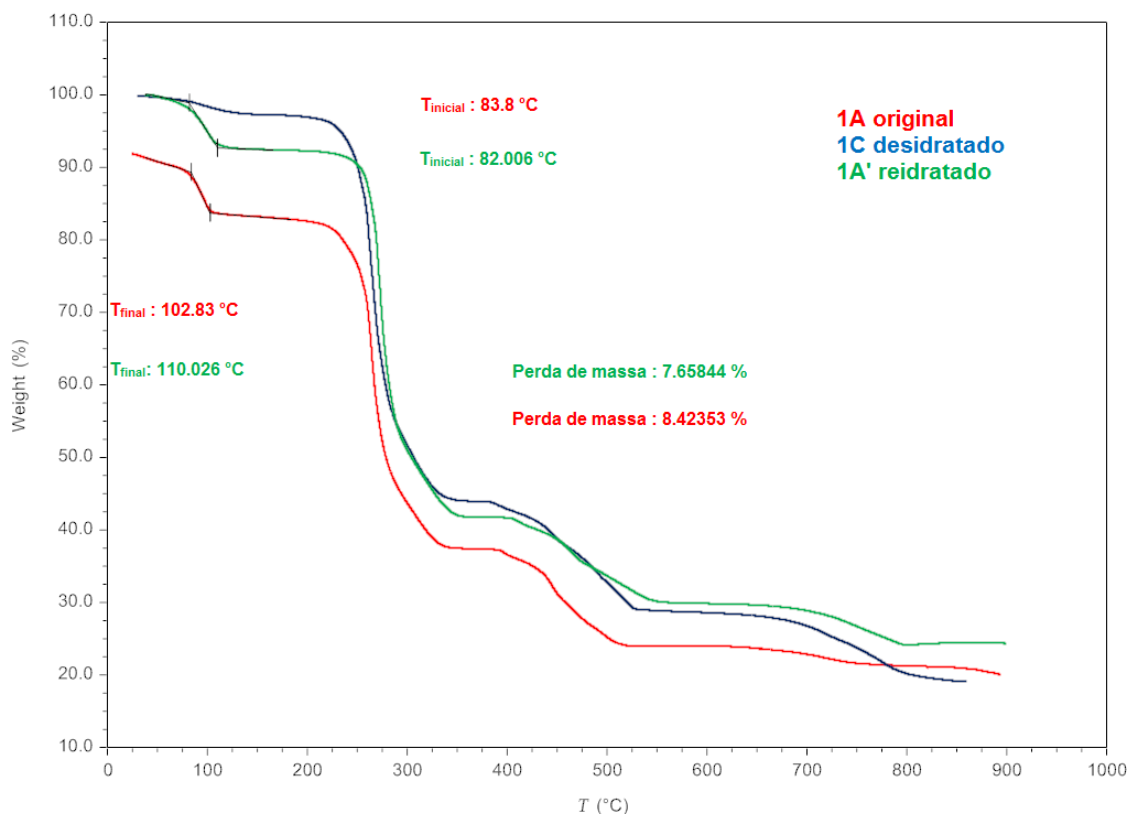


A7. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>] **3C**.

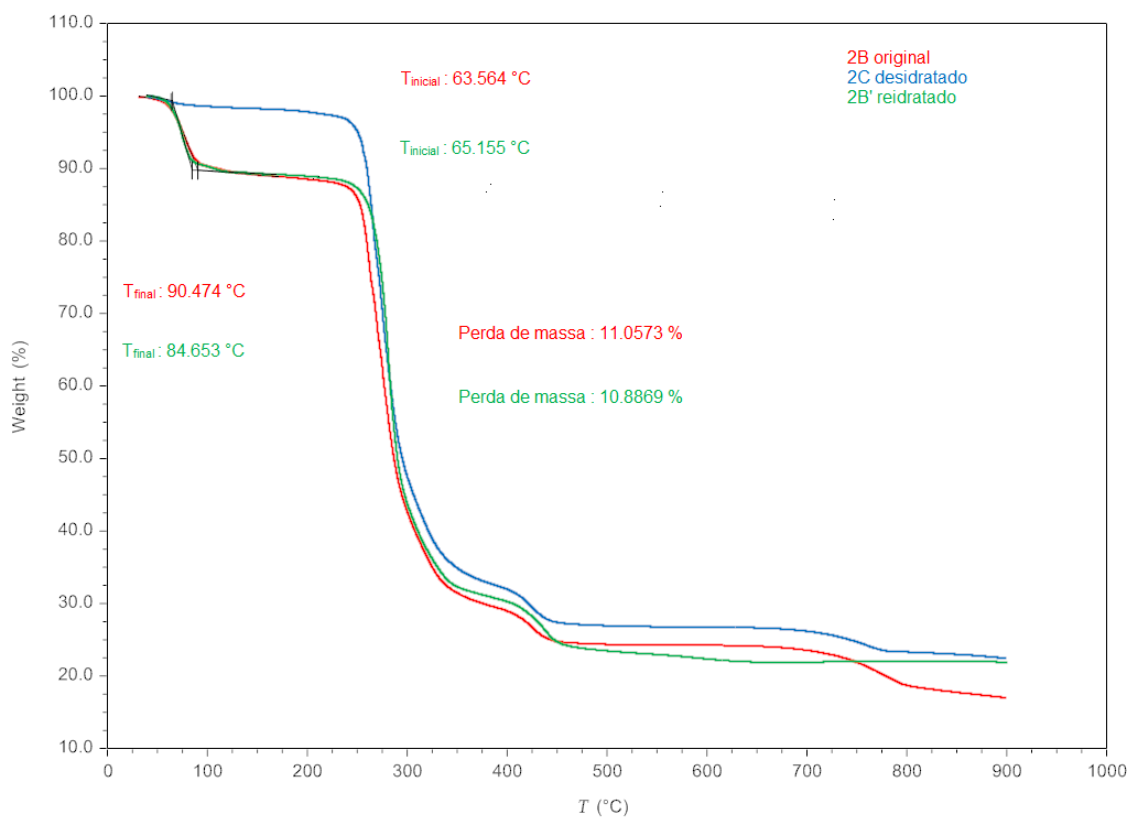


A8. Espectro de infravermelho do *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] **4C**.

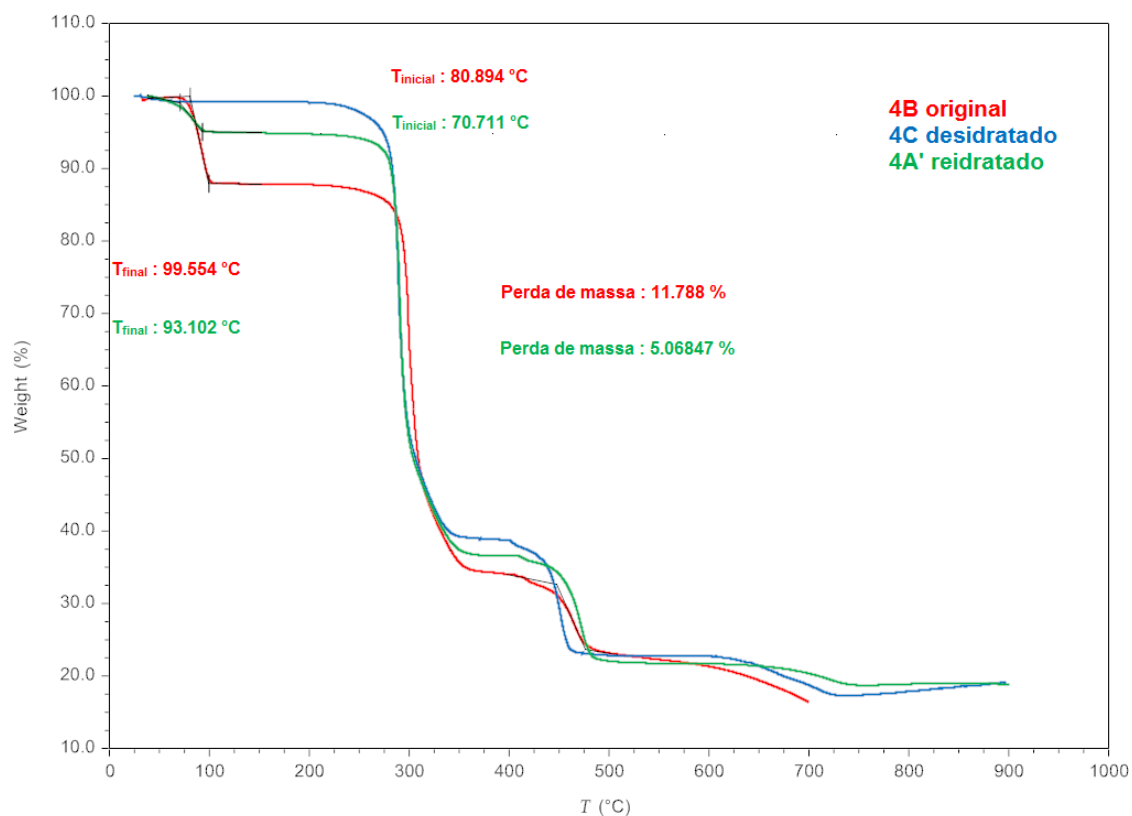
## Anexo B



**B1.** Curvas termogravimétricas do *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]1A (vermelho) e *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>]1C (azul), *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>2</sub>] 1A' (verde).



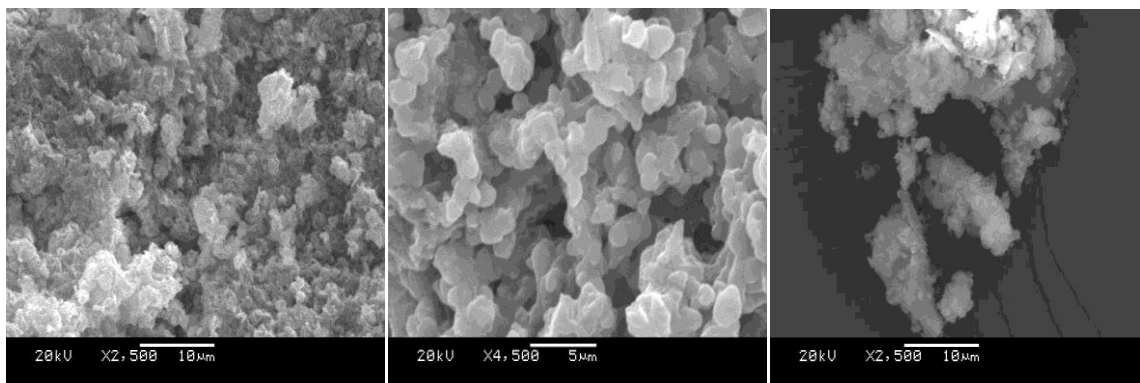
**B2.** Curvas termogravimétricas do *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]2B (vermelho) e *phyllo*-poli-[Co(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]2C (azul) e *phyllo*-poli-[Co(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub><sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>]2B' (verde).



**B3.**

Curvas termogravimétricas do  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4B** (vermelho) *ephyllo*-poli- $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4C** (azul) e  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  **4B'** (verde).

### Anexo C

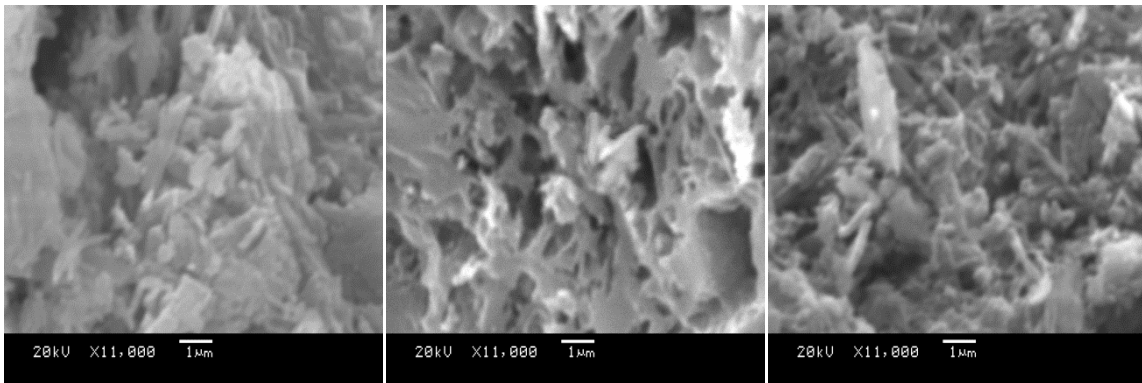


**1A**

**1C**

**1A'**

**1C.** Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varedura dos complexos **1A**, **1C**, **1A'**

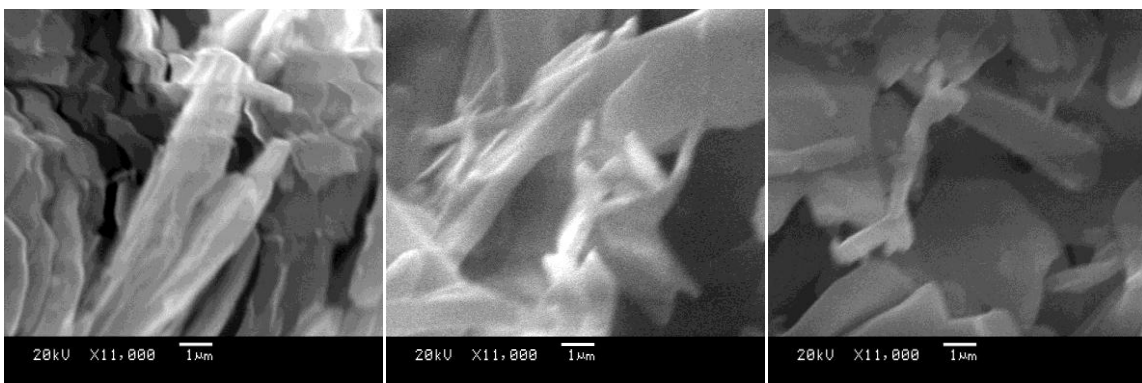


**2B**

**2C**

**2B'**

**2C.** Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varedura dos complexos **2B, 2C, 2B'**

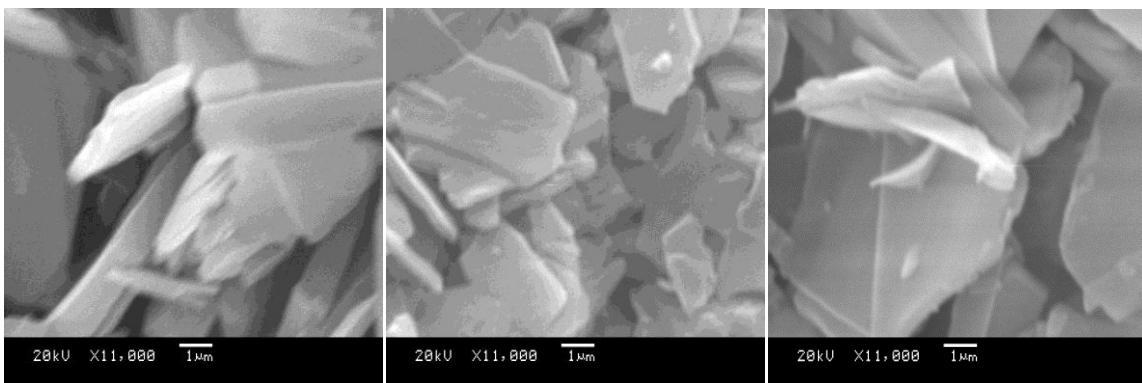


**3B**

**3C**

**3B'**

**3C.** Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varedura dos complexos **3B, 3C, 3B'**



**4B**

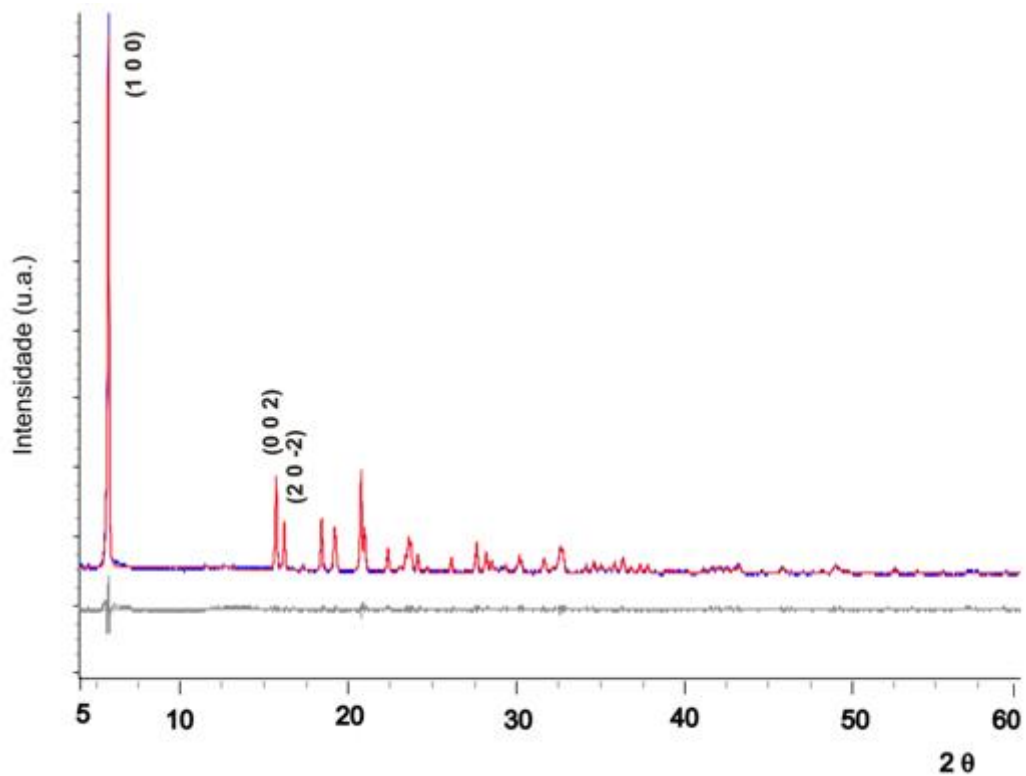
**4C**

**4B'**

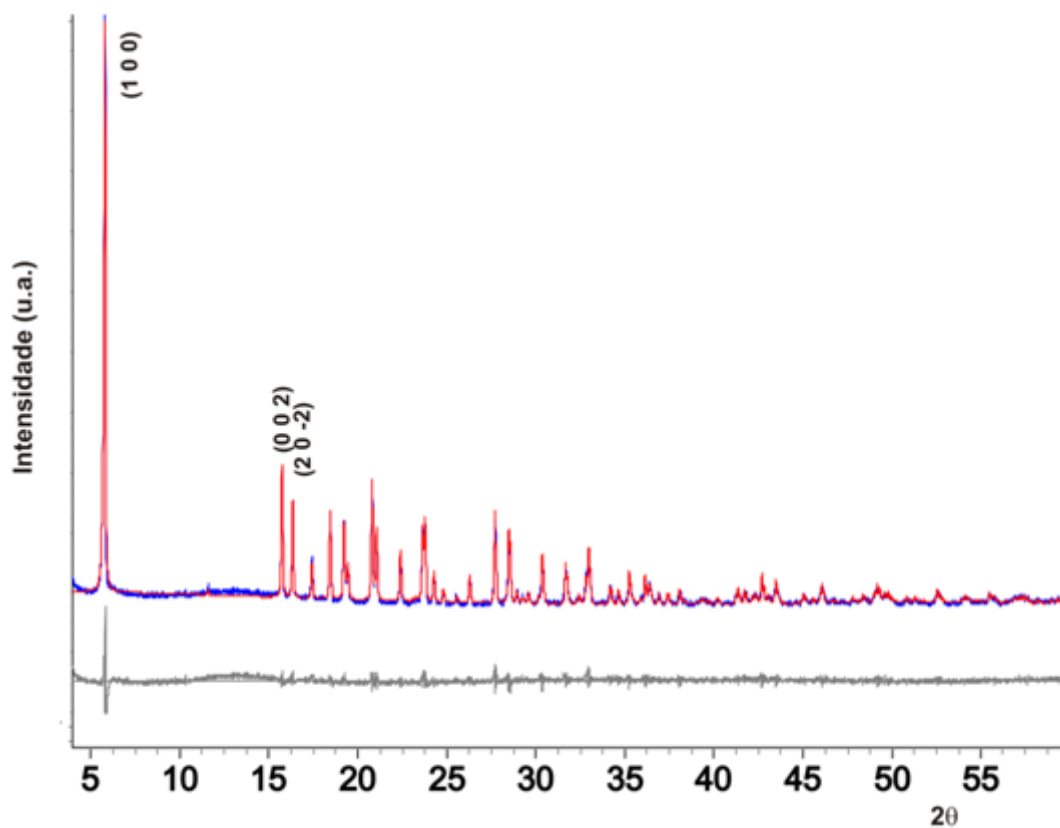
**4C.** Imagem obtida através de microscopia eletrônica de varedura dos complexos **4B, 4C, 4A'**



## Anexo D



1D. Refinamento Rietveld, sobreposição de difratogramas monocristal (3B) vermelho e pó (3B) em azul.



2D. Refinamento Rietveld, sobreposição de difratogramas monocristal (4B) vermelho e pó (4B) em azul.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Natarajam; P. Mahata. *Institute of Science*, **2008**, 88, 179-196.
2. S. Keskin. *Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 1799–1812.
3. H. Zhongqiao; C. Yifei; J. Jianwen. *Lagmuir*. **2013**, 29, 1650–1656.
4. S. Patai. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. 1, An Interscience Publication*, Jerusalem, **1986**.
5. T. W. Hambley; R. K. Hocking. *Dalton Trans.* **2005**, 5, 969-978.
6. R.R. Leal. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), **2010**.
7. A. Machado. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), **2006**.
8. J. R. Vicenti. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), **2007**.
9. Belmonte G., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), **2012**
10. L. Brammer. *Dalton Trans.* **2003**, 3145-3157.
11. A. Morás. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), **2011**.
12. D. Shriver; P. Atkins. *Química Inorgânica*, tradução: Roberto de Barros Faria. 4 ed. Porto Alegre **2008**.
13. G. A. Jeffery. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, University of Pittsburgh, Oxford University Press; New York **1915**.
14. Voight, D.; Gallais, F., *Inorg. Synth.* **4**(1953), 55–58.
15. Bruker (2009). APEX2 (Version 2009.11), SAINT (Version 2008/4) and SADABS (Version 2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. Brandenburg, K., DIAMOND, Release 3.1d, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006.
16. J. D. McCullough; T. W. Campbell. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1966–1968.
17. De Filippo, D.; Momicchioli, F.; Rastelli, A.; Preti, C.; Verani, G., *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 1065–1069

18. Nakatomoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V. 1 e V. 2, 5ª Ed, Oxford University Press, Oxford, 1984.
19. Preti, C.; Tosi, G. *Spectrochim. Acta*, **31A** (1975), 1139-1142.
20. Programa Cambridge Structural Database (C. S. D.) , versão 5.34, Novembro de **2012**.
21. I. J. Bruno; J. C. Cole; M. Kessler, Jie Luo, W. D. S. Motherwell, L. H. Purkis, B. R. Smith, R. Taylor, R. I. Cooper, S. E. Harris; A. G. Orpen. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **2004**, 44, 2133-2144.
22. H. A. Bent. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
23. L. P. Hammett. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96–103.
24. S. A. Barnett; A. J. Blake; N. R. Champness; C. Wilson. *Journal of Supramolecular Chemistry.* **2002**, 2, 17–20.
25. Adiwildjaja; E. Rossmannith. *Acta Cryst. B* **1978**, B34, 3079-3083.
26. D. A. Bert; H. A. Hosein; H. Jaggernaut; L. A. Hall. *Inorganic Chemistry.* **1999**, 38, 10.
27. A. J. Blake; M. T. Brett; N. R. Champness; A. N. Khlobystov; D. L. Long; C. Wilson; M. Schröder. *Chem. Commun.* **2001**, 2258–2259.
28. R. Murugavel, D. Krishnamurthy ; M. Sathiyendiran. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 34–39.
29. H. Aghabozorga; F. Mahfoozib; M. A. Sharifc; A. Shokrollahid; S. Derkid; M. Shamsipure; H. R. Khavasif. *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, 7, 3, 727-739.
30. J. Campo; L. R. Falvello; I. Mayoral; F. Palacio; T. Soler; T. Milagros. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2932-2933.
31. S. Sheshmania; H. Aghabozorg; F. M. Panahc; R. Alizadehb; G. Kickelbickd; B. Nakhjavanb; A. Moghimie; F. Ramezanipourb and H. R. Aghabozorgf; I. Pairing. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 469-474.
32. M. A. Palacios; A. R. Dieguez; A. Sironi; J. M. Herrera; A. J. Mota; Can J.; E. Colacio. *Dalton Trans.* **2009**, 8538–8547.
33. Bruker AXS (2008): TOPASV4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manuel, Bruker AXS, Karkruhe, Germany.