

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
NOVOS COMPOSTOS  
ORGANOCALCOGENOXANOS CONTENDO ÍTRIO(III)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Jéssica Fonseca Rodrigues**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2017**

# **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGENOXANOS CONTENDO ÍTRIO(III)**

**Jéssica Fonseca Rodrigues**

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

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2017**

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

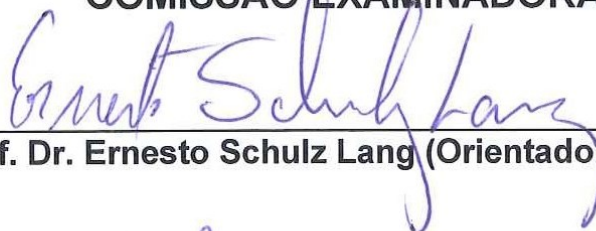
A comissão organizadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação  
de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE  
NOVOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGENOXANOS  
CONTENDO ÍTRIO(III)**

elaborada por  
**Jéssica Fonseca Rodrigues**

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

**COMISSÃO EXAMINADORA:**



**Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang (Orientador) – UFSM**



**Prof. Dr. Rafael Stieler – UFRGS**



**Prof. Dr. Ricardo Frederico Schumacher – UFSM**

Santa Maria, 26 de julho de 2017.

Dedico este trabalho aos meus pais, Jeferson e Viviane, e à minha irmã  
Vitória, fonte de inspiração e amor incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pelo cuidado durante esta jornada e por ter concedido a mim pessoas de indubitável importância para a conclusão deste trabalho: minha família, amigos e a família LMI!

Agradeço aos meus pais e à minha irmã pelo incansável apoio que recebi durante toda a minha vida. Certamente este trabalho é fruto de toda educação e ensino herdados de vocês.

Agradeço ao Prof. Ernesto Schulz Lang pelo acolhimento no laboratório, pela exímia orientação e amizade. Muito obrigada pelos conhecimentos transmitidos e pela confiança!

Aos Professores Rafael Stieler e Ricardo Schumacher por aceitarem o convite de participar e acrescentar conhecimento a este trabalho.

Aos Professores Bárbara Tirloni, Sailer dos Santos e Roberta Cargnelutti. Muito obrigada pela ajuda e conselhos concedidos.

Aos pós-graduandos Ana Júlia, Camila, Bruno, Cássia, Fabrício, Felipe e Thomaz. Obrigada pelo apoio e amizade de todos, certamente a nossa convivência diária tornou, para mim, este período mais agradável e menos cansativo. Que sigamos neste caminho e que venham muitas comemorações para nós!

Aos iniciantes científicos Artur, Brenda, Giovanny, Natália, Rafael, Rodrigo e, principalmente, à minha IC Diana! Obrigada pela amizade e contribuição de vocês ao laboratório, que é de extrema importância. Espero que todos continuem neste caminho e que tenham sucesso em tudo o que fizerem!

Às todas as amigadas feitas por meio do laboratório, principalmente a Dani e Mel (minha eterna PG!). Mesmo não estando diariamente comigo no laboratório, vocês possuem grande importância na conclusão deste trabalho!

Aos demais amigos e familiares, muito obrigada por todo o apoio e carinho que recebi e recebo de vocês.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPERGS.

## RESUMO

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

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE NOVOS COMPOSTOS ORGANOCALCOGENOXANOS CONTENDO ÍTRIO(III)

Autora: Jéssica Fonseca Rodrigues  
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Santa Maria, 26 de julho de 2017.

O presente trabalho descreve a síntese e caracterização estrutural de novos compostos poliméricos e clusters derivados de organocalcogenoxanos contendo o íon ítrio(III). Os compostos sintetizados estão na forma do polímero de coordenação unidimensional  $[Y(C_6H_5SeO_2)_2(NO_3)(CH_3OH)]_n$  (**1**), o qual cresce ao longo do eixo cristalográfico *a*, e clusters polinucleares macromoleculares  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}\{Y(NO_3)(H_2O)\}_2^{16+}]$  (**2**),  $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2\}_2^{12+}]$  (**3**) e  $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3\}_2^{10+}]$  (**4**). O estudo de compostos contendo organocalcogenoxanos (R-E-O, onde R = arila, E = Se, Te) é escasso e sabe-se que o uso dos mesmos compõe uma classe de grande variedade estrutural e morfologias interessantes. Sendo assim, sabendo-se que o íon ítrio(III) é uma das espécies de maior caráter duro de acordo com a Teoria de Pearson, utilizou-se esta propriedade para sintetizar compostos onde o ítrio(III) se coordena ao oxigênio, centro duro de ligantes derivados de organocalcogenoxanos. A partir da reação do ácido fenilselenínico com o sal de ítrio(III), obteve-se o complexo polimérico (**1**), no qual se pode observar a versatilidade deste ligante quanto aos seus modos de coordenação. Na síntese dos compostos (**2**, **3** e **4**), utilizou-se triodeto de feniltelúrio, o qual não contém originalmente oxigênio em sua composição, mas sofre uma reação de hidrólise *in situ*, formando o ácido feniltelurínico. Devido ao maior caráter metálico e maior raio atômico do telúrio, formam-se meia esferas interligadas por anéis de iodo em **2** ou fenilseleninatos em **3** e **4**. O ítrio(III) possui papel fundamental na formação dos clusters pois atua como *template*, o que pode ser confirmado devido à tentativa de realizar a mesma reação sem a presença deste íon, não sendo possível obter os mesmos compostos. Os compostos obtidos foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e espectrometria de massas.

Palavras-chave: organocalcogenoxanos; ítrio(III); polímero de coordenação; cluster macromolecular.

## ABSTRACT

Master Dissertation  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NEW ORGANOCHALCOGENOXANES COMPOUNDS CONTAINING YTTRIUM(III)

Author: Jéssica Fonseca Rodrigues  
Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Place and date: Santa Maria, July 26<sup>th</sup>, 2017.

This work describes the synthesis and structural characterization of new organochalcogenoxanes polymer and clusters compounds containing yttrium(III) ion. The synthesized compounds have structure of unidimensional coordination polymer  $[Y(C_6H_5SeO_2)_2(NO_3)(CH_3OH)]_n$  (**1**) which grows along crystallographic axis *a* and macromolecular clusters  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}\{Y(NO_3)(H_2O)\}_2^{16+}]$  (**2**),  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2]_2^{12+}$  (**3**) and  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3]_2^{10+}$  (**4**). There is a lack of study of compounds containing organochalcogenoxanes (R-E-O, where R = aryl, E = Se, Te) and it is known that they compose a great variety of compounds of interesting morphologies. So, knowing that yttrium(III) ion is one of the hardest species according to Pearson's Theory, this property was utilized to synthesize compounds where this ion coordinates to oxygen, the hard atom of organochalcogenoxanes ligands. From the reaction of phenylseleninic acid with yttrium(III) salt, a coordination polymer was synthesized (**1**) and the versatility of coordination modes of this ligand can be observed. In the synthesis of compounds **2**, **3** and **4**, phenyltellurium(IV) triiodide was utilized, which doesn't contain any oxygen originally, but suffer an *in situ* hydrolysis reaction producing phenyltellurinic acid. Due to the hypervalent character of the tellurium atom, half-spheres were formed interconnected by iodine rings in (**2**) or phenylseleninate bridges in (**3**) and (**4**). Yttrium(III) plays an important role in the formation of this clusters because it acts as a template, confirmed due the attempt to perform the same reaction without the presence of this ion, and the impossibility to get the same compounds. The compounds were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, elemental analysis and mass spectrometry.

Keywords: organochalcogenoxanes; yttrium(III); coordination polymer; macromolecular cluster.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1 – Introdução .....</b>	<b>11</b>
<b>Capítulo 2 – Objetivos.....</b>	<b>13</b>
2.1. Objetivos gerais.....	13
2.2. Objetivos específicos .....	13
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>14</b>
3.1. Organocalcogenoxanos.....	14
3.2. Estruturas derivadas de ácidos arilselenínicos.....	17
3.2.1. Emprego de ácidos arilselenínicos em estruturas poliméricas e supramoleculares e seus respectivos modos de caracterização .....	19
3.3. Organoteluroxanos .....	26
3.3.1. Hidrólise parcial de haletos de ariltelúrio(IV).....	27
3.3.2. Clusters contendo ligações –Te–O–Te–.....	29
3.3.3. Clusters contendo ligações –Te–O–Se–.....	36
3.4. Propriedades do íon ítrio(III).....	38
<b>Capítulo 4 – Parte Experimental.....</b>	<b>40</b>
4.1. Materiais e métodos .....	40
4.1.1. Solventes e reagentes .....	40
4.1.2. Métodos de caracterização dos produtos .....	40
4.1.2.1 Análise elementar.....	40
4.1.2.2 Difração de raios X em monocristal.....	41
4.1.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	41
4.1.2.4. Espectrometria de massa.....	41
4.1.2.5. Medida do ponto de fusão.....	42
4.2. Procedimentos experimentais .....	42
4.2.1. Síntese dos materiais de partida .....	42
4.2.1.1 Disseleneto de difenila – (PhSe) <sub>2</sub> .....	42
4.2.1.2. Ditelureto de difenila – (PhTe) <sub>2</sub> .....	43
4.2.1.3. Ácido fenilselenínico – PhSe(O) <sub>2</sub> H.....	44
4.2.1.4 Triiodeto de feniltelúrio(IV) – PhTel <sub>3</sub> .....	45
4.2.2. Síntese dos compostos.....	45
4.2.2.1. Composto 1 – [Y(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> )(CH <sub>3</sub> OH)] <sub>n</sub> .....	45
4.2.2.2. Composto 2 – [(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>18</sub> O <sub>24</sub> {Y(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)} <sub>2</sub> <sup>16+</sup> ] .....	46
4.2.2.3. Composto 3 – [ {(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>18</sub> O <sub>24</sub> Y(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> <sup>12+</sup> ] .....	47
4.2.2.4. Composto 4 – [ {(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Te) <sub>18</sub> O <sub>24</sub> Y(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> <sup>10+</sup> ] .....	48



<b>Capítulo 5 – Resultados e Discussão .....</b>	<b>51</b>
5.1. Apresentação .....	51
5.2. Discussão do composto <b>1</b> – $[Y(C_6H_5SeO_2)_2(NO_3)(CH_3OH)]_n$ .....	53
5.3. Discussão dos compostos <b>2, 3 e 4</b> .....	60
5.3.1. Composto <b>2</b> – $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}\{Y(NO_3)(H_2O)\}_2]^{16+}$ .....	66
5.3.2. Composto <b>3</b> – $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2\}_2]^{12+}$ .....	69
5.3.3. Composto <b>4</b> – $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3\}_2]^{10+}$ .....	74
<b>Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas .....</b>	<b>78</b>
6.1. Conclusões.....	78
6.2. Perspectivas.....	79

## Capítulo 1 – Introdução

A química dos calcogênios, grupo 16 da tabela periódica, antigamente estava centrada em seus elementos mais leves, principalmente os derivados de enxofre. Pouco se falava a respeito dos elementos selênio e telúrio, pois suas relativas baixas abundâncias e poucos métodos de síntese de compostos estáveis atrasou o desenvolvimento de sua química. Contudo, graças aos avanços em técnicas de síntese e caracterização estrutural, os estudos relacionados a esses elementos têm crescido nas últimas décadas. Um grande fator que motivou este avanço foi a descoberta de suas aplicações, sendo muito importantes na área tecnológica e medicinal. Este fato proporcionou que a pesquisa sobre a síntese, caracterização e aplicação de compostos derivados destes elementos fosse aprofundada, acarretando em uma série de compostos de propriedades e estruturas interessantes, como polímeros e clusters supramoleculares.<sup>1</sup>

Os compostos derivados de selênio adquiriram sua posição como objeto de estudos e pesquisa ao longo do tempo, pois este elemento mostrou-se necessário para os seres humanos, já que seus derivados são utilizados de maneira bem diversificada, variando entre aplicações na bioquímica, síntese orgânica e química dos materiais, principalmente na fabricação de semicondutores, ligas metálicas, fabricação de vidros e materiais fotossensíveis.<sup>2</sup> Apesar do primeiro composto de organoselênio ser conhecido desde 1836, decorrente da síntese realizada por Löwig, o desenvolvimento e aprimoramento da química dos derivados orgânicos de selênio se deu apenas em 1976 por Sharpless e colaboradores, os quais desenvolveram a reação de eliminação *syn* do PhSeOH.<sup>3</sup> Isto acarretou em uma extensa pesquisa dos derivados de selênio, ainda que em menor quantidade quando comparados aos análogos de enxofre.

Em comparação aos estudos dos elementos mais leves, a pesquisa dos compostos derivados de telúrio é bem reduzida. Mesmo que o primeiro

---

<sup>1</sup> Devillanova, F.; Du Mont, W. *Handbook of Chalcogen Chemistry – New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014, 2, 1 – 588.

<sup>2</sup> Zhang, X.; Sun, J.; Ding, Y.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5840–5842.

<sup>3</sup> Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *Dalton Trans.* **1982**, 709-712.

composto de organotelúrio tenha sido sintetizado em 1840 por Wöhler,<sup>4</sup> o desenvolvimento desta química estagnou-se desde então. As razões para esta falta de interesse são diversas, como a instabilidade de alguns compostos de organotelúrio e, principalmente, devido à baixa disponibilidade comercial do telúrio. Com o avanço dos métodos e técnicas, tornou-se possível sintetizar os compostos organotelurados, ocasionando no desenvolvimento desta química.<sup>5</sup>

Novos resultados evidenciam que a reatividade dos compostos de telúrio frente aos compostos de selênio e enxofre possui divergências.<sup>6</sup> Outra questão que tem atraído à atenção é a riqueza estrutural que seus derivados proporcionam, a qual pode ser atribuída pela diversidade nos estados de oxidação que proporciona um maior caráter metálico, maior tamanho atômico quando comparado aos seus congêneres, e, conseqüentemente, realização de interações secundárias que promovem a estabilização dos seus compostos.<sup>7</sup> Apesar do recente desenvolvimento no campo dos derivados oxigenados de organoselênio e organotelúrio referente à sua reatividade e caracterização estrutural, ainda existem muitas vacâncias que necessitam ser preenchidas, motivo este que originou a realização deste trabalho.

---

<sup>4</sup> Wöhler, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1840**, 35, 111.

<sup>5</sup> Comasseto, J.V. *Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2027 – 2031.

<sup>6</sup> Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A. *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 172 – 182.

<sup>7</sup> Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1725 – 1739.

## Capítulo 2 – Objetivos

### 2.1. Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e posterior caracterização de novos compostos organocalcogenoxanos contendo o íon ítrio(III). Os compostos sintetizados serão avaliados, principalmente, pela técnica de difração de raios X em monocristal. Também será feita uma avaliação da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectrometria de massas e outras análises de rotina.

### 2.2. Objetivos específicos

O presente trabalho tem como objetivos específicos:

- Discutir os diferentes modos de coordenação que ligantes organocalcogenoxanos adquirem frente a centro metálico de elevada dureza;
- Examinar o uso destes na formação de estruturas macromoleculares, sendo utilizados tanto como ligante principal quanto ligantes auxiliares;
- Avaliar o papel que o íon ítrio(III) possui na formação dos compostos sintetizados.

## Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Nesta seção será feito um levantamento bibliográfico a respeito de compostos contendo unidades de organocalcogenoxanos em suas estruturas. Procurou-se relatar estruturas de grande porte, tais como clusters supramoleculares, macrociclos e polímeros, evidenciando a rica química estrutural que esta classe de compostos proporciona. Serão abordadas, por exemplo, estruturas resultantes da simples coordenação de ligantes organocalcogenoxados formando polímeros e estruturas obtidas pela hidrólise de haletos de ariltelúrio(IV) que resultam em estruturas macrocíclicas polinucleares. Também será justificada a escolha do íon ítrio(III) frente aos ligantes utilizados de acordo com a teoria de Pearson.

### 3.1. Organocalcogenoxanos

O comportamento dos elementos pertencentes ao grupo 16 da tabela periódica, os calcogênios, difere entre si. Oxigênio, enxofre e selênio possuem um caráter não metálico, já o telúrio possui caráter intermediário (metaloide) e o polônio é o único que detém caráter puramente metálico, apesar de não possuir isótopos estáveis.<sup>8</sup> A configuração eletrônica deste grupo,  $ns^2np^4$ , provê uma faixa de estados de oxidação que variam de +6 a -2.<sup>9</sup> Os elevados estados de oxidação são mais estáveis para selênio e telúrio devido à menor energia de ionização, o que pode ser comprovado pela estabilidade dos compostos  $SeCl_4$  e  $TeCl_4$ , enquanto que  $SCl_4$  é instável.<sup>10</sup> Esta ampla faixa de estados de oxidação permite que seus derivados se comportem tanto como ácido de Lewis como base de Lewis, propriedades muito investigadas na química de coordenação.

Os organocalcogenoxanos são compostos que possuem a ligação R–E–O (E = S, Se ou Te; R = arila, alquila). Dentre eles, os derivados de enxofre são

---

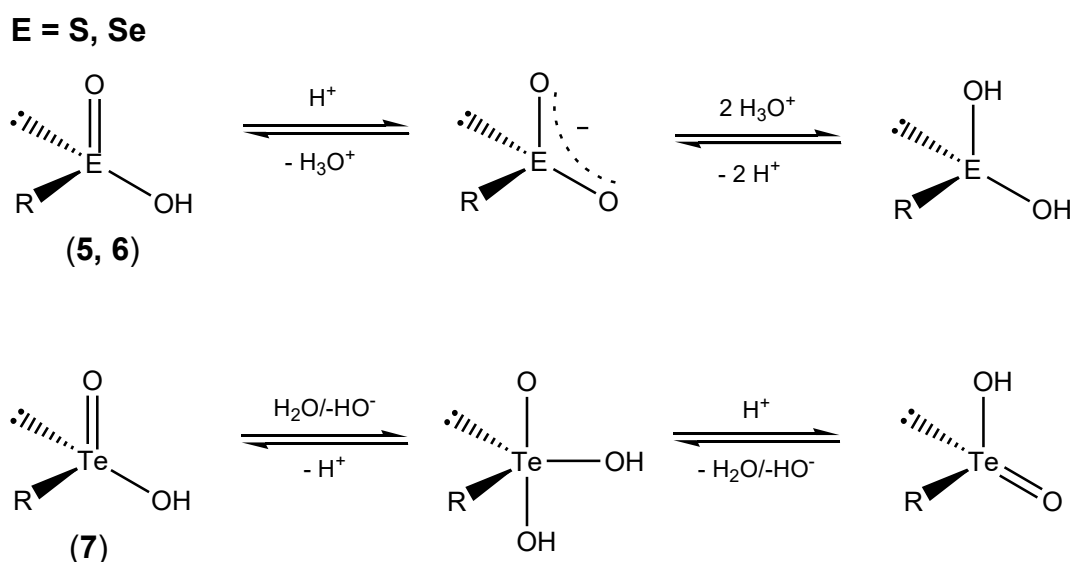
<sup>8</sup> Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D.A. *Inorganic Chemistry*; 5ª edição; Pearson Education, Inc: Estados Unidos, 2014, 672.

<sup>9</sup> Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; 5ª edição; Oxford University Press: Grã-Bretanha, 2010, 398.

<sup>10</sup> Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725–1739.

bem conhecidos e possuem inúmeras aplicações. Estas aplicações compreendem tanto o âmbito laboratorial, como solvente dimetilsulfóxido (DMSO) e reagentes mais sofisticados utilizados na síntese orgânica, e também o âmbito industrial.<sup>11</sup> Estes fatos comprovam a consolidação da química de organosulfoxanas e consequente saturação, pois segundo a pesquisa realizada no banco de dados Cambridge Structural Database (CSD) em 21 de abril de 2017, existem aproximadamente 21.679 compostos contendo ligações C-S-O. Realizando-se uma pesquisa análoga, constatou-se que existem 110 e 257 compostos para selênio e telúrio, respectivamente.

Dentre os compostos derivados de organocalcogenoxanos, os ácidos calcogênicos são bem conhecidos: possuem fórmula geral RE(O)OH (onde R= arila, E = S, Se, Te), são trivalentes, detêm estrutura piramidal e são opticamente ativos (quirais).<sup>12</sup> Apesar de possuírem a mesma classificação, estes compostos sofrem diferentes reações, conforme demonstrado no Esquema 1: a formação do ânion do ácido arilsulfínico (I) e arilselenínico (II) ocorre pela extrusão do próton, enquanto que para o ácido ariltelurínico (III), há um processo de racemização.<sup>13</sup>



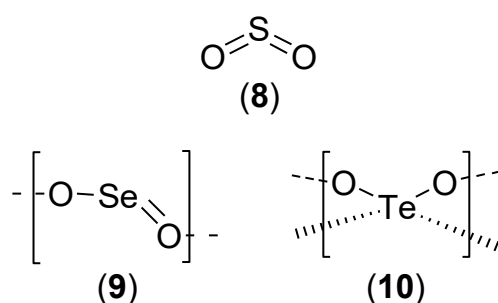
**Esquema 1.** Reação do correspondente ácido calcogênico em meio aquoso, diferenciando o comportamento do ácido telurínico (III) dos derivados dos seus congêneres.

<sup>11</sup> Woollins, J.; Laitinen, R. *Selenium and Tellurium Chemistry: from Small Molecules to Biomolecules and Materials*; Springer Science & Business Media: Alemanha, 2011, 151 – 177.

<sup>12</sup> Shimizu, T.; Watanabe, I.; Kamigata, N. *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 2460–2462.

<sup>13</sup> Nakashima, Y.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2575 – 2577.

Outro diferencial relacionado com estes compostos é a capacidade de se realizar interações secundárias, propriedade atribuída ao tamanho do raio atômico do calcogênio. Este caráter aumenta ao se descer no grupo, o que explica as diferenças que estruturas e propriedades dos compostos de telúrio apresentam frente aos análogos de enxofre e selênio. Isto pode ser facilmente observado pelo comportamento dos seus respectivos óxidos (Figura 1). Enquanto  $\text{SO}_2$  (IV) é gasoso à temperatura ambiente,  $\text{SeO}_2$  (V) possui cadeia polimérica unidimensional e  $\alpha\text{-TeO}_2$ <sup>14</sup> (VI) possui estrutura tridimensional, ambos sendo sólidos à temperatura ambiente.<sup>15</sup>



**Figura 1.** Estruturas das moléculas  $\text{SO}_2$  (IV),  $\text{SeO}_2$  (V) e  $\alpha\text{-TeO}_2$  (VI).

O átomo de telúrio, diferentemente de enxofre e selênio, possui maior caráter metálico e raio atômico, o que explica a possibilidade deste expandir sua camada de valência. Outro fator importante é a capacidade de realizar interações secundárias, uma vez que possui uma menor energia entre os orbitais  $\sigma(\text{Te-X})$  e  $\sigma^*(\text{Te-X})$  e interações mais fortes entre  $n^2(\text{D}) \rightarrow \sigma^*(\text{Te-X})$  gerados pela elevada polarizabilidade de calcogênios mais pesados.<sup>16</sup> As interações são consequência da interação  $n^2(\text{D}) \rightarrow \sigma^*(\text{Te-X})$ , na qual o par isolado do átomo doador (D) interage com o orbital antiligante  $\sigma^*$  do átomo de telúrio e mais eletronegativo (X). Isto leva a um arranjo 3c-4e, que possui variância na sua força, mas se assemelha a ligações simples.

<sup>14</sup> Thomas, P. A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, 21, 4611 – 4627.

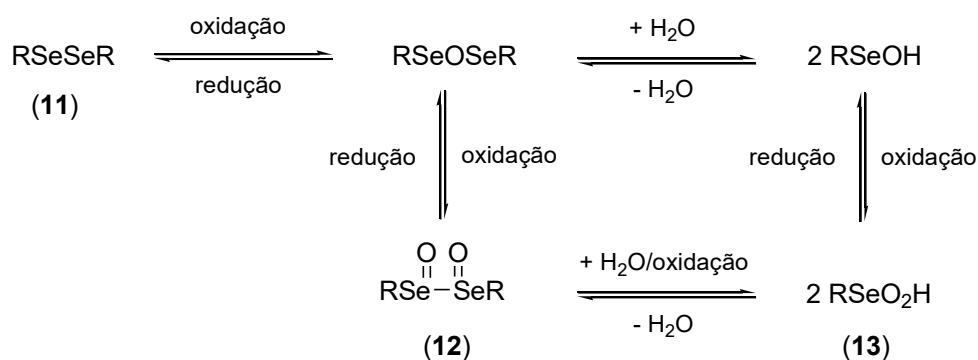
<sup>15</sup> Ho, P. C. *et al. Nat. Commun.* **2016**, 7, 11299.

<sup>16</sup> Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1725–1739.

### 3.2. Estruturas derivadas de ácidos arilselenínicos

De uma maneira geral, ácidos arilselenínicos apresentam fórmula  $RSeO_2H$  ( $R =$  arila). Sendo o grupo orgânico em questão uma fenila, tem-se o ácido fenilselenínico, também chamado como ácido benzenoselenínico. Além de ser utilizado como ligante na forma do seu ânion fenilseleninato, o ácido fenilselenínico é utilizado como pré-catalisador na desidratação de aldoximas.<sup>17</sup> Atualmente, existem poucos complexos contendo ligantes seleninatos ( $RSeO_2^-$ ) caracterizados pela técnica de difração de raio X em monocristal. Estes complexos são preparados a partir de reação entre sais metálicos e o organoseleninato correspondente, caracterizados principalmente por técnicas de espectroscopia na região do infravermelho.<sup>18</sup>

Os ácidos arilselenínicos são reagentes estáveis, inodoros e facilmente preparados pela oxidação de disselenetos de arila,  $RSeSeR$  (**VII**), onde  $R =$  arila, com oxidantes brandos como  $H_2O_2$ , hidroperóxido de *t*-butila ou ozônio, induzindo à formação do correspondente ácido arilselenínico (**IX**), conforme o Esquema 2.<sup>19</sup>



**Esquema 2.** Reação de síntese de ácidos arilselenínicos (**IX**) a partir do seu respectivo disseleneto de arila (**VII**). O ácido arilselenínico pode ser convertido ao correspondente anidrido (**VIII**) pelo aquecimento sob vácuo.

A Figura 2 mostra a projeção do ácido fenilselenínico, o qual possui ângulos de ligação O1-Se-C1 e O2-Se-C1 iguais a  $98,5(9)^\circ$  e  $99,0(9)^\circ$ , respectivamente. Já o ângulo O2-Se-O1 possui valor de  $103,5(7)^\circ$ , que pode ser explicado pela maior repulsão sofrida pelo átomo de selênio em relação aos

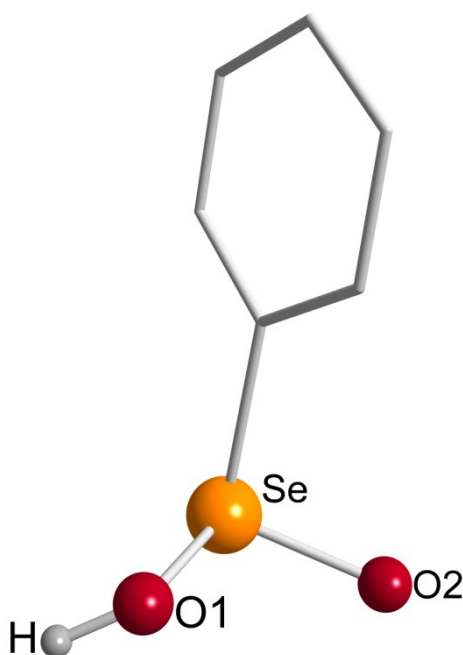
<sup>17</sup> Zhang, X.; Sun, J.; Ding, Y.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5840–5842.

<sup>18</sup> Wiley, J.; York, C. N. E. W. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1986, *1*, 680–839.

<sup>19</sup> Back, T. G. *Curr. Green Chem.* **2016**, *3*, 76–91.



átomos de oxigênio quando comparados ao átomo de carbono. Os comprimentos de ligação Se-O no ácido fenilselenínico são Se-O1 1,765(15) Å e Se-O2 1,707(15) Å. Esta diferença dos comprimentos de ligação é explicada pela ligação que o O1 realiza com o átomo de hidrogênio, o qual retira a densidade eletrônica do átomo de oxigênio por meio de uma ligação simples, afetando então a degenerescência das ligações Se-O1 e Se-O2 e sugerindo a existência de ligação simples (longa) e dupla (curta), respectivamente.<sup>20</sup>

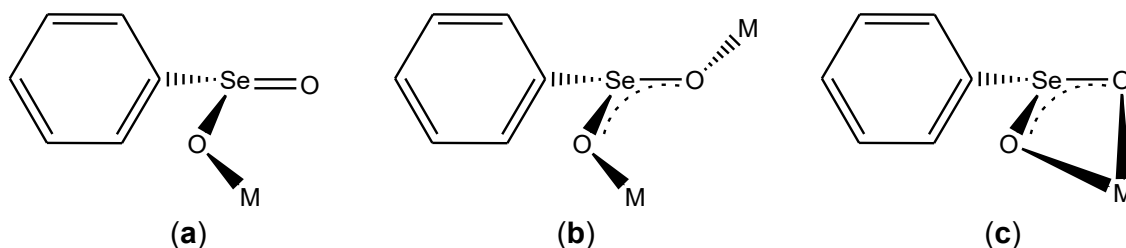


**Figura 2.** Projeção do ácido fenilselenínico, demonstrando comprimentos e ângulos de ligação. Os átomos de hidrogênio do grupamento fenila foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

O ânion fenilseleninato ( $\text{PhSeO}_2^-$ ) é formado pela desprotonação do ácido fenilselenínico e possui a capacidade de se ligar a metais por diferentes modos de coordenação (Figura 3): terminal (monodentado), ponte e quelato (ambos bidentados). Ao se coordenar de maneira terminal, o ligante se liga ao metal por meio de apenas um dos seus átomos de oxigênio. O tipo de coordenação em ponte é predominante e ocorre quando ambos os átomos de oxigênio se ligam a diferentes centros metálicos. Já a coordenação do modo quelato, um tipo raro, ocorre quando ambos os átomos de oxigênios se

<sup>20</sup> Bryden, J. H.; McCullough, J. D. *Acta Crystallogr.* **1954**, 7, 833–838.

coordenam a um único centro metálico. O tipo de coordenação bidentada favorece a formação de cadeias poliméricas.<sup>21</sup>



**Figura 3.** Representação dos modos de coordenação do ânion fenilseleninato: terminal (a), ponte (b) e quelato (c).

### 3.2.1. Emprego de ácidos arilselenínicos em estruturas poliméricas e supramoleculares e seus respectivos modos de caracterização

De acordo com uma pesquisa realizada na base de dados estruturais Cambridge Structural Database (CSD) no dia 28 de abril de 2017, compostos cristalinos contendo o ânion fenilseleninato complexado a metais são escassos – cerca de 45 estruturas. Embora esses dados sejam referentes apenas à análise estrutural de difração de raios X em monocristal, grande parte dos complexos utilizam métodos espectroscópicos como o principal meio de caracterização, como a espectroscopia na região do infravermelho, apesar de gerar certo grau de incerteza quanto à veracidade dos dados obtidos.<sup>22</sup>

A caracterização estrutural por espectroscopia no infravermelho foi muito utilizada antes da análise de difração de raios X ser bem estabelecida. Muitos complexos de metais de transição e organoseleninatos foram sintetizados por Preti e colaboradores na década de 70. Seus estudos constataram que a mudança do substituinte causa mudanças nas propriedades espectroscópicas e não modificam o modo de coordenação do ligante. Na Tabela 1, encontram-se alguns complexos sintetizados por Preti e colaboradores juntamente com os estiramentos correspondentes do ligante.

<sup>21</sup> Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2203–2207.

<sup>22</sup> Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 541–547.

**Tabela 1.** Dados espectroscópicos da região do infravermelho de complexos derivados do ligante fenilseleninato e seus substituintes sintetizados por Preti e colaboradores.<sup>23,24,25,26</sup>

Composto	IR		
	v(Se-O)		v(Se-C)
	Assimétrico	Simétrico	
[Co(PhSeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O]	740	690	670
[Ni(PhSeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O]	750	680	670
[Rh(PhSeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O]	740	710	670
[Ir(PhSeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O]	740	700	670
Ag(PhSeO <sub>2</sub> )	752	720	667
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (PhSeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	746	719	668
[Co( <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O]	785	735	650
[Ni( <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O]	785	740	650
[Rh( <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O]	785	755	650
[Ir( <i>m</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O]	780	745	650
Ag( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> )	753	720	701
Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	806	759	–
Pb( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	775	740	–
ZrO( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SeO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	765	727	–

As propostas de coordenação a partir de dados espectroscópicos são suportadas por algumas características físicas dos compostos, como a insolubilidade de alguns complexos (Cu, Co, Ni), indicando que estas são estruturas poliméricas que possuem coordenação intramolecular em ponte do ligante.<sup>27</sup>

Em 1980, Graziosi e colaboradores sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos derivados de ligantes fenilseleninatos de Sn<sup>II</sup>, Ag<sup>I</sup> e Fe<sup>II</sup> por meio de métodos espectroscópicos, condutimétricos e magnéticos, resultando nos complexos Sn(YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ag(YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeO<sub>2</sub>) e Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(YC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Y = H, *p*-Cl, *m*-Cl, *p*-Br, *m*-Br, *p*-Me). Os dados obtidos sugerem que Ag e Fe originam complexos onde o ligante RSeO<sub>2</sub><sup>-</sup> atua como um ligante bidentado.

<sup>23</sup> Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2203–2207.

<sup>24</sup> Bertelli, E.; Preti, C.; Tosi, G. *J. Inor.* **1975**, *37*, 1421–1424.

<sup>25</sup> Preti, C.; Tosi, G.; Zannini, P. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 200–203.

<sup>26</sup> Graziosi, G.; Preti, C.; Tosi, G. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 262–265.

<sup>27</sup> Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2203–2207.

Devido aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo  $\nu(\text{Se-O})$  para  $\text{Ag}^{\text{I}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , ocorre deslocamento para números de onda menores, enquanto que  $\nu(\text{Se-C})$  aparece praticamente igual ao estiramento do ligante livre. Isto implica no fato de que o íon  $\text{RSeO}_2^-$  realiza ligação por meio de seus dois átomos de oxigênio. O ligante faz ligações intermoleculares entre os átomos de estanho, formando cadeias lineares.<sup>28</sup> O aparecimento de uma banda em  $767\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento  $\nu(\text{Se-O})_{\text{asim}}$  no ligante  $\text{PhSeO}_2^-$  e ausência da banda na região  $2700\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à vibração  $\nu(\text{O-H})$  do ligante livre, indicam a coordenação do  $\text{PhSeO}_2^-$  e formação do complexo.<sup>29</sup>

A formação de complexos de íons lantanídeo(III) contendo ligantes derivados de  $\text{RSeO}_2^-$  ( $\text{R} = \text{Ph} (\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$ ) foi reportada pela primeira vez por Souza e colaboradores em 2009, sendo caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia UV/visível.<sup>30</sup> O espectro de infravermelho indica que os ligantes estão coordenados aos íons de lantanídeo via átomos de oxigênio do AFS. Foram sintetizados complexos contendo  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $[\text{Eu}(\text{PhSeO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$  e  $[\text{Eu}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ) e  $\text{Gd}^{\text{III}}$   $[\text{Gd}(\text{PhSeO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_3$  com o intuito de comparar as propriedades espectrais e luminescentes do AFS com  $\beta$ -dicetona e ácidos carboxílicos. Os complexos foram caracterizados por métodos espectroscópicos na região do infravermelho, absorção de UV/visível e luminescência.

Atualmente, se faz o uso concomitante da técnica de espectrometria no infravermelho juntamente com a técnica de difração de raios X, visto que apenas o uso da primeira não confere uma análise completa. Ma e colaboradores, em 2010, reportaram a síntese de  $[\text{R}_3\text{Sn}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2)]_n$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Ph} (\text{C}_6\text{H}_5)$ ) e outras estruturas caracterizadas por ambas as técnicas.<sup>31</sup> De acordo com o espectro de infravermelho, a ausência da banda na região de  $2700\text{ cm}^{-1}$ , a qual é correspondente à vibração  $\nu(\text{O-H})$  do ligante livre, indica a formação da ligação entre  $\text{Sn-O}$ , onde o átomo de oxigênio é proveniente do ligante fenilseleninato. Outra forte absorção que representa a ausência do

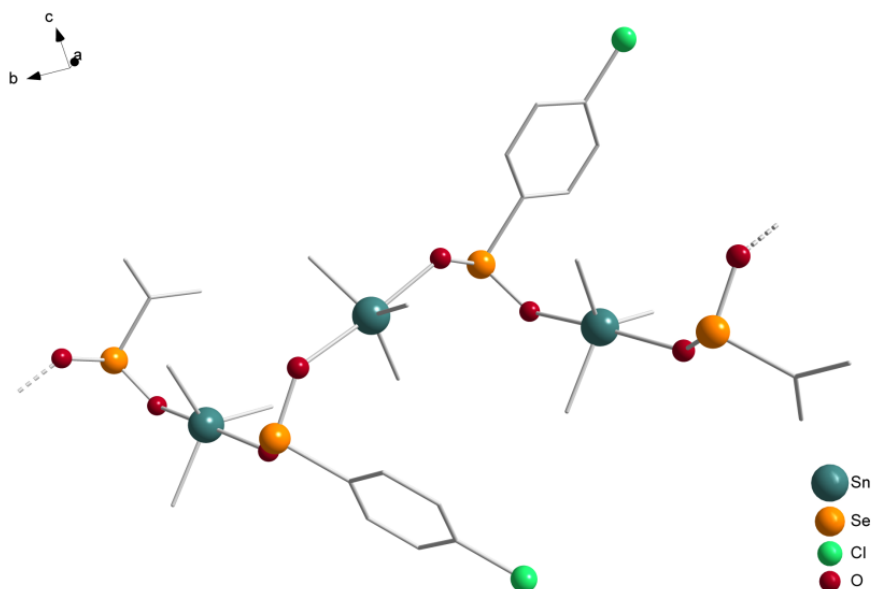
<sup>28</sup> Graziosi, G.; Preti, C.; Tosi, G. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 262–265.

<sup>29</sup> Stieler, R.; Back, D. F.; Tirloni, B.; Burrow, R. A.; Lang, E. S. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* **2012**, *638*, 1501–1503.

<sup>30</sup> Souza, A. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves, S.; Malta, O. L. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 181–189.

<sup>31</sup> Ma, C.; Guo, M.; Ru, J.; Zhang, R.; Wang, Q. *Inorg. Chim. Acta.* **2011**, *378*, 213–217.

ligante livre e coordenação ao centro metálico aparece em 409 e 456  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento da ligação Sn-O. Já o estiramento característico da ligação Se-O aparece em 748 – 773  $\text{cm}^{-1}$ . A partir dos dados cristalográficos, concluiu-se que o composto possui estrutura polimérica unidimensional. O ligante fenilseleninato liga-se simetricamente em ponte a dois átomos de estanho, ocasionando no arranjo polimérico como mostrado na Figura 4. Os comprimentos de ligação Sn-O são consideravelmente menores que a soma dos raios de van der Waals (3,68 Å), aproximando-se do valor considerado ser correspondente à ligação covalente Sn-O (2,14 Å), comprovando que há a coordenação dos oxigênios do ligante ao estanho por fortes ligações químicas. O átomo de estanho possui geometria bipiramidal trigonal devido à presença do par de elétron inerte e está pentacoordenado por três grupos alquil e dois átomos de oxigênio provenientes do  $\text{PhSeO}_2^-$ .



**Figura 4.** Projeção da estrutura do composto  $[\text{Me}_3\text{Sn}(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2)]_n$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Em 2006, Machado<sup>32</sup> relatou a síntese e estrutura cristalina do composto catena-poli- $[\text{Ag}(\text{PhSeO}_2)]$ , uma estrutura lamelar que se estende paralelamente ao eixo *ab* por meio de interações em ponte do ligante fenilseleninato. Já em 2007, Vicenti sintetizou novos complexos contendo metais alcalinos e alcalinos terrosos: catena-poli- $[\text{Na}(\text{PhSeO}_2)(\text{OH}_2)_2]$ , poli- $[\text{Mg}(\text{PhSeO}_2)_2(\text{OH}_2)_4]$ , catena-

<sup>32</sup> Machado, A., Dissertação de Mestrado, UFSM, 2006.

poli[Ca(PhSeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SePhO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>] e catena-poli-[Sr<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)(PhSeO<sub>2</sub>H)(SePhO<sub>3</sub>)-(PhSeO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)]. Bessega<sup>33</sup>, em 2009, sintetizou complexos poliméricos contendo os metais de transição zinco e cádmio: catena-poli-[Zn(PhSeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)], catena-poli-[Cd(PhSeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)], catena-poli-[Cd(PhSeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>], catena-poli-[Cd(PhSeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]. Estes compostos comprovam a versatilidade do ligante fenilseleninato em formar complexos com íons de metais representativos envolvendo quatro diferentes geometrias de coordenação e cinco diferentes modos de coordenação. Nota-se que os complexos até então sintetizados utilizam metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição de carga +1 e +2, como Ag<sup>I</sup>, Na<sup>I</sup>, Mg<sup>II</sup>, Ba<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> e Cd<sup>II</sup>, os quais possuem caráter ácido macio de Lewis e não de elevada dureza como o ítrio(III), não sendo explorada, assim, a basicidade de caráter duro do ligante fenilseleninato.

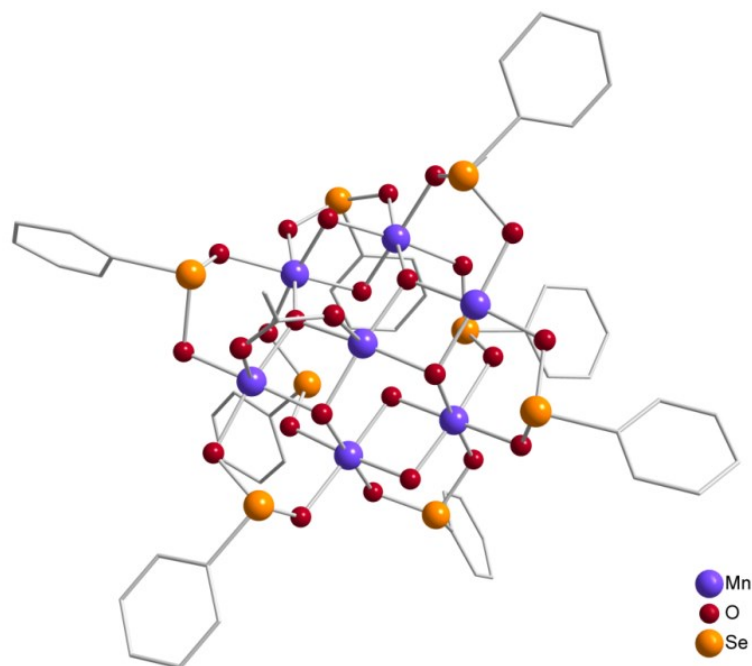
Os ácidos arilselenínicos ao longo do tempo não foram utilizados apenas como ligantes de coordenação para complexos de estruturas simples, mas também como ligantes em estruturas macromoleculares, como macrociclos e clusters. Christou e colaboradores sintetizaram o cluster polinuclear [Mn<sub>7</sub>O<sub>8</sub>(O<sub>2</sub>SePh)<sub>9</sub>(H<sub>2</sub>O)] (Figura 5).<sup>34</sup> Este cluster é composto pelo núcleo [Mn<sub>7</sub>O<sub>8</sub>]<sup>9+</sup>, sintetizado a partir da reação entre PhSeO<sub>2</sub>H com [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(O<sub>2</sub>CMe)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>], um composto já sintetizado pelos autores. Os grupos PhSeO<sub>2</sub><sup>-</sup> atuam como ligantes em ponte entre os centros de Mn adjacentes e causam a ruptura do núcleo [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>] do reagente inicial, gerando o produto de estrutura inédita que contém o núcleo [Mn<sup>III</sup><sub>3</sub>Mn<sup>IV</sup><sub>4</sub>O<sub>8</sub>]<sup>9+</sup>.

O ligante também foi utilizado na síntese de compostos contendo ligações Sn-O-Se. Em 2015, Zhang e colaboradores sintetizaram uma série de compostos contendo unidades de arilseleninatos de organoestanho(IV) em sua estrutura a partir da reação entre o ligante 4-fluorobenzenoseleninato e o correspondente R<sub>3</sub>SnCl ou R<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (R = metila (Me), fenila (Ph)) com etóxido de sódio em metanol.<sup>35</sup> Estruturas contendo a ligação Sn-O-Se são de elevado interesse devido à potencial aplicação como catalisadores devido aos múltiplos centros ativos.

<sup>33</sup> Bessega, T., Dissertação de Mestrado, UFSM, 2007.

<sup>34</sup> Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5919–5930.

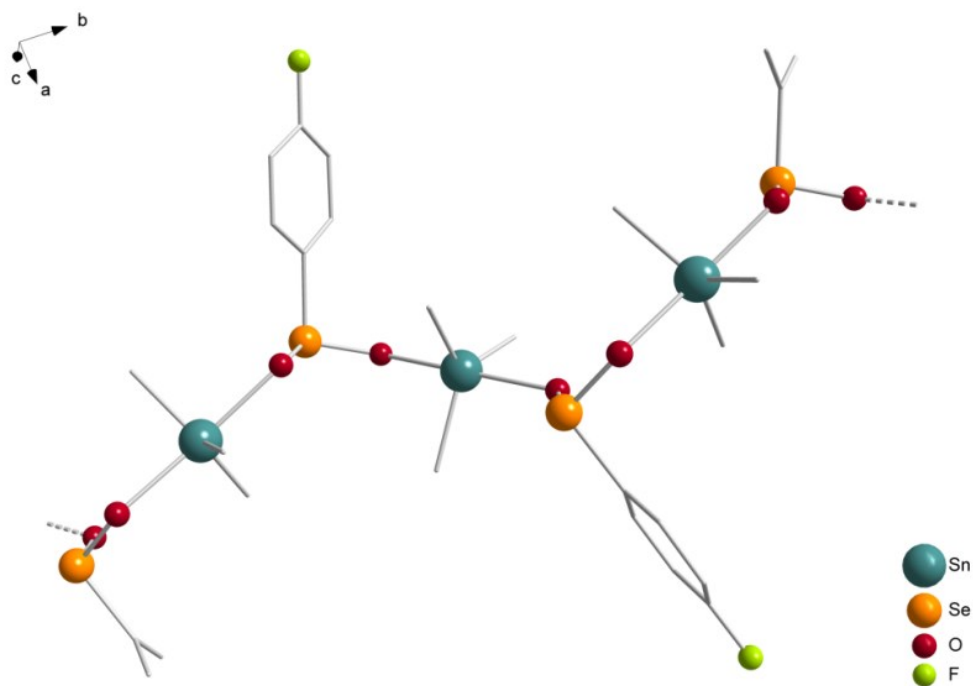
<sup>35</sup> Wang, F.; Zhang, R.; Cheng, S.; Li, Q.; Ma, C. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *789*, 46–52.



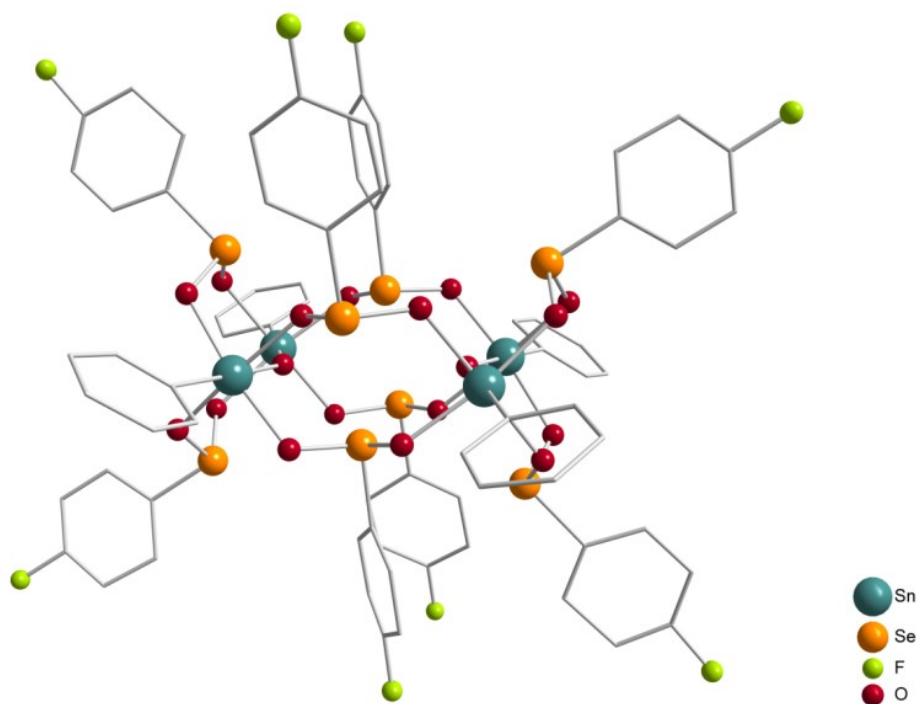
**Figura 5.** Representação do complexo  $[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{O}_2\text{CMe})(\text{H}_2\text{O})]$ . Para melhor clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos.

Os autores relataram que a mudança do grupamento orgânico do haleto de estanho(IV) se mostrou como um importante fator na morfologia do composto sintetizado. Ao se utilizar  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , obteve-se o complexo de cadeia polimérica unidimensional e de estrutura supramolecular tridimensional  $[\text{Me}_3\text{Sn}(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2)]_n$  (Figura 6). O ligante 4-fluorofenilseleninato atua como ligante em ponte entre os átomos de estanho, levando a uma estrutura cadeia dupla unidimensional infinita ao longo do eixo  $b$  contendo um anel de oito membros de conformação em cadeira. O átomo de estanho possui geometria bipiramidal trigonal.

Entretanto, ao se utilizar o derivado  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , obteve-se o complexo  $[(\text{PhSn})_4(\mu\text{-O})_2(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2)_8]$  (Figura 7), o qual contém duas cadeias tetranucleares compostas por unidades  $\text{Sn-O-Sn}$  interligadas pelo ligante fenilseleninato  $[p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2]^-$  e cavidade de profundidade igual a 3,726 Å ( $\text{Sn-Sn}$ ) x 5,618 Å ( $\text{Sn-Sn}$ ), um comportamento até então inesperado. A geometria do átomo de estanho é completada pelo átomo de carbono proveniente do grupo fenila, quatro átomos de oxigênios de quatro ligantes e um átomo de oxigênio em ponte, definindo o octaedro distorcido. Esta é a primeira estrutura contendo arilseleninato de organoestanho tetranucleares.



**Figura 6.** Representação estrutural do complexo polimérico  $[\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-F-p}]_n$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.



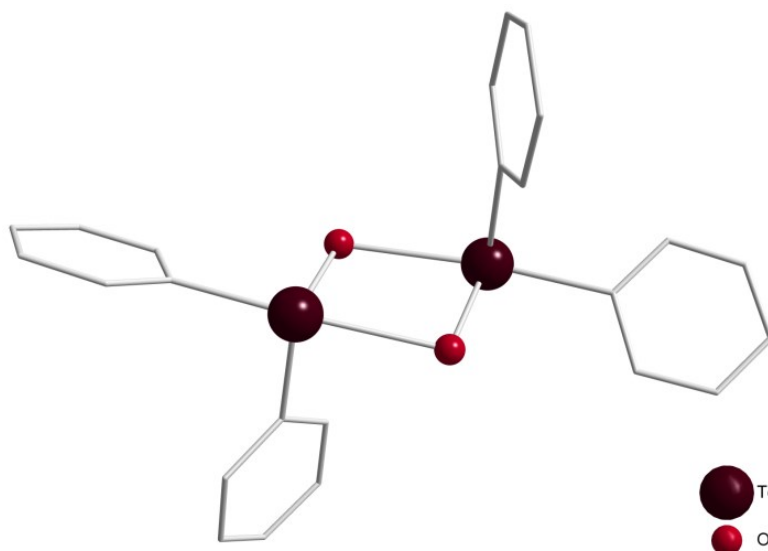
**Figura 7.** Representação estrutural da primeira estrutura contendo selenetos de organoestanho tetranucleares,  $[(\text{PhSn})_4(\mu\text{-O})_2(p\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{SeO}_2)_8]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.



### 3.3. Organoteluroxanos

Em comparação aos estudos dos elementos mais leves, a pesquisa dos compostos organotelurados é moderada. Com o advento de novos métodos de síntese e técnicas de caracterização, tornou-se possível sintetizar os compostos organotelurados<sup>36</sup> ocasionando no avanço da química de telúrio. Os resultados evidenciam a diferente reatividade dos compostos de telúrio frente aos compostos de selênio e enxofre.<sup>37</sup> Outra questão que tem atraído a atenção é a riqueza das estruturas moleculares e supramoleculares no estado sólido, a qual pode ser atribuída por fatores de caráter metálico acentuado, maior raio atômico e interações secundárias que promovem sua estabilização.<sup>38</sup>

Apesar de serem reconhecidos há mais de 90 anos como transferidores de oxigênio em reações orgânicas e organometálicas, a única estrutura de raios X reportada contendo organocalcogenoxano era o óxido de difeniltelúrio,  $\text{Ph}_2\text{TeO}$  (Figura 8), reportada por Alcock e Harrison em 1982.<sup>3</sup>



**Figura 8.** Representação estrutural do  $\text{Ph}_2\text{TeO}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

A estrutura consiste de duas unidades  $\text{Ph}_2\text{TeO}$  interligadas por ligações secundárias Te-O que possuem comprimento de 2,554 Å, gerando um núcleo

<sup>36</sup> Comasseto, J. V. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21, 2027-2031.

<sup>37</sup> Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A. *Aust. J. Chem.* **2008**, 61, 172–182.

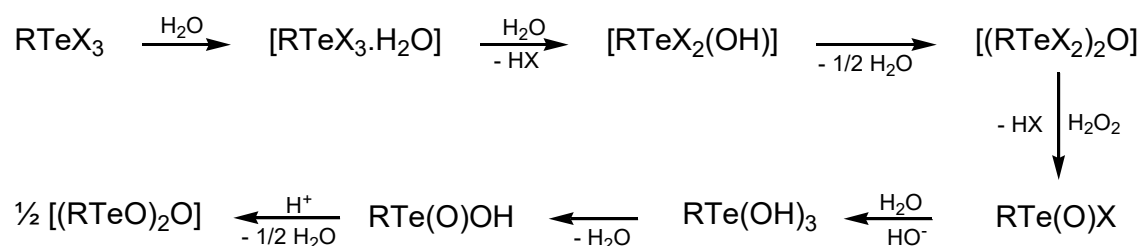
<sup>38</sup> Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1725–1739.

composto por  $\text{Te}_2\text{O}_2$ . O átomo de telúrio está tetracoordenado, possuindo geometria piramidal de base quadrada quando se leva em consideração o par de elétrons isolados. Há uma notável interação entre os átomos de telúrio, sendo igual a 3,537 Å. Esta estrutura é diferente dos compostos análogos de enxofre ( $\text{Ph}_2\text{SO}$ ) e selênio ( $\text{Ph}_2\text{SeO}$ ), os quais não possuem interações secundárias entre  $\text{Te-O}^{11}$  e, além disso, sua reatividade difere consideravelmente dos mesmos, pois diorganoteluroxanos sofrem hidratação na presença de água, formando diidróxidos de diorganotelúrio  $\text{R}_2\text{Te}(\text{OH})_2$ .<sup>39</sup>

### 3.3.1. Hidrólise parcial de haletos de ariltelúrio(IV)

Compostos contendo ligações  $\text{R-Te-O}$ , conhecidos como organoteluroxanos, são geralmente sintetizados a partir da reação de hidrólise do seu respectivo haleto, como  $\text{RTeX}_3$ ,  $\text{RTeX}$  e  $\text{R}_2\text{TeX}_2$  ( $\text{R}$  = alquila;  $\text{X}$  = Cl, Br, I).<sup>40</sup> Estes compostos possuem um comportamento peculiar, pois devido às forças associativas intramoleculares originam estruturas supramoleculares por meio do processo de automontagem no estado sólido.<sup>41</sup>

Em 1973, Thavornyutikarn e McWhinnie relataram estudos espectroscópicos na região do infravermelho e Raman dos produtos gerados a partir da hidrólise parcial em água de  $\text{RTeX}_3$  ( $\text{R}$  =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $p\text{-EtOC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{X}$  = Cl, Br), a qual está representada no Esquema 3 de acordo com a proposta apresentada pelos autores.<sup>42</sup>



**Esquema 3.** Reação de hidrólise parcial de  $\text{RTeX}_3$  em meio aquoso. Os produtos da hidrólise são gerados a partir do ataque nucleofílico da água no átomo de telúrio, ocasionando na quebra das ligações de halogênio.

<sup>39</sup> Nakanishi, W.; Hayashi, S.; Hashimoto, M.; Arca, M.; Aragoni, M. C.; Lippolis, V. *John Wiley & Sons, Ltd.*: Nova Jersey, 2014, 1–88.

<sup>40</sup> Srivastava, K.; Shah, P.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics*. **2011**, *30*, 534–546.

<sup>41</sup> Bolsinger, J. R., Tese de Doutorado, Freie Universität Berlin, 2011.

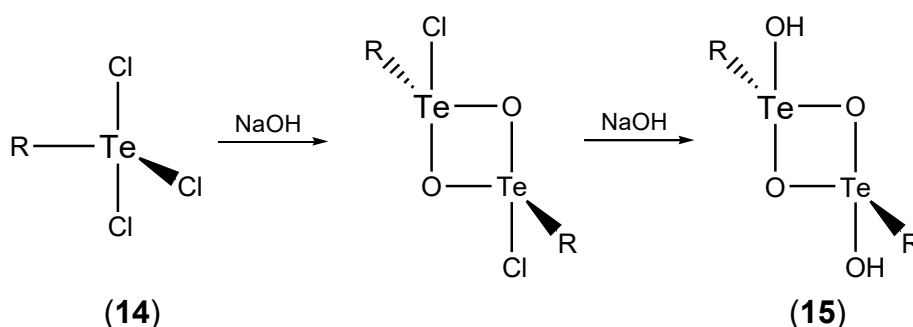
<sup>42</sup> Thavornyutikarn, P.; McWhinnie, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 135–143.

Os dados espectroscópicos na região do infravermelho e Raman estão listados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Dados espectroscópicos da região do infravermelho para compostos derivados de feniltelúrio(IV).

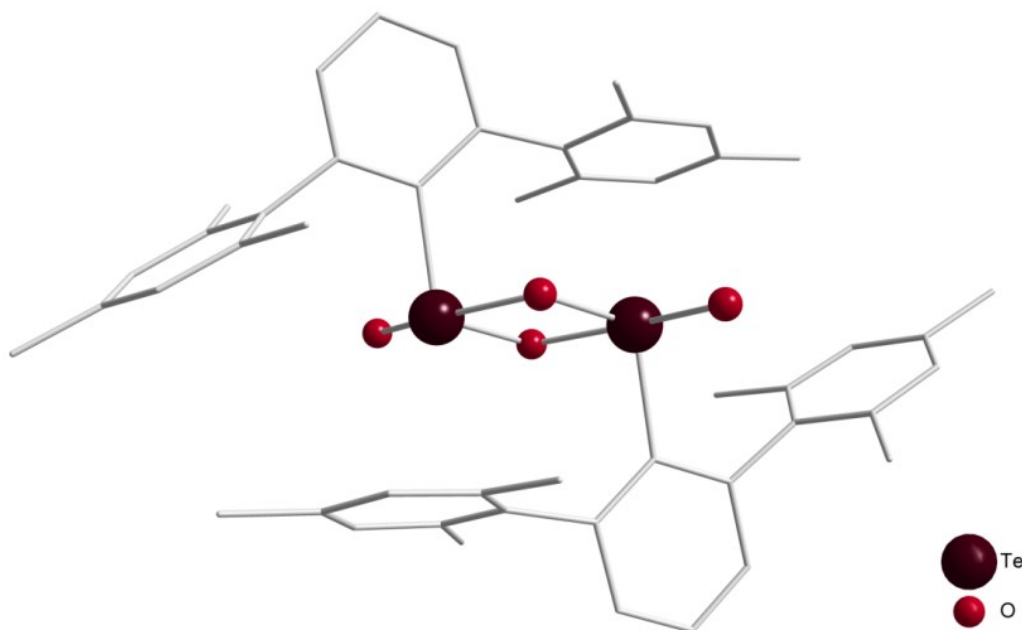
PhTe(O)Cl	PhTe(O)Br	Estiramentos
715	704	
605	592	
498	495	v(Te-O)
424	411	
312	304	
259	251	v(Ph-Te)
234	234	Ph u
207	208	Ph u'

Recentemente, Beckmann e colaboradores isolaram  $[\text{RTe}(\text{O})(\text{OH})]_2$  ( $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ), um dímero composto pelo anel  $\text{Te}_2\text{O}_2$ . Conforme mostrado no Esquema 4, a hidrólise controlada de  $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeCl}_3$  (**X**) em NaOH gera o produto  $[2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}(\text{O})(\text{OH})]_2$  (**XI**) (Figura 9), o qual não sofre maior agregação devido ao grande volume do grupo orgânico  $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ . Levando em consideração o par de elétrons isolados do telúrio, este possui uma geometria bipirâmide trigonal distorcida.<sup>43</sup>



**Esquema 4.** Hidrólise de  $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{TeCl}_3$  (**X**).

<sup>43</sup> Beckmann, J.; Finke, P.; Hesse, M.; Wettig, B. *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9982–9984.

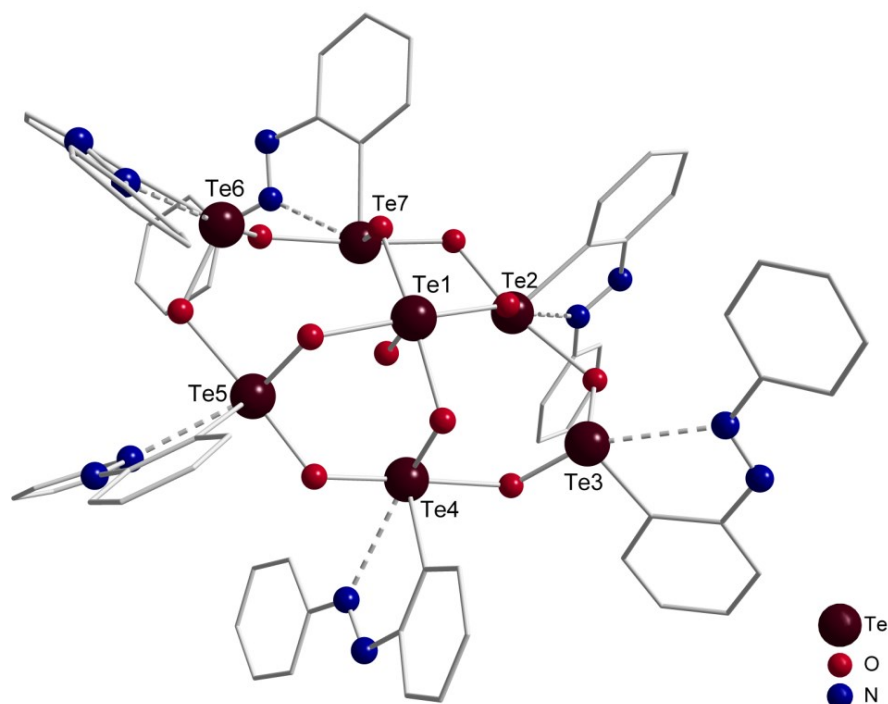


**Figura 9.** Projeção estrutural do composto  $[2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Te}(\text{O})(\text{OH})]_2$ , estrutura dimérica composta por anel  $\text{Te}_2\text{O}_2$ , de comprimentos de ligação Te-O (1,897(5) e 2,143(5) Å). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

### 3.3.2. Clusters contendo ligações –Te–O–Te–

Os organoteluroxanos obtidos a partir da hidrólise de haletos de organotelúrio também têm sido utilizados para isolar multiteluratos macrocíclicos estabilizados por interações intermoleculares. Srivastava e colaboradores reportaram a síntese do cluster heptanuclear  $\text{R}_6\text{Te}_7\text{O}_{11}$  ( $\text{R} = 2\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) (Figura 10) obtido pela hidrólise de triiodeto de  $(2\text{-C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Te}^{\text{IV}}$ , o qual é estabilizado por interações intramoleculares entre  $\text{Te}\cdots\text{N}$ . Nesta estrutura, diferentes comprimentos de ligação Te-O são encontrados, uma vez que os átomos de telúrio apresentam diferentes ambientes de coordenação: tricoordenado (Te3 e Te6 – 1,87(1) Å), tetracoordenado (Te2, Te4, Te5 e Te7 – 2,21(3) Å) e pentacoordenado (Te1 – 2,08 Å). Os comprimentos das interações intermoleculares entre  $\text{Te}\cdots\text{N}$  variam de 2,666 Å a 2,980 Å.<sup>44</sup>

<sup>44</sup> Srivastava, K.; Sharma, S.; Singh, H. B.; Singh, U. P.; Butcher, R. J. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1130–1132.

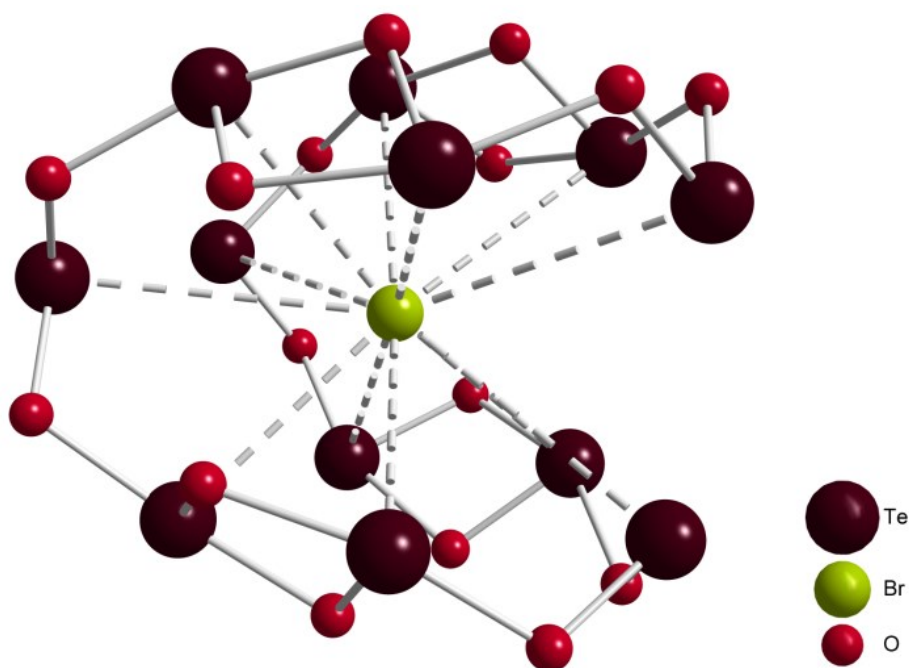


**Figura 10.** Representação estrutural do composto  $R_6Te_7O_{11}$  ( $R = 2-C_6H_5N_2C_6H_5$ ), estabilizado por interações  $Te^{\cdots}N$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Esta classe de ligantes também têm sido utilizados para sintetizar clusters multiteluratos. O primeiro composto macrocíclico contendo exclusivamente ligações Te-O-Te no anel caracterizado cristalograficamente foi sintetizado por Citeau e colaboradores em 2001.<sup>45</sup> O composto  $[Li(thf)_4][\{^iPrTe\}_{12}O_{16}Br_4\{Li(thf)Br\}_4}Br] \cdot 2THF$  (Figura 11) possui anel  $Te_{12}O_{16}$ , o qual pode ser considerado fruto da condensação de trihidróxidos de  $n-C_4H_9C \equiv CTeR$  ( $R = CH(CH_3)_2$ ). No estado cristalino, a rede de óxido de telúrio encapsula um ânion  $Br^-$  na sua cavidade, demonstrando um comportamento *guest-host*, sendo estabilizado por quatro unidades  $Li(thf)Br$  e quatro  $Br^-$  que estão localizados fora da estrutura. A estrutura macrocíclica é composta por  $Te_{20}O_{16}$  dispostos em ligações alternadas  $Te(\mu-O)_2Te$  (1,916 – 2,157 Å), as quais estão conectadas aos blocos construtores O-Te-O (1,908 – 1,924 Å) por interações fracas entre Te-O (2,091 – 2,120 Å) formando um anel contínuo até então inesperado. O íon  $Br^-$  está inserido dentro da cavidade de dimensões 5,0 x 4,1 x 3,2 Å<sup>3</sup> e sua distância entre os átomos de Te do anel são menores que a

<sup>45</sup> Citeau, H.; Kirschbaum, K.; Conrad, O.; Giolando, D. M. *Chem. Commun.* **2001**, 19, 2006–2007.

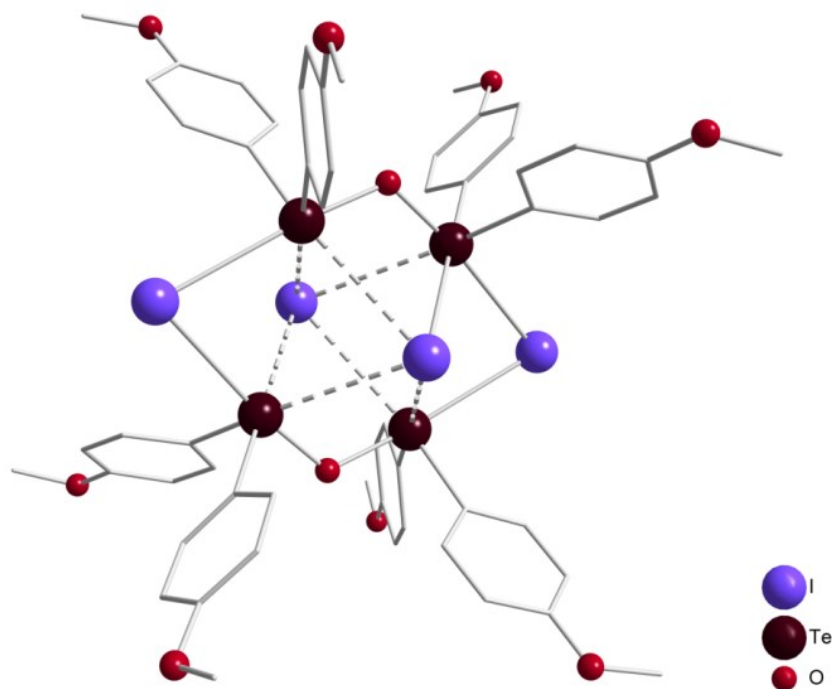
soma dos raios de van der Waals, mas maior que a soma dos raios covalentes, indicando uma estabilização por interações de ligação secundária.



**Figura 11.** Representação estrutural do esqueleto  $\text{Te}_{12}\text{O}_{16}$  e o ânion  $\text{Br}^-$  central. Para uma melhor clareza, foram omitidos os grupos  $\text{Pr}$ , os quatro ânions  $\text{Br}^-$ , os quatro  $\text{Li}(\text{thf})\text{Br}$  e os átomos de hidrogênio.

Beckmann e colaboradores possuem um extenso trabalho relacionado à química de compostos derivados de organotelúrio, principalmente a reatividade de óxidos de diorganotelúrio frente a ligantes como carboxilatos, fosfinatos, sulfonatos e dióis de diorganosilano, resultando na formação de compostos detentores de uma grande variedade estrutural. Em 2008, foi sintetizado  $([(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}]_2\text{O}_2)_2$  (Figura 12), estrutura composta por duas unidades  $\text{R}_2\text{TeOTeR}_2$  centrossimétricas conectadas por interações secundárias entre  $\text{Te}\cdots\text{I}$  (3,278(2) Å), possuindo ainda interações  $\text{Te}\cdots\text{I}$  de maior magnitude 3,612 Å, representados pelas linhas pontilhadas na mesma figura. A média do comprimento de ligação entre  $\text{Te}-\text{O}$  é de 1,986 Å. Este composto foi sintetizado a partir da reação equimolar de  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeI}_2$  e  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ .<sup>46</sup>

<sup>46</sup> Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Spandl, J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 957–964.



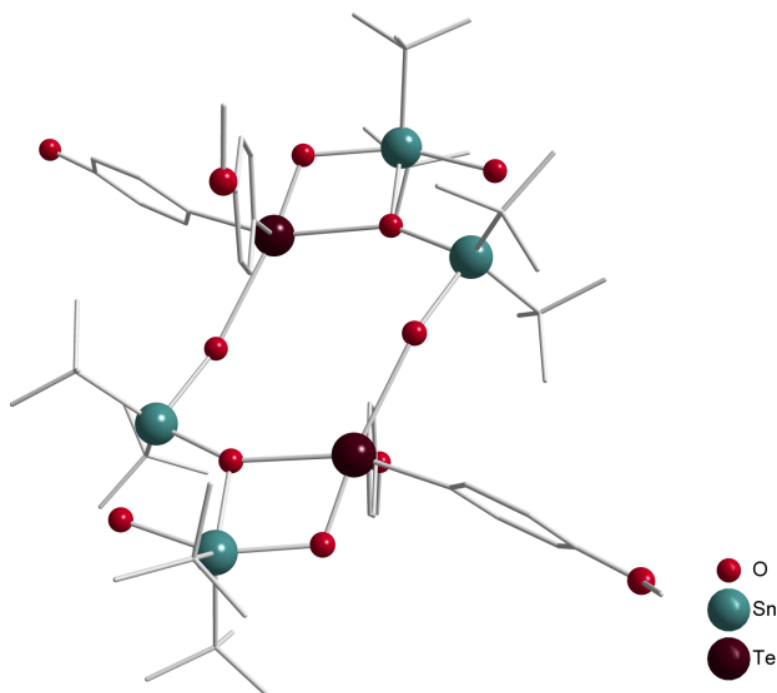
**Figura 12.** Representação da estrutura molecular e associação supramolecular de  $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}]_2\text{O}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

A química de organometálicos binários é um novo campo da química e tem atraído a atenção, pois estes compostos são potenciais catalisadores de múltiplos centros ativos, os quais são adquiridos pela incorporação de átomos ou íons pesados.<sup>47</sup> O uso de telúrio nestas estruturas é pouco explorado, sendo o primeiro cluster binário contendo organoteluroxano e organoestanoxano sintetizado em 2005 por Beckmann e colaboradores. A partir de um efeito cooperativo ao se utilizar dois óxidos organometálicos ( $t\text{-Bu}_2\text{SnO}$ )<sub>3</sub> e  $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ , obteve-se o cluster tetranuclear  $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{OSnt-Bu}_2\text{OH})_2]_2$  (Figura 13). A partir de testes, verificou-se que estes compostos possuem a capacidade de aprisionar e ativar CO<sub>2</sub>, propriedade atribuída pela capacidade do composto em realizar ligações secundárias entre Te-O<sub>(CO<sub>2</sub>)</sub>.<sup>48</sup> A complexidade da estrutura obtida provém do aumento do número de coordenação do Sn (4 – 5) e do Te (3 – 5), quando comparado aos materiais de partida. Como resultado, tanto estanho como telúrio estão envolvidos em ligações hipervalentes e fracas interações secundárias. A estrutura possui

<sup>47</sup> Chandrasekhar, V.; Thirumoorthi, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6236–6241.

<sup>48</sup> Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Lewcenko, N. a; Mitchell, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6683–6685.

centro de inversão cristalográfica localizado no centro da unidade inorgânica  $\text{Sn}_2\text{TeO}_4$  quase planar, a qual possui desvio de plano de 0,280 Å. Os comprimentos de ligação Sn-O estão na faixa de 1,996 a 2,300 Å. As ligações Te-O possuem comprimento de 1,898 Å e as interações secundárias Te...O possuem comprimento de 2,595 e 2,756 Å. Observa-se que há uma fraca associação das unidades  $\text{Sn}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_2$ .<sup>49</sup>



**Figura 13.** Representação estrutural do cluster tetranuclear  $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{OSnt}\text{-Bu}_2\text{OH})_2]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

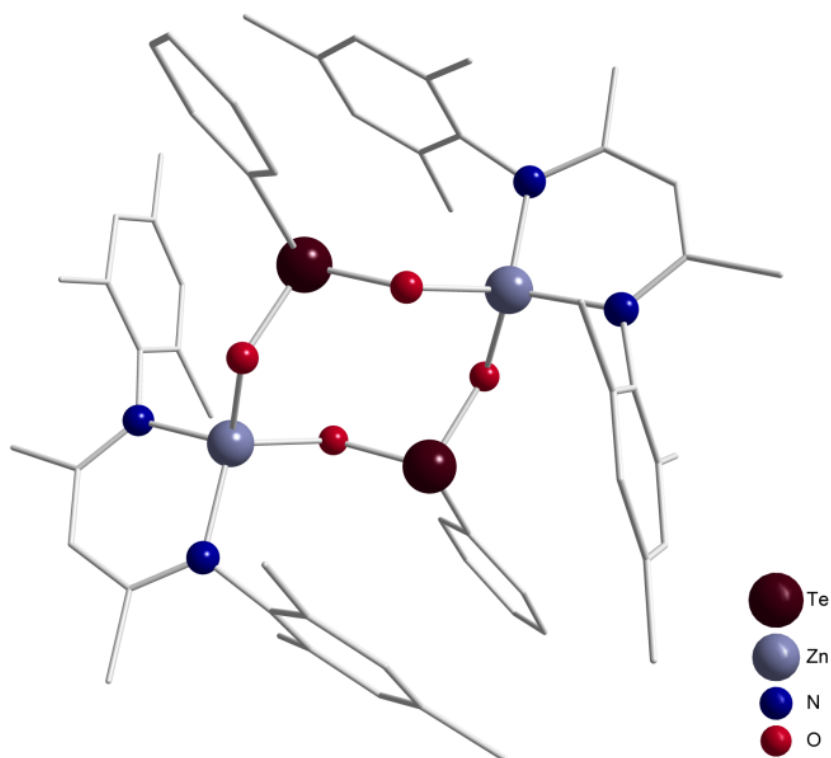
Em 2014, Gondzik e colaboradores reportaram a síntese de um raro exemplo de ácido telurínico metalado, sendo o primeiro complexo de teluroxano contendo um metal de transição bem definido que pode servir como método de obtenção do telureto de zinco  $\text{ZnTeO}_3$ , o qual possui aplicações técnicas na óptica não linear e materiais condutores iônicos.<sup>50</sup> Geralmente, ácidos ariltelurínicos  $[\text{RTe}(\text{O})(\text{OH})]_n$  são preparados a partir da hidrólise básica de tricloreto do correspondente ariltelúrio ( $\text{RTeCl}_3$ ); contudo, neste artigo, esta unidade foi formada a partir da oxidação de  $\text{LZnTePh}$  ( $\text{L} = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$ ) com  $\text{O}_2$ , formando o composto representado pela Figura 14, o qual contém anel  $\text{Zn}_2\text{Te}_2\text{O}_4$ . Os comprimentos de ligações Te-O (1,8529 Å) são

<sup>49</sup> Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Mitchell, C. *Dalt. Trans.* **2005**, 2, 1563–1564.

<sup>50</sup> Batabyal, S. K.; Venkatram, N.; Wei, J.; Vittal, J.J. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 4953.



menores que os comprimentos típicos de uma ligação simples entre Te-O (aproximadamente 2 Å), indicando que a ordem de ligação dos teluroxanos pode ser descrita como 1,5. Os ângulos de ligação C-Te-O ( $95,70^\circ$ ) revelam o elevado caráter p dos pares de elétrons do átomo de telúrio, típico para os elementos pesados do grupo principal.<sup>51</sup>



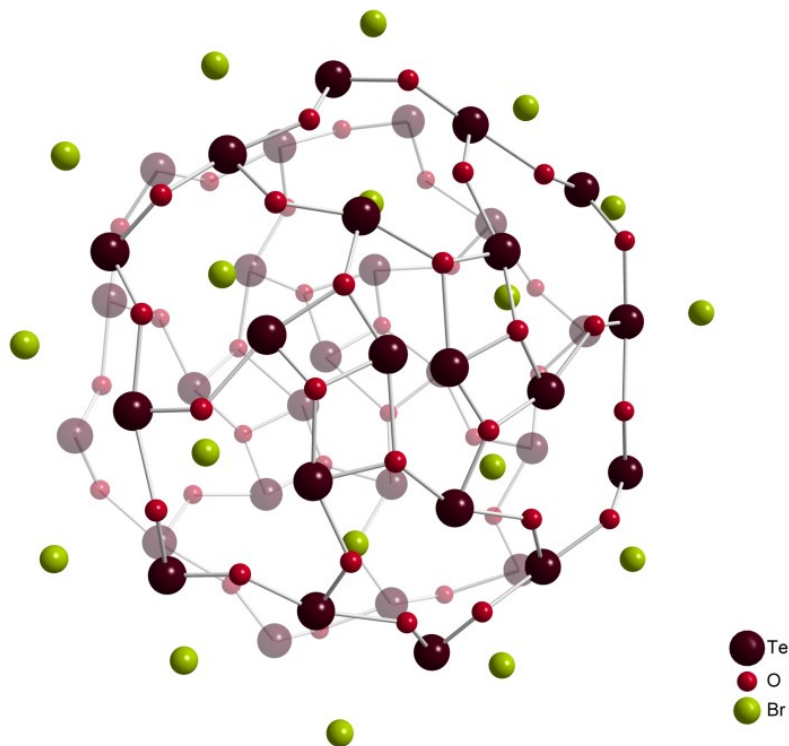
**Figura 14.** Representação da estrutura LZnTePh ( $L = \text{HC}[\text{C}(\text{Me})\text{N}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]_2$ ), evidenciando o anel central  $\text{Zn}_2\text{Te}_2\text{O}_4$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Recentemente, em 2017, Yadav e colaboradores reportaram a síntese do cluster polinuclear de organoteluroxano contendo esqueleto  $\text{Te}_{19}\text{O}_{24}$  que dimeriza no estado sólido formando  $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Te}]_{19}\text{O}_{24}\text{Br}_5\text{Br}_4\}_2$ , representado pela Figura 15.<sup>52</sup> Este cluster possui estrutura muito similar ao cluster sintetizado neste trabalho, porém diferencia-se pelo fato de se utilizar derivado bromado do organotelúrio(IV) (**XII**) o qual reage com (**XIII**) de acordo com Esquema 5, além de não possuir íon metálico central. O cluster cristaliza no grupo espacial monoclinico  $C2/c$  com quatro unidades na cela unitária. A estrutura consiste de um cluster catiônico de fórmula geral

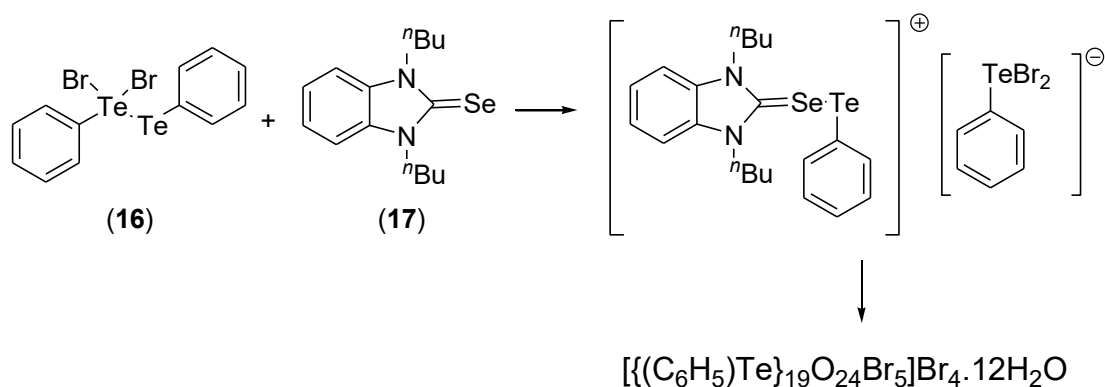
<sup>51</sup> Gondzik, S.; Schulz, S.; Bläser, D.; Wölper, C. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1189–1191.

<sup>52</sup> Yadav, S.; Singh, H. B.; Zeller, M.; Butcher, R. J. *Organometallics*. **2017**, 36, 2067–2071.

$[\{(C_6H_5)Te\}_{19}O_{24}Br_5]^{4+}$ , para qual existem 4  $Br^-$  que realizam o balanceamento de carga. Os átomos de oxigênio interligam as dezenove unidades de  $(PhTe)$ , proporcionando o formato das duas meia esferas, as quais estão interligadas por interações  $H\cdots Br$  e interações secundárias entre  $Te\cdots Br$ .



**Figura 15.** Representação estrutural do composto  $\{[\{(C_6H_5)Te\}_{19}O_{24}Br_5]Br_4\}_2$ . Os átomos de hidrogênio e os grupamentos fenila foram omitidos para melhor visualização da estrutura.



**Esquema 5.** Síntese do composto e produtos hidrolisados que formam composto  $[\{(C_6H_5)Te\}_{19}O_{24}Br_5]Br_4 \cdot 12H_2O$ .

Os grupamentos fenila estão arranjados externamente e no interior desta meia esfera estão localizados átomos de bromo e ânions  $Br^-$ , além de inúmeras moléculas desordenadas de solvente. A estrutura como um todo

possui formato de esfera achatada de dimensões 24,98 x 22,23 x 20,08 Å (2,498 x 2,223 x 2,008 nm) com núcleo de  $\text{Te}_{19}\text{O}_{24}\text{Br}_5$  de 18,28 x 18,28 x 4,00 Å. Os átomos de bromo estão envolvidos em interações longas e curtas com os átomos de telúrio. As curtas estão na faixa de 2,796 – 3,119 Å, já as longas estão na faixa de 3,082 – 3,113 Å. Todas as ligações Te-C no cluster são equivalentes e possuem comprimento de ligação na média de 2,102 Å. As ligações entre Te-O variam e possuem comprimento de ligação na média de 1,928 Å. Esta variação é explicada pelos diferentes modos de coordenação que o átomo de telúrio possui ao longo da estrutura: ácido telurínico,  $\text{RTeO}_2\text{Br}$ , anidrido telurínico.

### 3.3.3. Clusters contendo ligações –Te–O–Se–

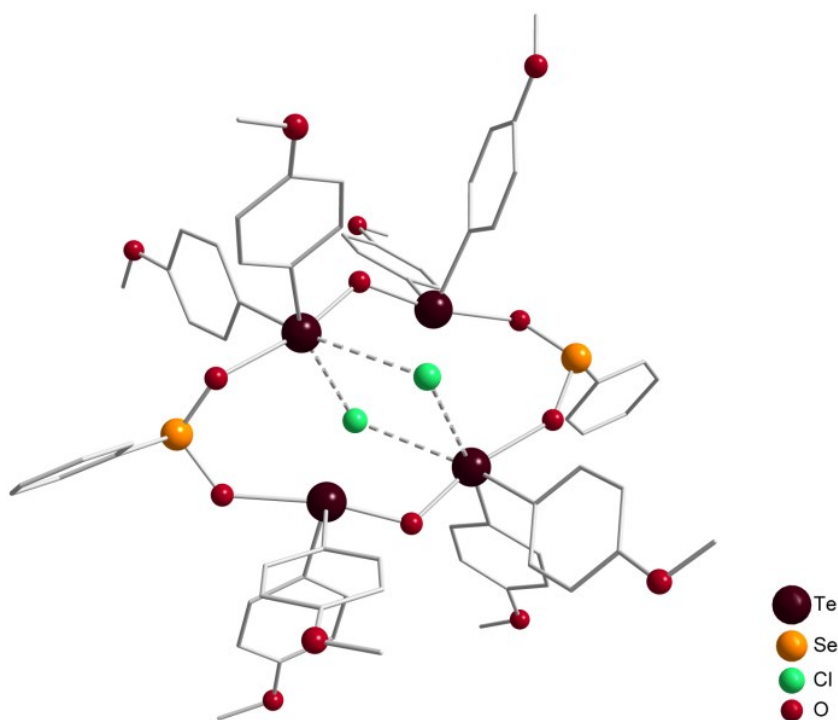
A síntese de compostos contendo ligações Se-O-Te foi realizada por Srungavruksham e Baskar em 2012.<sup>53</sup> Os pesquisadores investigaram a reação de ácidos organoselenínicos com dialetos de diorganotelúrio com objetivo de investigar a influência do grupamento orgânico do ligante frente à estrutura do composto final. A reação entre o ácido fenilselenínico com dihaleto de bis(*p*-metóxiifenil)telúrio (haleto = Cl, Br) resultou no composto de 12 membros  $[(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\mu\text{-PhSeO}_2)(\mu\text{-X})]_2$  (X = Cl, Br). Os átomos de halogênio são estabilizados por interações Te-X e encapuzam a estrutura em ambos os lados, como representado pela Figura 16.

Constatou-se que com a mudança do halogênio há a mudança na orientação do grupo Se-Ph, ocasionando em interações intramoleculares, como a formação de estrutura polimérica supramolecular ao se utilizar iodo na reação (Figura 17) por meio de interações entre o selênio tetravalente com a nuvem de elétrons  $\pi$  do anel aromático, Se- $\pi$  (3,508 Å) sendo menor que a soma dos raios de van de Waals (3,80 Å).

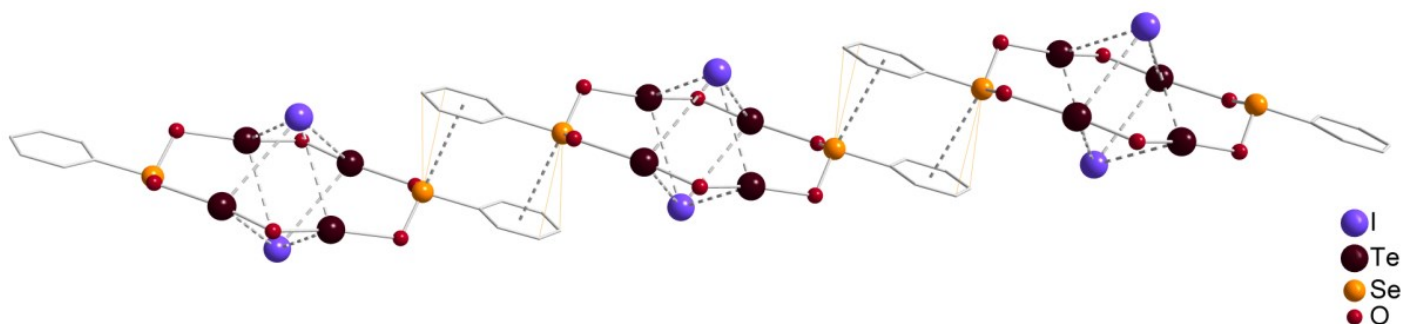
Apesar destas estruturas reportadas abordando o uso do ácido fenilselenínico como ligante na formação de estruturas de propriedades e morfologias não usuais, esta química é pouco explorada. Compostos que contenham ligações Se-O-Te são mais escassos ainda. Segundo uma

<sup>53</sup> Srungavruksham, N. K.; Baskar, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1, 136–142.

pesquisa realizada em 26 de Abril de 2017 na base de dados estruturais Cambridge Structural Database (CSD), existem apenas sete estruturas reportadas contendo este tipo de ligação. Estas observações evidenciam a necessidade em se estudar a síntese e caracterização de novos compostos contendo ligações Se-O-Te.



**Figura 16.** Representação estrutural do composto  $[(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhSeO}_2)(\mu_4\text{-Cl})]_2$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.



**Figura 17.** Representação da estrutura supramolecular do composto  $[(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\mu\text{-O})(\mu\text{-PhSeO}_2)(\mu_4\text{-I})]_2$ , demonstrando interações Se- $\pi$ . Os átomos de hidrogênio e grupos ( $p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$ ) foram omitidos para melhor clareza.

### 3.4. Propriedades do íon ítrio(III)

Os ligantes organocalcogenoxanos possuem em sua estrutura átomos de oxigênio que se comportam como bases de Lewis duras. De acordo com a teoria de Pearson, bases de Lewis duras são átomos doadores de baixa polarizabilidade, elevada eletronegatividade, associados com orbitais de elevada energia e possuem preferência em se ligar aos ácidos de Lewis duros. Estes, por sua vez, são átomos aceptores de elétrons de tamanho pequeno, geralmente metais de estado de oxidação elevado, como por exemplo, o cátion trivalente ítrio(III), um dos íons metálicos mais oxofílicos.<sup>54</sup>

Sua química é comumente discutida juntamente aos lantanídeos<sup>55</sup> em uma classe denominada “terras raras”. Isso se deve ao fato de o ítrio possuir propriedades químicas e físicas similares aos lantanídeos. Seu raio atômico (180 pm) possui tamanho intermediário entre lantânio (188 pm) e lutécio (173 pm), adquirindo elevados números de coordenação, podendo ser capaz de formar complexos nonacoordenados.<sup>56</sup>

Os elementos “terras raras”, grupo que inclui Sc, Y e lantanídeos (La – Lu), constitui uma importante fronteira na tabela periódica, pois possuem uma química única e propriedades físicas diferentes dos elementos do grupo principal. O estado de oxidação geralmente mais estável para estes metais é o estado trivalente +3,<sup>57</sup> modificado apenas em condições extremas. A regra dos 18 elétrons não é adequada para seus respectivos complexos, uma vez que suas estruturas são governadas principalmente por efeitos estéricos dos ligantes e não ao seu número de elétrons. Além disso, mostram um forte comportamento como ácido de Lewis e são altamente oxofílicos.<sup>58</sup> Os óxidos correspondentes destes metais têm se mostrado úteis na síntese de materiais funcionais em várias aplicações tecnológicas como catálise, armazenamento de hidrogênio, magnetos permanentes, etc.<sup>59</sup>

---

<sup>54</sup> Pearson, R. G.; Songstad, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836.

<sup>55</sup> Champion, M. J. D.; Farina, P.; Levason, W.; Reid, G. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 13179.

<sup>56</sup> Wadas, T. J.; Wong, E. H.; Weisman, G. R.; Anderson, C. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2858–2902.

<sup>57</sup> Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; 2ª edição; Butterworth-Heinemann: Grã Bretanha, 1997.

<sup>58</sup> Nishiura, M.; Guo, F.; Hou, Z. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209–2220.

<sup>59</sup> Subbaraman, R.; Sankaranarayanan, S. *Rsc Adv.* **2012**, *2*, 8653–8662.

Os íons trivalentes da série lantanídica são de grande interesse para a pesquisa, pois seu sistema eletrônico  $f$  possui propriedades úteis na catálise, luminescência e magnetismo molecular.<sup>60</sup> Em relação ao ítrio, os lantanídeos possuem uma menor abundância e sua disponibilidade comercial é baixa. Para evitar o desperdício dos mesmos, utilizam-se os derivados de ítrio como “reagentes de testes”, pois os compostos sintetizados poderão ser isoestruturais aos análogos derivados lantanídicos.<sup>61</sup>

A química de coordenação dos íons terras raras trivalentes é caracterizada pela afinidade por ligantes duros e pequenos, preferencialmente ânions carregados como  $F^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $HO^-$ ,  $RO^-$  ou  $NO_3^-$ . A ligação é usualmente descrita como predominantemente iônica e os complexos geralmente possuem elevados números de coordenação, ocasionado pelo tamanho iônico elevado.<sup>62</sup> Outro aspecto importante que deve ser levado em consideração dos complexos contendo íon  $Ln(III)$  é a sua natureza oxofílica e elevada eletropositividade; sendo assim, os derivados organometálicos desses metais frequentemente reagem com compostos que contêm oxigênio para formar os seus respectivos óxidos.<sup>63</sup>

---

<sup>60</sup> Xiao, H.; Zhou, J.; Zhao, R.; Zhang, W.; Huang, Y. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 6032-6039.

<sup>61</sup> Boudalis, A.; Nastopoulos, V.; Perlepes, S. *Trans. Metal Chem.* **2001**, *26*, 276–281.

<sup>62</sup> Champion, M. J. D.; Farina, P.; Levason, W.; Reid, G. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 13179-13189.

<sup>63</sup> Evans, W. J.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Perotti, J. M.; Ziller, J. W. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 89–95.

## Capítulo 4 – Parte Experimental

### 4.1. Materiais e métodos

#### 4.1.1. Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações descritas neste trabalho foram purificados quando necessário de acordo com métodos descritos na literatura.<sup>64</sup> Os materiais de partida sintetizados e produtos obtidos foram purificados por recristalização em solventes adequados, sendo a garantia de pureza dos mesmos realizada por meio de determinação do ponto de fusão e análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, comparando-os com os valores relatados na literatura.

#### 4.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

Os compostos de **1** a **4** foram caracterizados por meio de difração de raios X em monocristal, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectrometria de massas e, complementando, determinou-se o ponto de fusão dos mesmos. Para o composto **1**, realizou-se a análise elementar. Não se realizou a análise elementar para os demais produtos devido à complexidade da estrutura e elevada quantidade de moléculas de água.

##### 4.1.2.1 Análise elementar

A análise elementar do composto **1** foi realizada em aparelho Perkin-Elmer CHN 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP). Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio do respectivo composto.

---

<sup>64</sup> Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. Third ed.; Pergamon Press: Grã Bretanha, 1988.

#### **4.1.2.2 Difração de raios X em monocristal**

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos **1** a **4** foram realizadas no difratômetro Bruker D8 Venture, radiação de Mo K $\alpha$  (0,71073 Å) pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). As estruturas foram resolvidas por métodos diretos com o programa SHELXS-2013 e os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-2013 por meio de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através do programa DIAMOND. Os dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para os compostos **1**, **3** e **4** encontram-se listados nas Tabelas 3 e 4 nesta mesma seção.

#### **4.1.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **1** a **4** foram obtidos em um equipamento Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal de Santa Maria, utilizando pastilhas de KBr (Aldrich), na janela espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.1.2.4. Espectrometria de massa**

Para o composto **1** foi realizada a análise de espectrometria de massa utilizando um espectrômetro de massa MALDI-TOF Autoflex III (Bruker Daltonics, Billerica, MA, USA), de laser ND:YAG; 355 nm, 100 Hz, localizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). 10 mg da amostra foram diluídos em 1 mL de etanol, utilizando-se como matriz o ácido alfa-ciano-4-hidroxicinâmico (HCCA, 10 mg/mL) em acetonitrila P.A 50% e ácido trifluoracético (TFA) 0,3%.



A análise de espectrometria de massa para o composto **2** foi realizada utilizando um espectrômetro de massas com ionização por eletrospray (*ESI-MS*) *ESI-FTICR MS*, um *Ionspec QFT-7 Varian Inc*, pertencente ao Departamento de Biologia, Química e Farmácia da Universidade Livre de Berlim (*Freie Universität Berlin*).

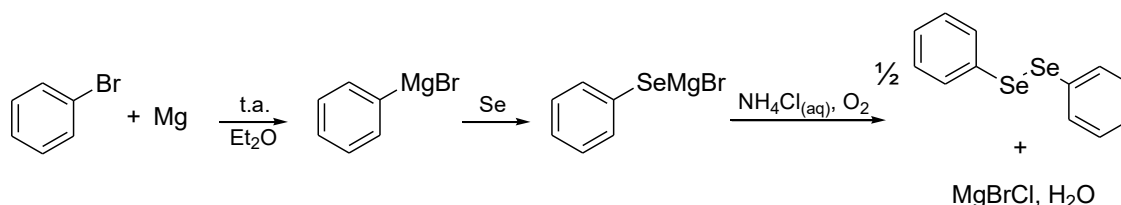
#### 4.1.2.5. Medida do ponto de fusão

Os pontos de fusão dos compostos **1** a **4** foram determinados em aparelho digital *MicroQuímica* modelo *MQAPF-301*, o qual trabalha na faixa de 0 a 360°C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos localizado na Universidade Federal de Santa Maria.

## 4.2. Procedimentos experimentais

### 4.2.1. Síntese dos materiais de partida

#### 4.2.1.1 Disseleneto de difenila – (PhSe)<sub>2</sub>



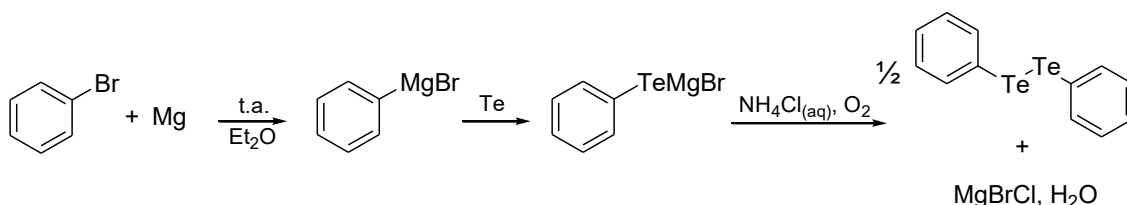
**Esquema 6.** Reações para obtenção de (PhSe)<sub>2</sub>.

Em um balão de três bocas com capacidade de 250 mL previamente flambado, munido de condensador de refluxo e sob atmosfera de argônio, adicionou-se 2,032 g (84 mmol) de magnésio metálico em raspas previamente ativado, 70 mL de éter etílico anidro e alguns cristais de iodo, I<sub>2</sub>. Por meio de funil de adição de líquidos, adicionou-se cuidadosamente 11,93 g (8 mL, 76 mmol) de bromobenzeno até que ocorresse a mudança de coloração de rosa a incolor, indicando o consumo de iodo. Utilizou-se mais 30 mL de éter etílico para garantir que todo o bromobenzeno fosse despejado na reação e, logo após, deixou-se o sistema à temperatura de refluxo. À medida que o magnésio

metálico era consumido, a solução tornou-se marrom-acizentada e após o seu consumo total, adicionou-se 6 g (19,2 mmol) de selênio elementar em seis porções de 1 g com auxílio de funil de adição de sólidos. Quando todo o selênio foi consumido, o sistema foi mantido sob agitação e refluxo por 3 horas. Posteriormente, resfriou-se o sistema com banho de gelo e adicionou-se solução saturada de cloreto de amônio até o meio reacional ser neutralizado. Logo após, deixou-se o meio reacional oxidando em atmosfera ambiente durante 3 horas. Extraiu-se a mistura amarelada com éter etílico e removeu-se o solvente com rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em etanol e o produto cristalino amarelado de (PhSe)<sub>2</sub> foi seco sob vácuo.

**Propriedades:** substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> (312,13 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 78% (4,69 g), baseado no consumo de Se. Ponto de fusão: 62 – 66 °C.

#### 4.2.1.2. Ditelureto de difenila – (PhTe)<sub>2</sub>



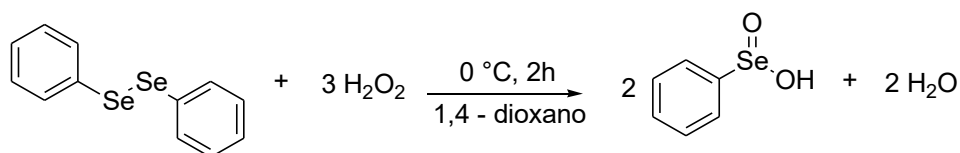
**Esquema 7.** Reações para obtenção de (PhTe)<sub>2</sub>.

Em um balão de três bocas previamente flambado, com capacidade de 250 mL, acoplado a um condensador de refluxo e sob atmosfera inerte, adicionou-se 2,43 g (0,10 mol) de magnésio ativado, alguns cristais de iodo elementar e 100 mL de THF. Em seguida, gotejou-se lentamente 15,70 g (10,50 mL; 100 mmol) de bromobenzeno via funil de adição de líquidos. Assim que todo bromobenzeno foi adicionado, retirou-se o funil de adição de líquidos, fechou-se o sistema rapidamente e submeteu-se o sistema a temperatura de refluxo até se iniciar a reação. Após o consumo total de magnésio, acrescentou-se 12,76 g (100 mmol) de telúrio elementar em quatro porções, agitando-se a mistura por mais 1 hora após todo o consumo do telúrio

adicionado. Posteriormente, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio gota a gota. Deixou-se a mistura sob agitação em sistema aberto para oxidação. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em hexano e os cristais assim obtidos foram secos sob vácuo.

**Propriedades:** substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar;  $C_{12}H_{10}Te_2$  ( $409,40 \text{ g mol}^{-1}$ ). Rendimento: 79% (16,17 g; 39,50 mmol), baseado no consumo de telúrio. Ponto de fusão: 65 – 67 °C.

#### 4.2.1.3. Ácido fenilselenínico – $PhSe(O)_2H$

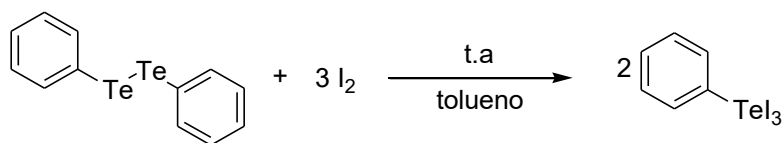


**Esquema 8.** Reação de síntese do ácido fenilselenínico.

Em um balão com capacidade de 50 mL, munido de sistema de agitação magnética, dissolveu-se 0,280 g (0,897 mmol) de disseleneto de difenila em 5 mL de 1,4-dioxano P.A. Então, submeteu-se o sistema a resfriamento com banho de gelo e adicionou-se 0,4 mL de peróxido de hidrogênio 30% gota a gota. Conforme era adicionado o peróxido de hidrogênio, a solução antes amarelada tornou-se translúcida, formando o ácido fenilselenínico na forma de um sólido branco. Após 2 horas, filtrou-se o sólido branco e lavou-se com 10 mL de éter etílico P.A. e, posteriormente, secou-se o produto sob vácuo.

**Propriedades:** Substância amorfa de coloração branca, estável ao ar;  $C_6H_6O_2Se$  ( $189,07 \text{ g mol}^{-1}$ ). Rendimento: 55% (0,188 g), baseado no consumo de disseleneto de difenila. Ponto de fusão: 109 – 113 °C.

#### 4.2.1.4 Triiodeto de feniltelúrio(IV) – PhTel<sub>3</sub>



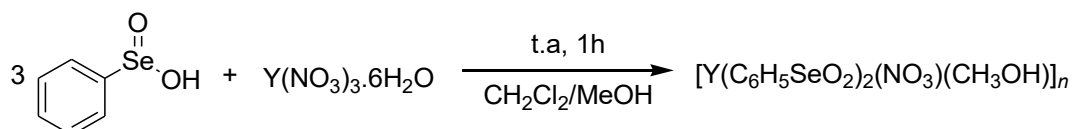
**Esquema 9.** Reação de obtenção do triiodeto de feniltelúrio(IV).

Em um balão com capacidade de 100 mL, dissolveu-se 0,105 g (0,253 mmol) de ditelureto de difenila em 10 mL de tolueno P.A. A esta solução, adicionou-se gota a gota 0,195 g (0,769 mmol) de iodo, I<sub>2</sub>, dissolvido em 50 mL de tolueno. À medida que o iodo era adicionado, um precipitado vermelho escuro era formado, indicando a formação do produto. Após 1 hora, o precipitado foi recolhido por filtração e seco sob vácuo.

**Propriedades:** sólido amorfo de coloração vermelha escura, estável ao ar; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>I<sub>3</sub>Te (583,3 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 88% (0,263 g), baseado na quantidade de ditelureto de difenila. Ponto de fusão: começa a decompor em 190 °C.

#### 4.2.2. Síntese dos compostos

##### 4.2.2.1. Composto 1 – [Y(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub>



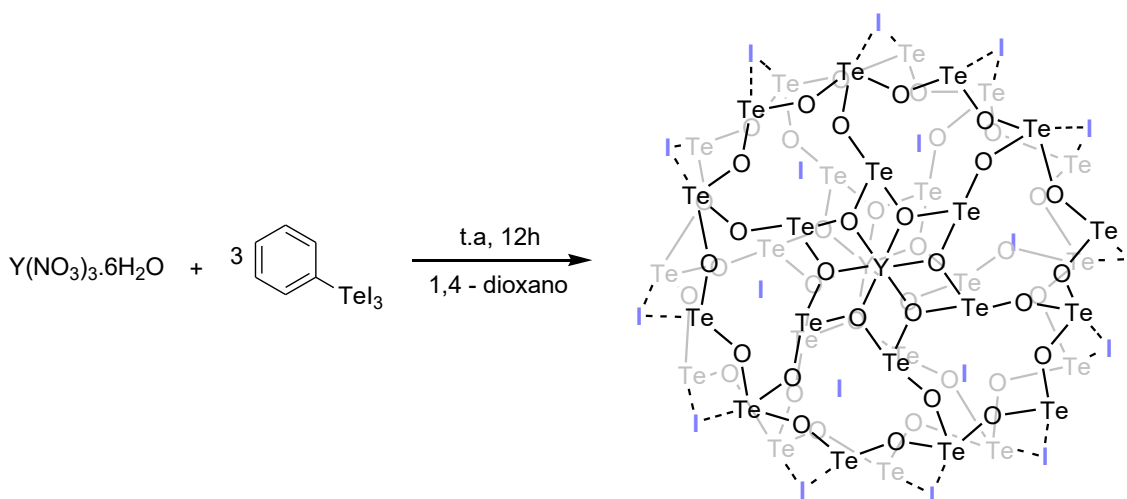
**Esquema 10.** Reação de obtenção do composto 1, [Y(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SeO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>OH)]<sub>n</sub>.

Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,015 g (0,044 mmol) de nitrato de ítrio(III) hexahidratado juntamente com 1 mL de diclorometano P.A. e 1 mL de metanol P.A., mantendo o sistema sob agitação magnética e temperatura ambiente. Logo após, adicionou-se 0,025 g (0,132 mmol) de ácido fenilselenínico e mais 1 mL de metanol. Após 1 hora, filtrou-se a solução translúcida e incolor sob celite. Após uma semana, obtiveram-se

pequenos cristais agulha incolores em grande quantidade. Os cristais foram submetidos à análise por difração de raios X.

**Propriedades:** substância cristalina incolor, estável ao ar.  $C_{12}H_{12}NO_8Se_2Y$  (545,053 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 54%, baseado no  $Y(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$  utilizado. Ponto de fusão: 260 – 265 °C. Análise elementar: teórico: C = 26,28%, H = 2,21%, N = 2,53%; experimental: C = 26,41%, H = 2,24%, N = 2,56%.

#### 4.2.2.2. Composto 2 – $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}\{Y(NO_3)(H_2O)\}_2]^{16+}$

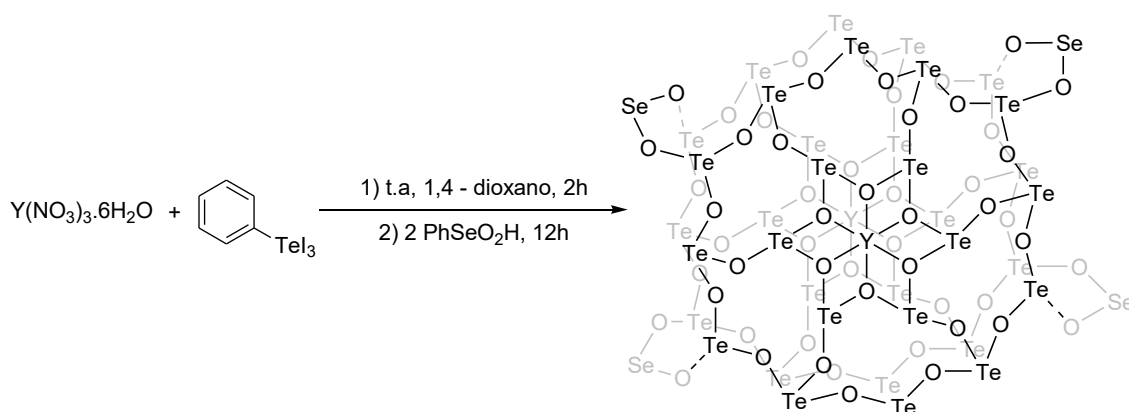


**Esquema 11.** Reação de obtenção do composto 2,  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}\{Y(NO_3)(H_2O)\}_2]^{16+}$ . Os grupamentos fenila ligados aos átomos de telúrio foram omitidos para melhor clareza.

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,058 g (0,0994 mmol) de triiodeto de feniltelúrio(IV) e 0,013 g (0,0331 mmol) de nitrato de ítrio(III) hexahidratado juntamente com 4 mL de 1,4-dioxano P.A. Submeteu-se o sistema a agitação magnética em atmosfera aberta por 12h. Observou-se que o triiodeto de feniltelúrio não foi totalmente consumido, porém houve mudança da coloração da solução, a qual passou de vermelha para amarela. Posteriormente, filtrou-se a solução. A partir da medida do ponto de fusão do precipitado, constatou-se que este realmente era o triiodeto de feniltelúrio que não reagiu. Após aproximadamente uma semana, cristais tetragonais de coloração bordô foram obtidos a partir da solução-mãe e submetidos à análise por difração de raios X.

**Propriedades:** substância cristalina de coloração bordô, instável na ausência de solvente.  $C_{216}H_{180}O_{56}N_2I_{18}Te_{36}Y_2$  ( $1.0755,412 \text{ g mol}^{-1}$ ). Rendimento: 31%, baseado no  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  utilizado. Ponto de fusão: decomposição inicia em  $234 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantém-se assim acima de  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2.3. Composto 3 – $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2\}_2]^{12+}$

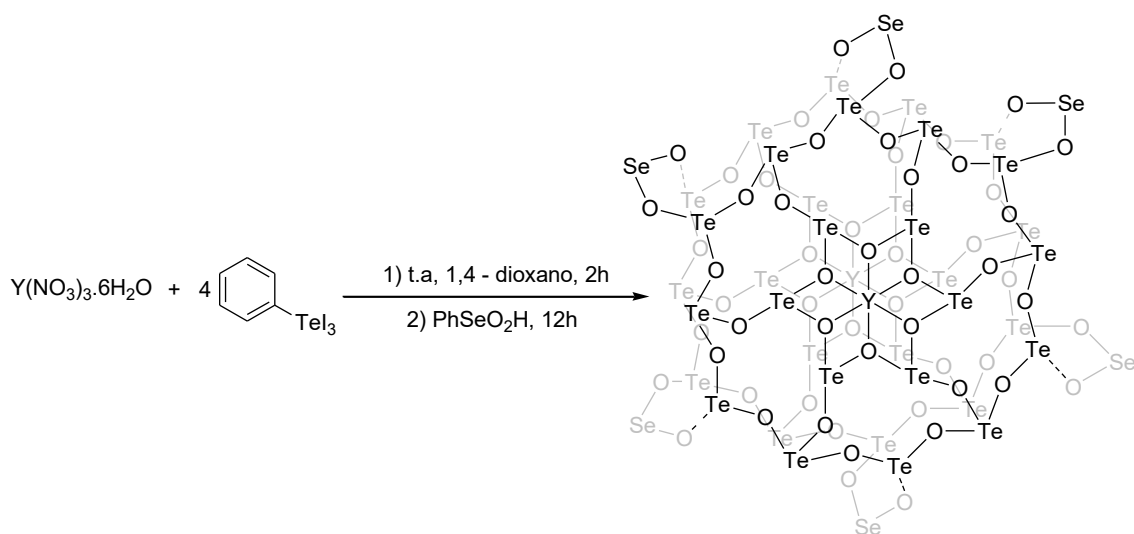


**Esquema 12.** Reação de obtenção do composto **3**,  $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2\}_2]^{12+}$ . Os grupamentos fenila ligados aos átomos de telúrio e selênio foram omitidos para melhor clareza.

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,031 g (0,0529 mmol) de triiodeto de feniltelúrio(IV) juntamente com 0,020 g (0,0529mmol) de nitrato de ítrio(III) hexahidratado e 3 mL de 1,4-dioxano P.A. Submeteu-se o sistema a agitação magnética em atmosfera aberta por 2 horas. Em seguida, adicionou-se 0,020 g (0,1058 mmol) de ácido fenilselenínico e mais 2 mL de 1,4-dioxano, deixando a mistura reagir por 12 horas. Ao adicionar o ácido fenilselenínico, observou-se que houve o desaparecimento da turbidez da solução, tornando-a levemente marrom claro. Após esse período, filtrou-se a solução sob celite. Observou-se a formação de cristais amarelos na solução-mãe após duas semanas, os quais foram submetidos à análise por difração de raios X.

**Propriedades:** substância cristalina de coloração amarela, instável na ausência de solvente.  $C_{240}H_{200}O_{64}N_2Se_4Te_{36}Y_2$  ( $9223,383 \text{ g mol}^{-1}$ ). Rendimento: 42%, baseado no  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  utilizado. Ponto de fusão:  $248 - 252 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2.4. Composto 4 – $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3\}_2]^{10+}$



**Esquema 13.** Reação de obtenção do composto **4**,  $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3\}_2]^{10+}$ . Os grupamento fenila ligados aos átomos de telúrio e selênio foram omitidos para melhor clareza.

Em um balão de 50 mL, adicionou-se 0,099 g (0,1692 mmol) de triiodeto de feniltelúrio(IV) juntamente com 0,016 g (0,0423 mmol) de nitrato de ítrio(III) hexahidratado e 3 mL de 1,4-dioxano P.A. Submeteu-se o sistema a agitação magnética em atmosfera aberta por 2 horas. Em seguida, adicionou-se 0,008 g (0,0423 mmol) de ácido fenilselenínico e mais 2 mL de 1,4-dioxano, deixando a mistura reagir por 12 horas. Devido à quantidade de triiodeto de feniltelúrio(IV), o surgimento do precipitado vermelho não foi suprimido pela adição do ácido fenilselenínico; porém, a solução tornou-se marrom claro, conforme ocorre também para o composto **3**. Após esse período, filtrou-se a solução. Por meio de análise de ponto de fusão, constatou-se que o precipitado era o triiodeto de feniltelúrio(IV). Observou-se a formação de cristais amarelos na solução-mãe após duas semanas, os quais foram submetidos à análise por difração de raios X.

**Propriedades:** substância cristalina de coloração amarela, instável na ausência de solvente.  $C_{252}H_{210}O_{68}N_2Se_6Te_{36}Y_2$  (9599,508 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 15%, baseado no  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  utilizado. Ponto de fusão: 280 – 295 °C.

**Tabela 3.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para o composto **1**.

	<b>1</b>
Fórmula molecular	(C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Se <sub>2</sub> Y) <sub>n</sub>
Massa molar	558,07
Temperatura (K)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, P2 <sub>1</sub> /c
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	7,028(10)
<i>b</i> (Å)	19,41(3)
<i>c</i> (Å)	13,08(5)
α (°)	90
β (°)	92,97(7)
γ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	11781,0(5)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	4; 2,081
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	7,401
<i>F</i> (000)	1076
Tamanho do cristal (mm)	0,129 x 0,064 x 0,043
Região de varredura angular θ (°)	2,615 a 28,293
Região de varredura dos índices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Número de reflexos coletados	19274
Número de reflexos independentes [R(int)]	4328 [0,1902]
Integralidade da medida	99,7 %
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,7457 e 0,4909
Dados/restrições/parâmetros	4328/6/202
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,076
Índices <i>R</i> finais [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1477 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,3698
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,2596 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,4148
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	3,070 e -2,085

\*  $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$ ;  $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2/(wF_o^2)]^{1/2}$ .



**Tabela 4.** Dados da coleta de intensidades de difração e dos refinamentos das estruturas cristalinas calculadas para os compostos **3** e **4**.

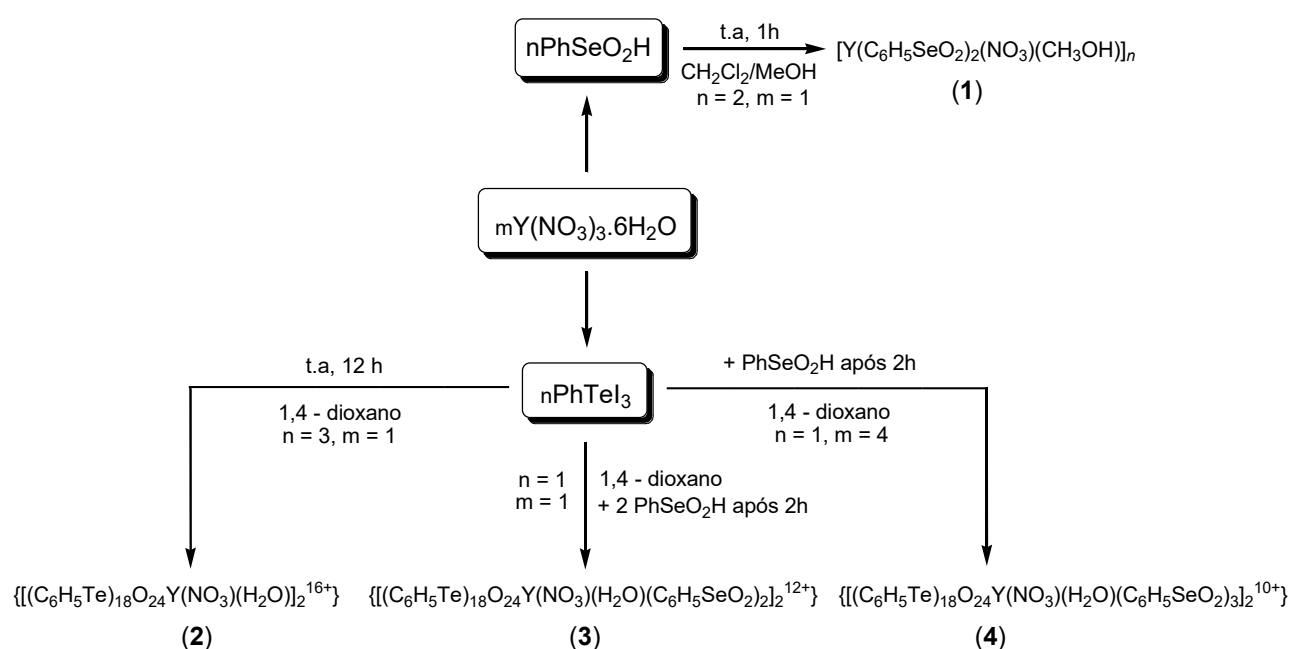
	<b>3</b>	<b>4</b>
Fórmula molecular	C <sub>240</sub> H <sub>190</sub> N <sub>10</sub> O <sub>86</sub> Se <sub>4</sub> Te <sub>36</sub> Y <sub>2</sub>	C <sub>252</sub> H <sub>210</sub> N <sub>2</sub> O <sub>68</sub> Se <sub>6</sub> Te <sub>36</sub> Y <sub>2</sub>
Massa molar	9223,383	9599,508
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Triclínico, $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
$a$ (Å)	21,894(2)	21,135(16)
$b$ (Å)	23,313(3)	22,087(16)
$c$ (Å)	23,437(2)	22,867(18)
$\alpha$ (°)	96,254(4)	95,940(2)
$\beta$ (°)	116,873(4)	115,243(2)
$\gamma$ (°)	113,525(4)	115,156(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	9151,0(18)	8194,2(11)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	4; 1,756	2; 2,237
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	3,592	5,093
$F(000)$	8364	5114
Tamanho do cristal (mm)	0,056 x 0,089 x 0,186	0,336 x 0,133 x 0,113
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,205 a 28,313	2,259 a 26,461
Região de varredura dos índices	-28 $\leq h \leq$ 29 -31 $\leq k \leq$ 31 -31 $\leq l \leq$ 31	-25 $\leq h \leq$ 26 -27 $\leq k \leq$ 27 -28 $\leq l \leq$ 28
Número de reflexos coletados	147849	179080
Número de reflexos independentes [R(int)]	45163 [0,0576]	33068 [0,0917]
Integralidade da medida	99,9 %	98,7 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,7453 e 0,5133	0,4545 e 0,9861
Dados/restrições/parâmetros	45163/720/1457	33068/0/1063
Goodness-of-fit em $F^2$	1,041	1,907
Índices $R$ finais [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0980$ $wR_2 = 0,2787$	$R_1 = 0,1708$ $wR_2 = 0,4485$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,1843$ $wR_2 = 0,3353$	$R_1 = 0,2647$ $wR_2 = 0,5219$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	8,028 e -3,842	20,782 e -6,414

\*  $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$ ;  $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)/(wF_o^2)]^{1/2}$ .

## Capítulo 5 – Resultados e Discussão

### 5.1. Apresentação

A possibilidade de sintetizar polímeros de coordenação e clusters macromoleculares, empregando o uso de derivados de organocalcogenoxanos juntamente com íon metálico ítrio(III), motivou os estudos e pesquisas deste trabalho. O Esquema 14 apresenta as reações realizadas durante o trabalho:



**Esquema 14.** Síntese dos compostos 1 – 4.

Inicialmente, a coordenação do ânion fenilseleninato ( $\text{PhSeO}_2^-$ ), proveniente da deprotonação do ácido fenilselenínico, ao centro metálico de forte caráter oxofílico ítrio(III), levou à formação do composto **1**, um polímero de coordenação. Os clusters macromoleculares (**2 – 4**) foram sintetizados por meio da hidrólise e posterior condensação de triiodetos de feniltelúrio(IV) e, neste caso, supõe-se que o íon ítrio(III) atua como *template* na formação de tais estruturas, uma vez que não foi possível sintetizá-las sem a presença desse íon. Existem duas unidades comuns aos três compostos, denominadas meia esferas  $\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)\}^{+8}$ , sendo estes compostos diferenciados pelas espécies que interligam as meia esferas e seu preenchimento. O composto **2** possui um anel de iodo, formando interações

Te...I que estabilizam a estrutura, por isso é considerado como um cluster macromolecular. Por outro lado, os compostos **3** e **4** são estabilizados pela presença de fenilseleninatos que realizam ligações em ponte entre Se-O-Te por meio de interações eletrostáticas, sendo também considerados clusters macromoleculares, além de ânions localizados dentro e fora da cavidade da estrutura que promovem o balanceamento de cargas.

Em um primeiro momento, investigou-se apenas o uso do fenilseleninato como ligante para formar complexos com diversos sais de íons metálicos, como haletos e nitratos de Fe<sup>III</sup>, Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup> e In<sup>III</sup>. Todavia, a partir de várias tentativas, obtiveram-se os mesmos complexos metálicos simples já encontrados na literatura. Sendo assim, optou-se por utilizar o íon Y<sup>III</sup>, visto que ainda não existem estruturas provenientes deste íon e também porque este possui a capacidade em alcançar números de coordenação elevados, obtendo-se o composto **1**, um polímero de coordenação.

O ácido fenilselenínico (PhSeO<sub>2</sub>H) é sintetizado por meio da oxidação controlada do disseleneto de difenila; contudo, quando ocorre um excesso de oxidação, forma-se o ácido fenilselenônico (PhSeO<sub>3</sub>H), um sólido de coloração também branca. Em algumas tentativas de sintetizar o ácido fenilselenínico, obteve-se a presença do ácido fenilselenônico e, ao reagir-lo com os sais metálicos, o íon PhSeO<sub>3</sub><sup>-</sup> não se coordenava ao centro metálico e atuava apenas como contra-íon dos complexos obtidos. Sendo assim, a síntese do ácido fenilselenínico foi devidamente otimizada para que não houvesse posterior formação do ácido fenilselenônico.

Pensando na possibilidade de formar estruturas análogas ao composto **1** com derivados de telúrio, utilizou-se haletos de telúrio(IV), os quais são capazes de hidrolisar e formar ácido feniltelurínico. Contudo, devido a diferenças de comportamento que o telúrio apresenta frente ao selênio, obteve-se o composto **2**, um cluster macromolecular que possui diversas características interessantes, as quais serão discutidas mais detalhadamente no decorrer deste capítulo. De uma maneira geral, o composto **2** é um cluster formado por duas grandes unidades de Te<sub>18</sub>O<sub>24</sub> que possuem íon Y<sup>III</sup> central, estabilizadas por interações entre Te...I, sendo estes provenientes de dois anéis I<sub>18</sub> dispostos entre essas unidades. Os grupamentos fenila estão ligados ao telúrio e estão dispostos perpendicularmente à

superfície deste esqueleto compondo a parte hidrofóbica da estrutura; já os anéis de iodo que preenchem a cavidade da estrutura compõe a parte hidrofílica.

A partir do composto **2**, formado pelo esqueleto  $\text{Te}_{18}\text{O}_{24}$ , reagiu-se o haleto de feniltelúrio(IV) com ácido fenilselenínico e sal de ítrio(III) já utilizado a fim de obter estrutura com ligações calcogênio-oxigênio do tipo  $-\text{O}-\text{Se}-\text{O}-\text{Te}-\text{O}-$  intercaladas; contudo, devido à estabilidade das ligações entre  $\text{Te}-\text{O}$  do esqueleto  $\text{Te}_{18}\text{O}_{24}$  e às fracas interações entre  $\text{Te}\cdots\text{I}$ , os anéis de iodo foram substituídos do corpo estrutural por quatro (**3**) ou seis (**4**) fenilseleninatos, mantendo as duas unidades interligadas por interações eletrostáticas  $\text{Se}-\text{O}\cdots\text{Te}-\text{O}$ . Estas duas estruturas, assim como o composto **2**, apresentam duas unidades  $\text{Te}_{18}\text{O}_{24}$  com íon  $\text{Y}^{\text{III}}$  central, uma parte hidrofóbica composta por grupos fenila localizados na superfície do esqueleto teluroxano, uma parte hidrofílica preenchida por ânions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}_3^-$  e moléculas de solvente – sugerindo que estes clusters possuem potencial aplicação no ramo da química *guest-host*.

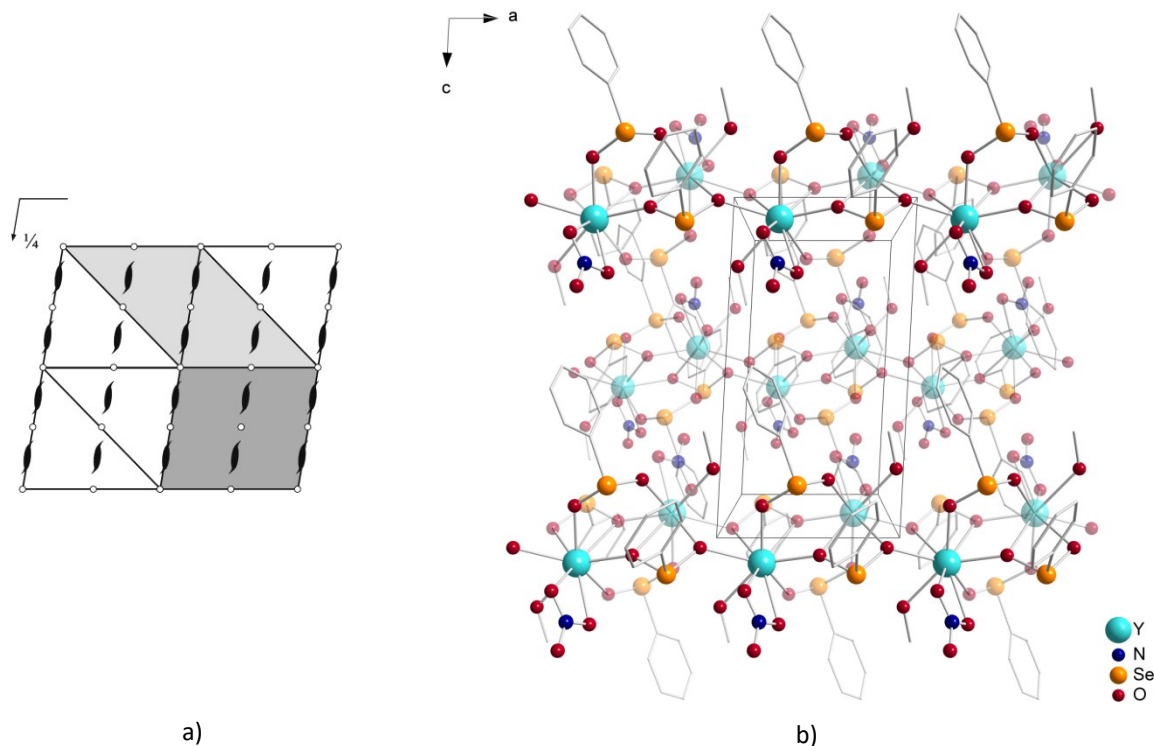
## 5.2. Discussão do composto **1** – $[\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_3\text{OH})]_n$

O composto **1**, um polímero de coordenação, foi obtido pela coordenação do fenilseleninato,  $\text{PhSeO}_2^-$ , ao centro metálico fortemente oxofílico de  $\text{Y}^{\text{III}}$ . A partir da estrutura obtida, pode-se observar os diferentes modos de coordenação que o ligante adquire na estrutura: modo de coordenação em ponte, realizando ligações entre os íons  $\text{Y}^{\text{III}}$  e ainda um modo de coordenação raro do tipo híbrido, onde o ligante atua como quelato e os átomos de oxigênio do ligante realizam ligações em ponte entre diferentes  $\text{Y}^{\text{III}}$ .

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **1** cristaliza no sistema monoclínico, grupo espacial  $P2_1/c$  (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*).<sup>65</sup> A representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária monoclínica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  e a representação sistemática da cela unitária do composto **1** estão representados na Figura 18.

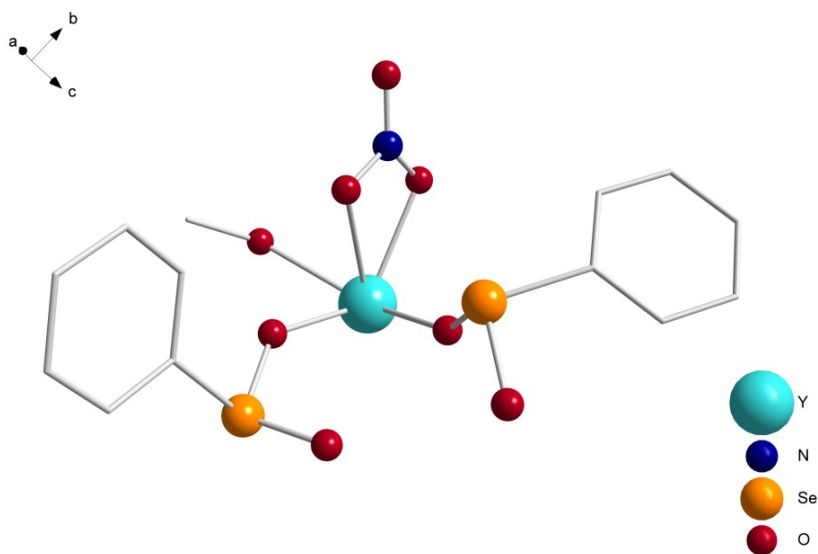
---

<sup>65</sup> Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2nd ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.



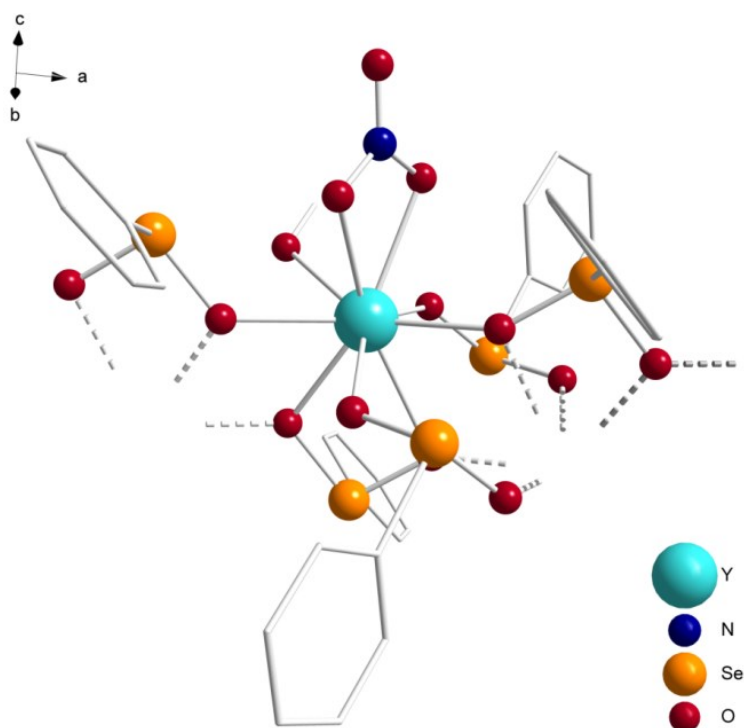
**Figura 18.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/c$  (extraído da *International Tables for Crystallography*) e (b) representação sistemática da cela unitária do composto **1**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A representação da unidade assimétrica do composto **1** está representado na Figura 19. As informações adicionais sobre a coleta de dados da estrutura cristalina do composto **1** se encontra na Tabela 3 contida na sessão Capítulo 4 – Parte Experimental.



**Figura 19.** Representação da unidade assimétrica do composto **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

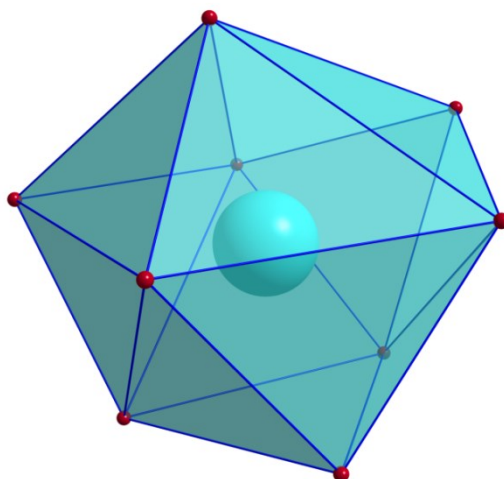
Conforme demonstrado na Figura 20, o íon  $Y^{III}$  é nonacoordenado e sua esfera de coordenação é composta por um íon nitrato, uma molécula de metanol (proveniente do solvente utilizado), um fenilseleninato híbrido (quelante no qual os átomos de oxigênio realizam ligações em ponte) e quatro fenilseleninatos que realizam ligações em ponte. A geometria descrita na literatura para o íon ítrio(III) do composto **1** é denominada prismática trigonal monoencapuzada distorcida, sendo do tipo *muffin*, geometria nonacoordenada rara.<sup>66</sup>



**Figura 20.** Esfera de coordenação do ítrio(III) no composto **1**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

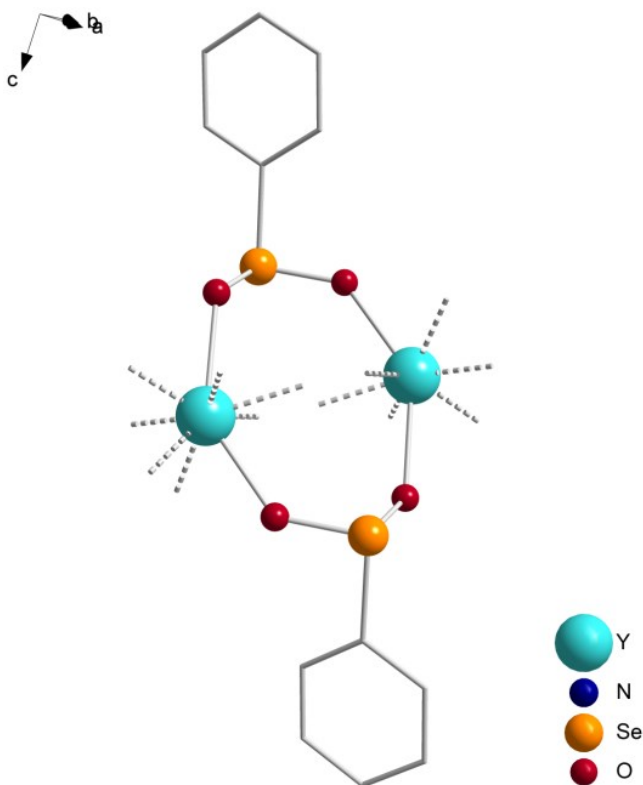
A Figura 21 mostra o poliedro de coordenação, no qual uma molécula de metanol encapuzo o íon ítrio(III) e três átomos de oxigênio formam a parte basal: dois oxigênios provenientes de dois ligantes fenilseleninato em ponte e um oxigênio de um fenilseleninato quelato. A parte cíclica pentagonal distorcida é formada por dois oxigênios de um nitrato, dois oxigênios de dois ligantes fenilseleninato em ponte e um oxigênio de um fenilseleninato quelante.

<sup>66</sup> Ruiz-Martínez, A.; Casanova, D.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1291–1303.



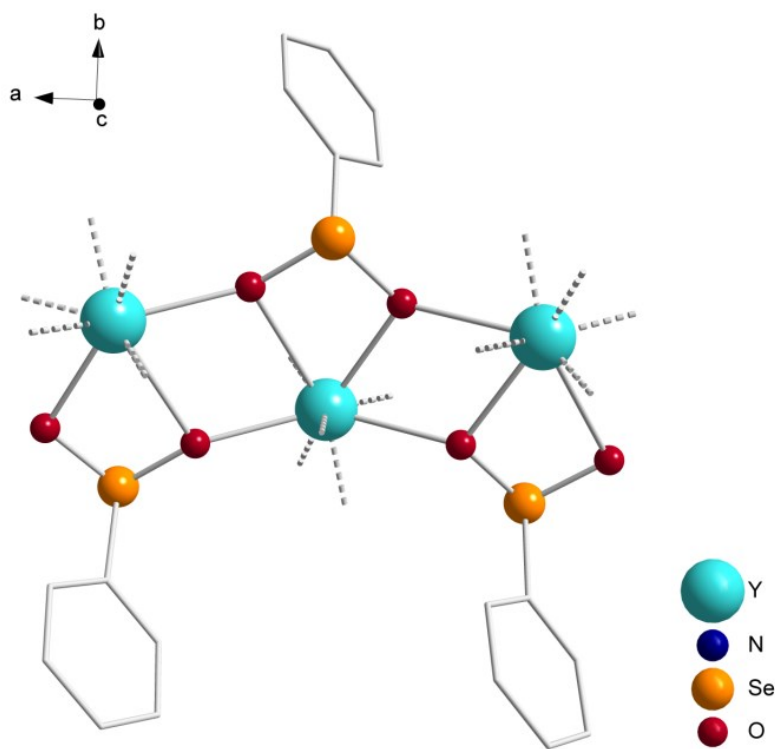
**Figura 21.** Representação do poliedro de coordenação do átomo de ítrio.

Observa-se que o ligante fenilseleninato adota dois modos diferentes de coordenação no composto **1**: ponte e quelato. A Figura 22 mostra com maior elucidação o modo de coordenação em ponte que o ligante fenilseleninato realiza entre os dois átomos de ítrio, possibilitando a formação da estrutura polimérica.



**Figura 22.** Representação das ligações em ponte realizadas pelo  $\text{PhSeO}_2^-$ . Os átomos de hidrogênio e átomos ligados aos íons ítrio(III) foram omitidos para melhor clareza.

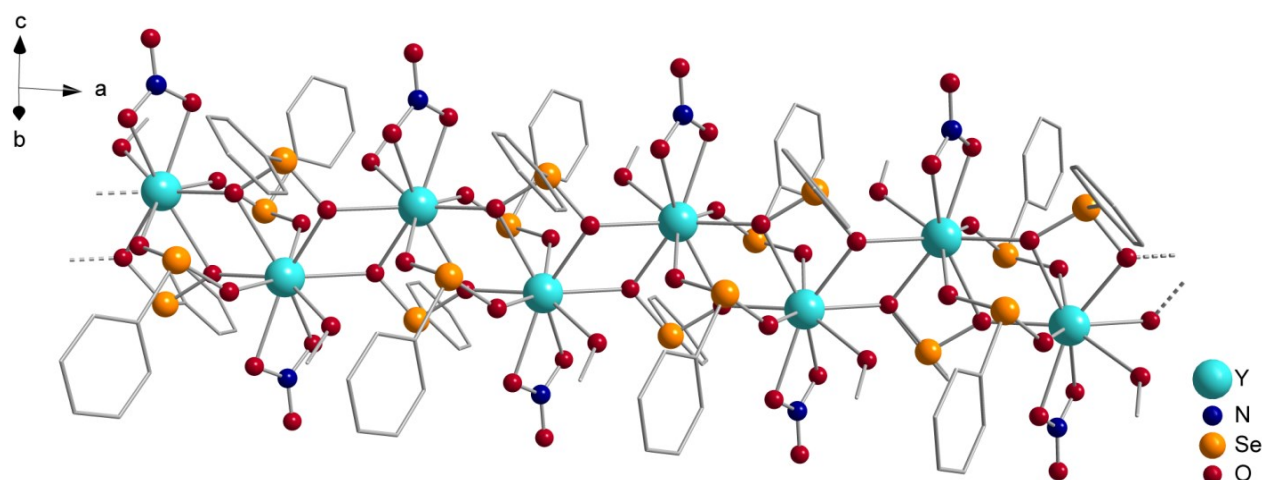
Além do modo de coordenação em ponte, existe um ligante fenilseleninato para cada ítrio que realiza coordenação de modo híbrido, conforme representado pela Figura 23, no qual o ligante fenilseleninato atua como ligante quelato e os átomos de oxigênio realizam ponte entre dois diferentes ítrio(III), comprovando a versatilidade que este ligante possui ao se coordenar ao íon metálico em um mesmo composto. Este é um caso raro onde o fenilseleninato encontra-se coordenado de modo quelato a um único átomo de ítrio, uma vez que este ligante é comumente encontrado realizando pontes entre íons metálicos devido ao elevado ângulo de torção entre os átomos de oxigênio.



**Figura 23.** Representação do composto **1** evidenciando os modos de coordenação quelato e em ponte que o ligante fenilseleninato realiza. Os átomos de hidrogênio e átomos ligados aos íons ítrio(III) foram omitidos para melhor clareza.

Estes modos de coordenação proporcionam a formação da estrutura polimérica unidimensional que cresce ao longo do eixo cristalográfico *a*, conforme representado pela Figura 24.





**Figura 24.** Projeção estrutural do composto  $[Y(C_6H_5SeO_2)_2(NO_3)(CH_3OH)]_n$  (**1**), um polímero de coordenação unidimensional. Os átomos de hidrogênio foram removidos para melhor clareza.

A análise espectroscópica na região do infravermelho para o composto **1** (Figura 25), quando comparada com os dados da análise para o ligante ácido fenilselenínico (Figura 26), mostra o aparecimento de uma banda em  $804\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento  $\nu(\text{Se-O})_{\text{assim}}$  no ligante  $\text{PhSeO}_2^-$  e ausência da banda na região  $2692,26\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à vibração  $\nu(\text{O-H})$  do ligante livre. Estes estiramentos indicam a coordenação do ligante  $\text{PhSeO}_2^-$  ao centro metálico e formação do complexo. As bandas localizadas em  $1095\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{C-O})$  e  $\nu(\text{O-H})$ , respectivamente, referentes ao metanol coordenado no composto **1**. A coordenação bidentada do nitrato ao centro metálico de ítrio(III) é comprovada pela presença de dois estiramentos vibracionais em  $1027,55\text{ cm}^{-1}$  e  $1497,46\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento  $\nu(\text{O-N-O})$ .

No espectro de massas a partir da ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI-TOF-MS) do composto **1**, representado pela Figura 27, pode-se observar alguns picos referentes aos seus fragmentos, listados na Tabela 5. Nesta técnica, utilizou-se como aduto o ácido trifluoroacético, abreviado por TFA.

Em um primeiro momento, tentou-se realizar alterações estruturais do polímero utilizando coligantes (bipiridina e fenantrolina) e sonda de ultrassom, porém, não foi possível realizar a clivagem do polímero. Observou-se, também, a presença de um sítio lábil na esfera de coordenação do complexo, o qual é ocupado pelo solvente utilizado.

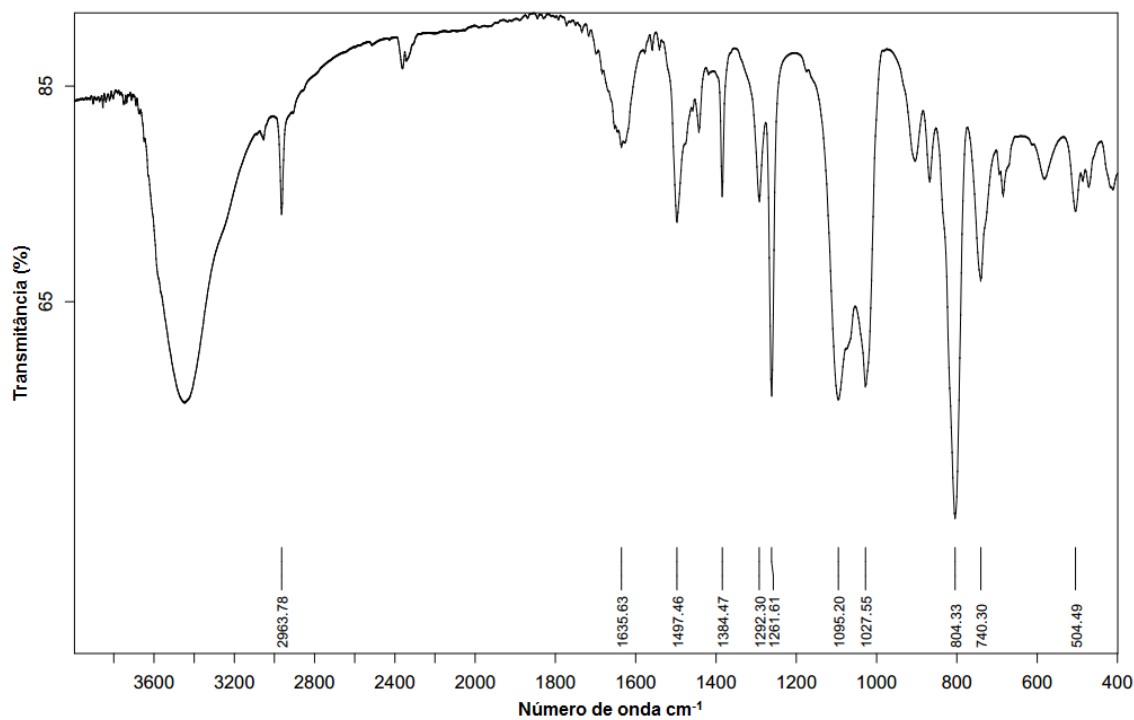


Figura 25. Espectro de infravermelho do composto 1.

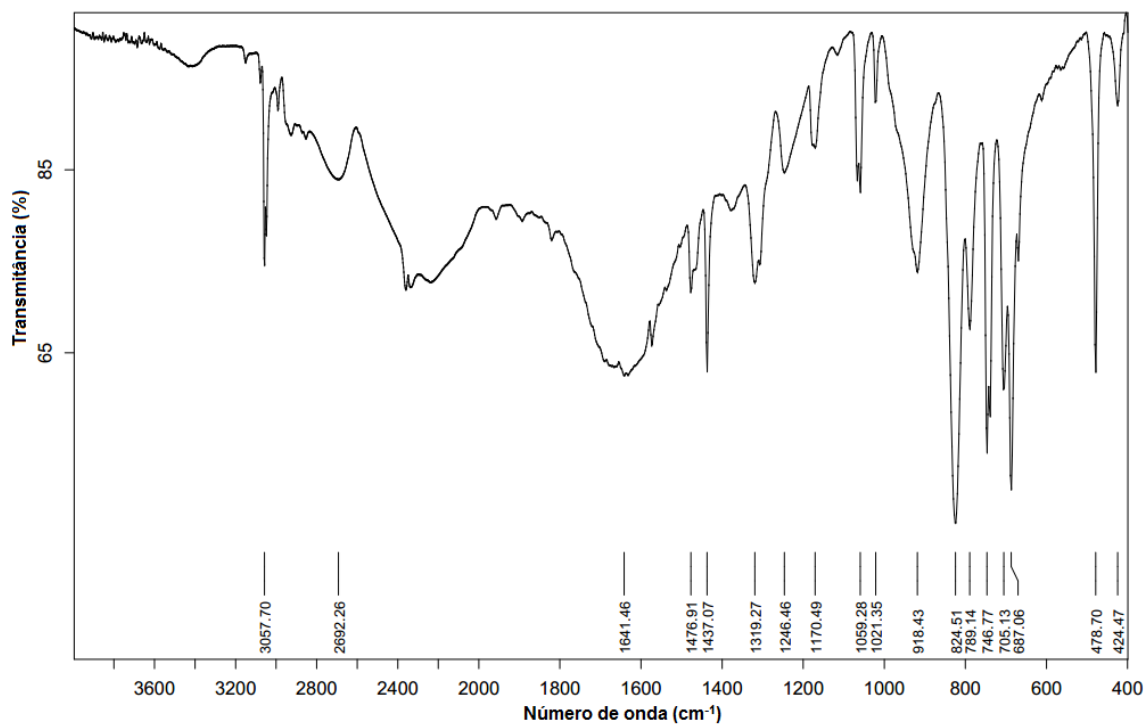
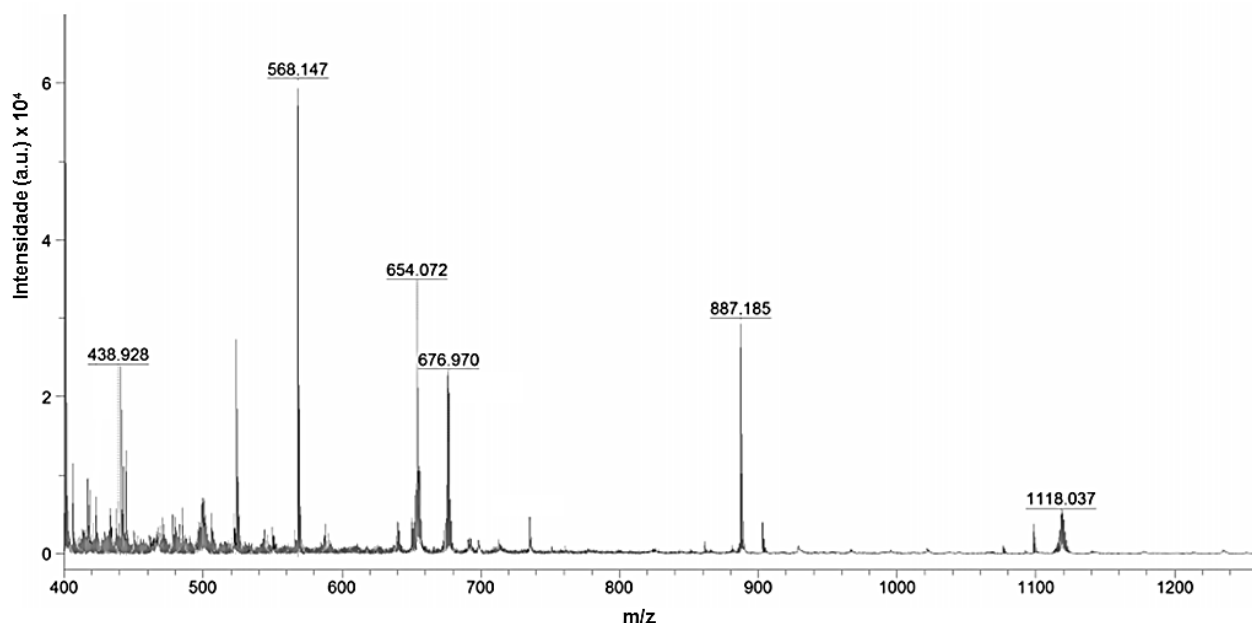


Figura 26. Espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico.



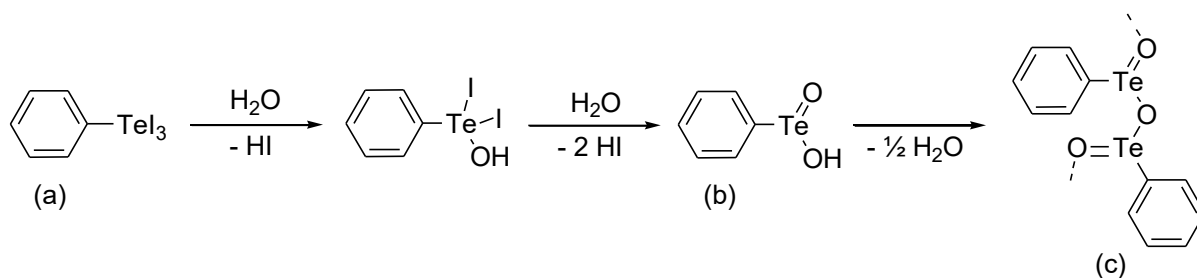
**Figura 27.** Espectro de massas MALDI-TOF-MS do composto **1**.

**Tabela 5.** Principais fragmentos do composto **1** e seus respectivos picos.

Fragmento	m/z
$[\text{Y}(\text{PhSeO}_2)_3(\text{TFA})]$	438,928
$[\text{Y}(\text{PhSeO}_2)(\text{NO}_3)(\text{OH})_5(\text{CH}_3\text{O})(\text{TFA})]^+$	568,147
$[\text{Y}(\text{PhSeO}_2)_2(\text{NO}_3)\text{O}_2(\text{TFA}) + \text{H}^+]$	676,970
$[\text{Y}_2(\text{PhSeO}_2)_3\text{O}_2(\text{TFA})]$	887,185
$[\text{Y}_3(\text{PhSeO}_2)_2\text{O}_7(\text{NO}_3)_4(\text{TFA}) + \text{H}^+]$	1118,037

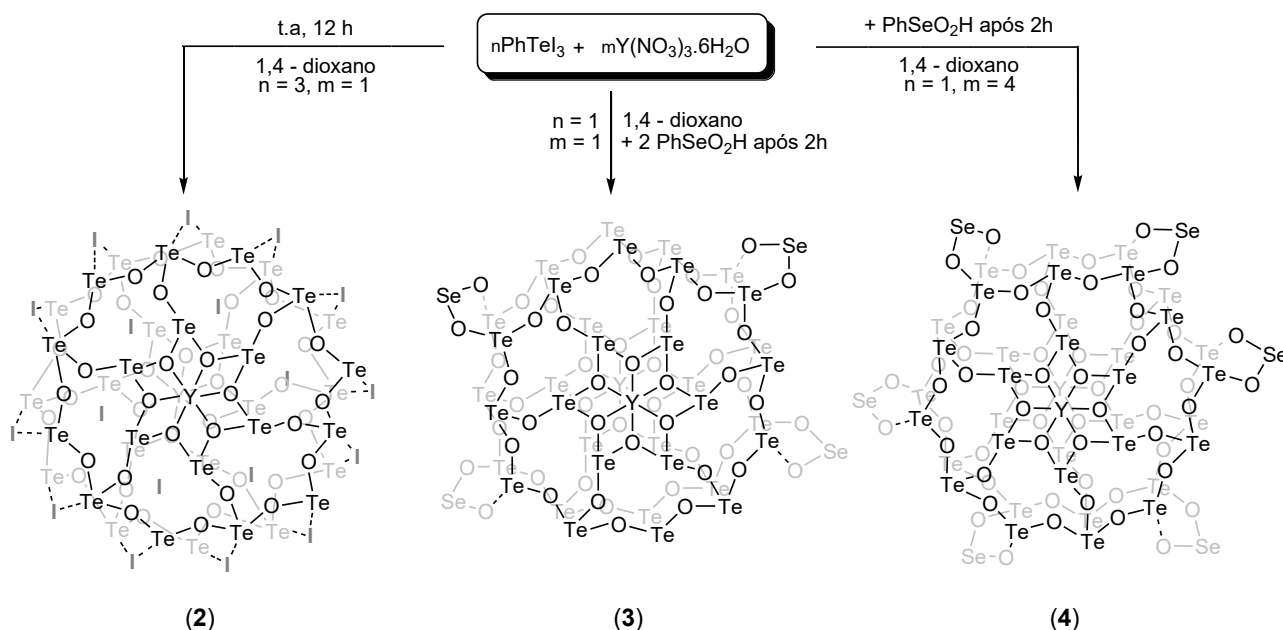
### 5.3. Discussão dos compostos **2**, **3** e **4**

Os clusters contendo unidades organoteluroxano foram obtidos a partir da reação de hidrólise e posterior condensação do triiodeto de feniltelúrio(IV), conforme demonstrado pelo Esquema 15, resultando em estruturas de grande porte chamadas de “meia esferas” formadas por ligações covalentes entre Te-O que agregam o íon ítrio(III) no centro da estrutura. As meia esferas são estabilizadas por interações secundárias com átomos de iodo (composto **2**) ou por ligações covalentes em ponte formadas pelo ligante fenilseleninato (compostos **3** e **4**).



**Esquema 15.** Reação de hidrólise parcial do triiodeto de feniltelúrio(IV) (a). À medida que moléculas de água reagem com os compostos formados, forma-se o ácido feniltelurínico (c), o qual se condensa resultando em uma rede composta por  $(\text{PhTeO})_n$  (d).

A reação de hidrólise gradual do iodeto de feniltelúrio(IV) resulta na subsequente formação do ácido feniltelurínico, o qual possui a capacidade de se condensar e aglomerar em redes formadas por óxidos de feniltelúrio(IV), ou organoteluroxanos, os quais se coordenam ao íon  $\text{Y}^{\text{III}}$  que atua como *template*, originando o cluster. Este processo de condensação das unidades formadas por  $\text{Te}^{\text{IV}}$  conduz à formação de clusters de organoteluroxanos detentores de morfologias pouco relatadas na literatura, sendo uma grande motivação de estudo para tais compostos. O Esquema 16 demonstra as reações de síntese dos compostos **2**, **3** e **4**.



**Esquema 16.** Síntese dos compostos **2**, **3** e **4**.

Tentou-se sintetizar compostos análogos na ausência do sal de ítrio, a fim de obter clusters formados apenas pela rede de organoteluroxanos, como relatado por

Kirsten<sup>67</sup> e Yadav<sup>54</sup>; contudo, não se obteve resultados. Sendo assim, supõe-se que para a formação destas estruturas se faz necessário a presença de espécies catiônicas durante a hidrólise dos derivados orgânicos de telúrio.

O motivo de se utilizar  $\text{PhTeI}_3$  e não  $\text{PhTeCl}_3$  ou  $\text{PhTeBr}_3$  está baseado na interação  $\text{Te}\cdots\text{I}$ , a qual é mais efetiva para formar e estabilizar os aglomerados, já que o tamanho dos raios atômicos dos átomos de telúrio e iodo são muito similares (138 e 139 pm, respectivamente), conferindo um caráter mais covalente à interação. Supõe-se, também, que  $\text{Te-I}$  possuem um caráter covalente maior e pode-se obter um maior controle durante a hidrólise do haleto de feniltelúrio.

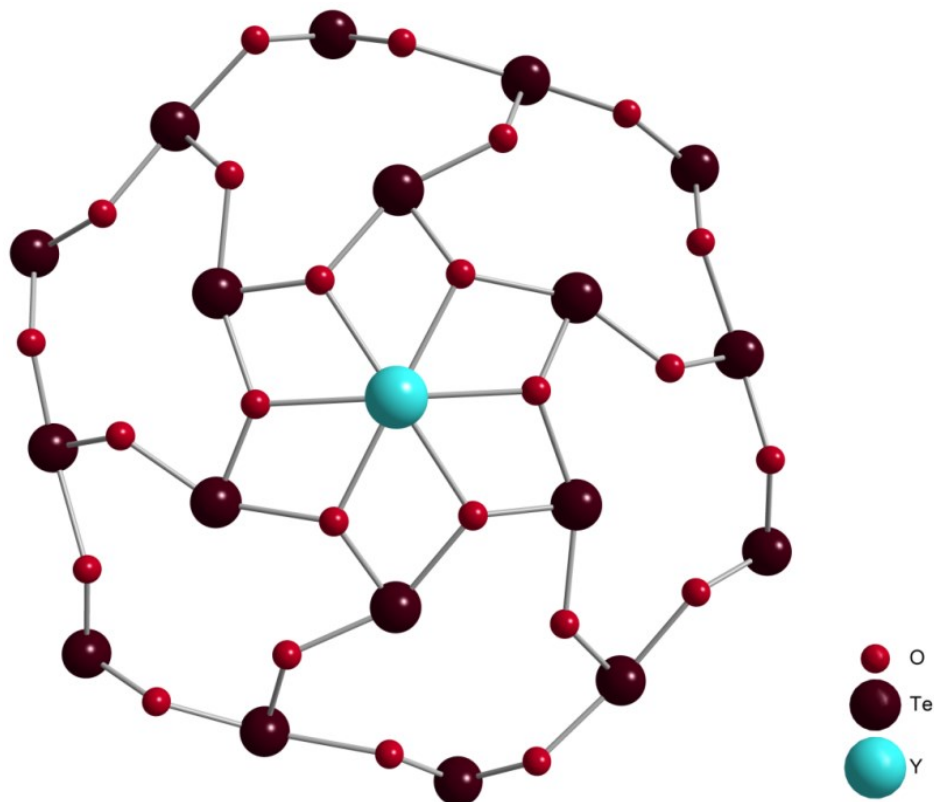
Em 2016, Kirsten reportou que há uma oxidação parcial dos átomos de telúrio ao reagir  $(\text{PhTe})_2$  com  $\text{I}_2$  molecular.<sup>69</sup> Portanto, acredita-se que a oxidação das subsequentes unidades de telúrio se dá por dois fatores: pelo ar atmosférico, uma vez que a reação é feita em atmosfera aberta, ou pela água presente nos solventes em pequenas quantidades, já que esta possui um papel importante na hidrólise do  $\text{PhTeI}_3$ , conforme mostrado no Esquema 15.<sup>39</sup>

Os compostos **2**, **3** e **4** são formados por dois esqueletos constituídos por unidades  $\{(\text{PhTe})_2\}^{4+}$  conectadas por ligações  $\text{Te-O}$ , os quais possuem formato de meia esfera. Para o composto **2**, há uma camada quase planar de 18 átomos de iodo que interliga essas duas meia esferas por interações  $\text{Te}\cdots\text{I}$ ; já para **3** e **4**, as duas meia esferas são estabilizadas por ligações  $\text{Te}\cdots\text{O}$ , onde o oxigênio provém do fenilseleninato.

Os seis oxigênios provenientes do anel  $\text{Te}_6\text{O}_6$  estão coordenados ao íon  $\text{Y}^{\text{III}}$ , formando uma estrutura semelhante a uma estrela, conforme Figura 28. A média do comprimento de ligação  $\text{Y-O}$  é igual a 2,428 Å e compreende uma ligação covalente de acordo com a soma dos raios covalentes. Todos os átomos de telúrio neste fragmento possuem estado de oxidação +4 e estão ligados a três átomos de oxigênio, possuindo ambiente de coordenação igual a  $\text{PhTeO}_3$ . Já os átomos de oxigênio realizam ponte  $\mu_3$  entre dois átomos de telúrio e um átomo de ítrio.

---

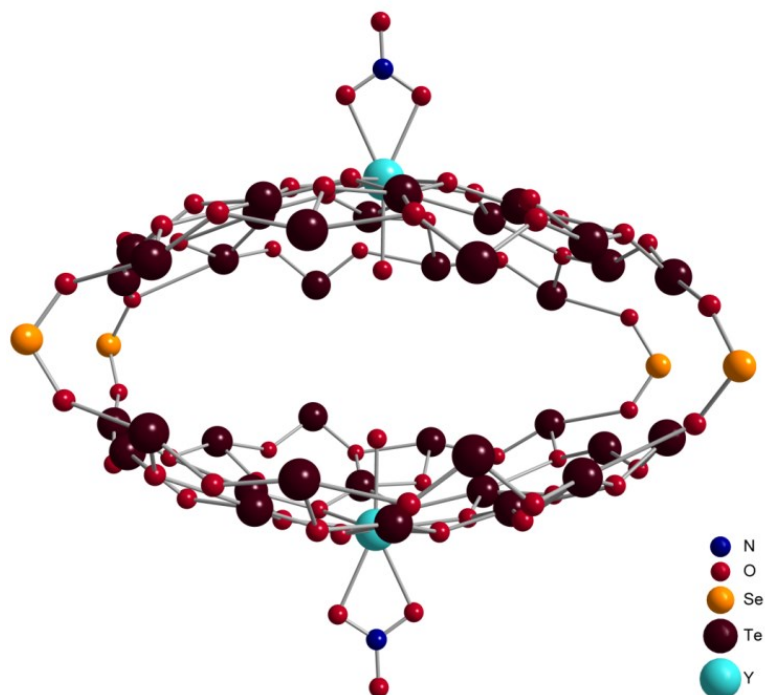
<sup>67</sup> Kirsten, Lars. Tese de Doutorado. Freie Universität Berlin, 2016.



**Figura 28.** Representação estrutural da meia esfera dos compostos **2**, **3** e **4**. Os grupamentos fenila ligados aos átomos de telúrio e átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

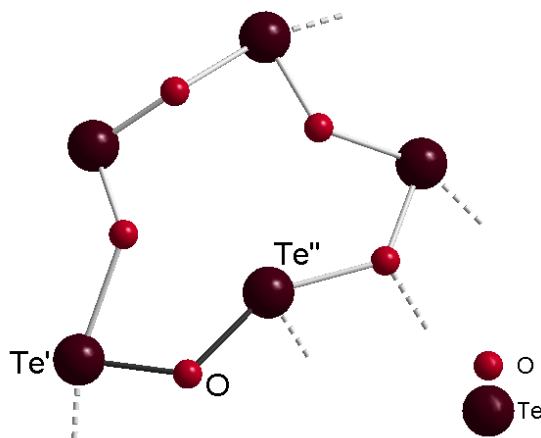
O anel exterior  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$  é composto por diferentes comprimentos de ligação entre Te-O, uma vez que existem diferentes ambientes de coordenação para os átomos de telúrio. Visto que apenas as estruturas dos compostos **3** e **4** estão devidamente calculadas, pode-se averiguar os comprimentos de ligação entre Te-O destes compostos, sendo discutidos em suas respectivas seções.

As duas meia esferas promovem o formato de uma esfera levemente achatada, conforme Figura 29. Este formato côncavo pode ser explicado devido às repulsões das fenilas localizadas perpendicularmente à superfície do esqueleto de teluroxano. As fenilas originam a parte hidrofóbica do cluster e o corpo de teluroxano, por sua vez, origina a parte hidrofílica, o que pode ser explicado pela presença de espécies aniônicas dentro da cavidade da estrutura. Este comportamento assemelha-se às moléculas utilizadas no ramo da química *guest-host*, indicando uma potencial aplicação destes compostos, como transportadores de ânions.



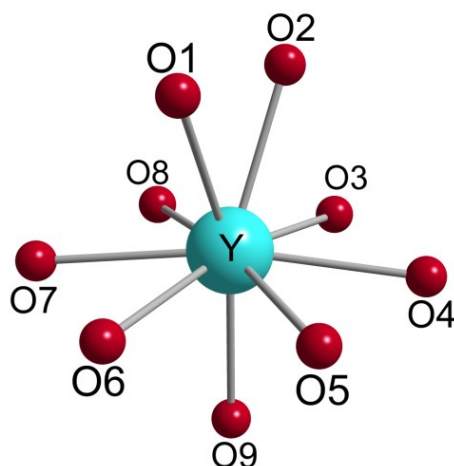
**Figura 29.** Representação estrutural do composto **3**, evidenciando o formato esférico levemente achatado provocado pela repulsão dos grupamentos fenila, os quais foram omitidos para melhor clareza. Este formato está presente, também, para os compostos **2** e **4**.

Os três compostos são formados por duas meia esferas constituídas por  $\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)\}^{8+}$ , que podem ser divididas em dois componentes estruturais: um anel de  $Te_6O_6$  interior, o qual se coordena com o íon  $Y^{III}$ , e um anel  $Te_{12}O_{12}$  exterior. Estes dois fragmentos estão interligados por ligações  $Te'-O-Te''$  (Figura 30) onde  $Te'$  provém do anel  $Te_{12}O_{12}$  e  $Te''$  do anel  $Te_6O_6$ . O comprimento de ligação entre  $Te'-O$  possui média de 1,893 Å e  $Te''-O$  de 2,071 Å, confirmando o caráter covalente de ligação de acordo com os raios covalentes, e possuem ângulo de ligação  $Te'-O-Te''$  igual a 122,728°.



**Figura 30.** Fragmento da ligação  $Te'-O-Te''$ .

O íon ítrio(III), por sua vez, está nonacoordenado (Figura 31) e seu ambiente de coordenação compreende seis átomos de oxigênio posicionados na região equatorial proveniente do fragmento  $\text{Te}_6\text{O}_6$  (O3, O4, O5, O6, O7, O8), e três átomos de oxigênio localizados em posições axiais, sendo dois átomos de oxigênio proveniente do  $\text{NO}_3^-$  (O1 e O2) e um oxigênio da molécula de água (O9).

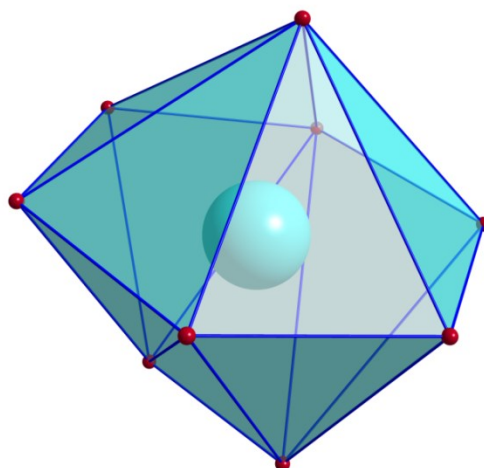


**Figura 31.** Representação da esfera de coordenação do íon ítrio(III) nos compostos **2**, **3** e **4**. Apenas os átomos de oxigênio estão representados para melhor visualização.

De acordo com a Figura 32, pode-se observar pela representação poliédrica da esfera de coordenação do íon ítrio(III), referente aos compostos **2**, **3** e **4**, que o átomo de ítrio está nonacoordenado e possui uma geometria rara denominada prismática trigonal monoencapuzada do tipo *hula-hoop*,<sup>68</sup> um tipo raro de compostos nonacoordenados.<sup>66</sup> A esfera é composta por uma molécula de água que encapuzo o íon ítrio(III), um anel plano equatorial de oxigênios proveniente do fragmento  $\text{Te}_6\text{O}_6$  e dois átomos de oxigênio provenientes do nitrato formando o plano basal. As estruturas até então reportadas na literatura para este tipo de geometria são compostas, principalmente, por oxigênios provenientes de fenóxidos e alcóxidos. Estas são as primeiras estruturas formadas por oxigênios provenientes de teluroxanos.

<sup>68</sup> Silver, A.; Albrecht-Schmitt, E. *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 323, 36 – 51.





**Figura 32.** Representação poliédrica da esfera de coordenação do íon ítrio(III) dos compostos **2**, **3** e **4**.

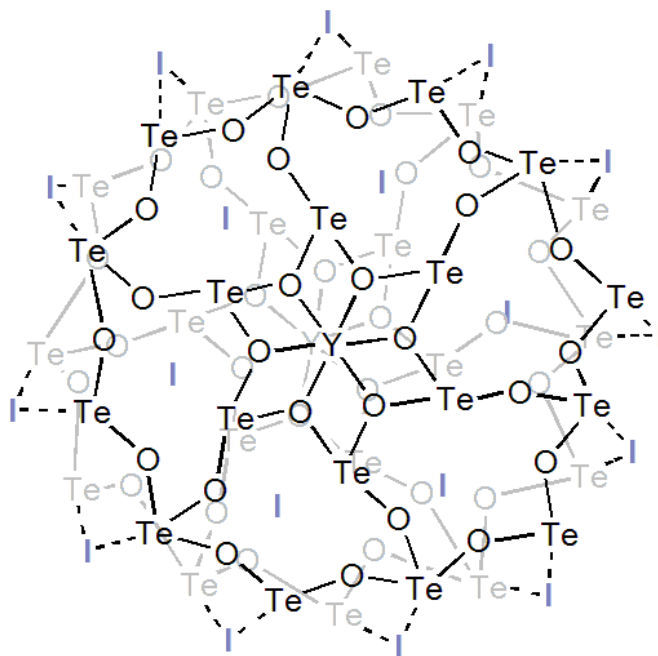
Nos compostos **3** e **4**, a incorporação do ligante ácido fenilselenínico conduziu a uma alteração na carga total da estrutura. A compensação de carga é alcançada pela substituição dos anéis de iodo por ânions que se instalam dentro e fora da estrutura, como  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{I}_3^-$  para **3** e **4**, respectivamente. Na estrutura cristalina, as moléculas de solvente possuem elevado grau de desordem, não sendo possível localizá-las corretamente; logo, a discussão da estrutura está limitada ao esqueleto de organoteluroxano. Ao se comparar pela estrutura, os compostos são quase idênticos, porém se diferenciam na intercalação de moléculas de solvente e ânions na sua estrutura e, principalmente, pelo número de fenilseleninatos que interligam as duas meia esferas: existem quatro fenilseleninatos para o composto **3** e seis para o composto **4**.

### 5.3.1. Composto 2 – $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_{18}\text{O}_{24}\{\text{Y}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{16+}$

Primeiramente cabe salientar que a análise estrutural por difração de raios X não promoveu dados suficientemente adequados para um cálculo completo. A grande quantidade de picos residuais próximos aos átomos pesados de telúrio e iodo impediu que se finalizasse o cálculo dos grupamentos fenila para este composto e foi possível realizar apenas uma parcela do cálculo referente ao esqueleto de teluroxano devido à desordem dos átomos de oxigênio e telúrio, estimando-se apenas os comprimentos de ligação e interações.

Para tentar reverter este obstáculo, tentou-se recristalizar os cristais em  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , porém os cristais não possuíam perfil de difração adequados. Apesar das dificuldades do cálculo da difração de raios X, pode-se ter uma elucidação de como o esqueleto de teluroxano e anéis de iodo estão dispostas na estrutura do composto **2**. Com análises de espectrometria de massa (ESI-MS) e espectroscopia na região do infravermelho, tornou-se possível realizar uma comparação com estruturas já reportadas na literatura.

O composto **2**, representado pela Figura 33, é formado por dois clusters catiônicos  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_{18}\text{O}_{24}\text{Y}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^{8+}$  estabilizado por dois anéis planares de iodo que interligam os dois clusters catiônicos. Os anéis planares formados por 18 átomos de iodo são compostos por um anel  $\text{I}_6$  interno e um anel  $\text{I}_{12}$  externo e estabilizam ambas meia esferas por meio de uma grande variedade de interações  $\text{Te}\cdots\text{I}$ . Os anéis de iodo possuem um papel importante na compensação de carga, estabilização e coesão da estrutura molecular. Os átomos de telúrio provenientes dos fragmentos  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$  e  $\text{Te}_6\text{O}_6$  interagem com os átomos de iodo por meio de interações de longo alcance  $\text{Te}\cdots\text{I}$ .



**Figura 33.** Representação estrutural do composto **2**. As fenilas ligadas aos átomos de telúrio foram omitidas para melhor visualização.

A partir dos dados cristalográficos obtidos para este composto, que se limitam apenas ao esqueleto teluroxano e os anéis de iodo, observa-se que o anel  $\text{I}_6$  interior

possui interações Te...I com seis átomos de telúrio, onde dois provêm do anel Te<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (3,861(10) – 3,930(11) Å) e quatro do Te<sub>12</sub>O<sub>12</sub> (3,329(7) – 3,7129(7) Å). Entretanto, o anel I<sub>12</sub> exterior possui interações apenas com quatro átomos de telúrio proveniente do anel Te<sub>12</sub>O<sub>12</sub> (3,164(7) – 4,198(9) Å).

Observa-se ainda que a distância entre os átomos de iodo que compõe o anel I<sub>6</sub> interior varia de 4,268(6) – 2,469(6) Å; já a distância dos átomos de iodo que compõe o anel I<sub>12</sub> exterior varia de (4,43(11) – 4,776(12) Å) e interagem com o anel interior (4,4906(11) – 4,8610(15) Å). Estas estimativas podem assegurar que ambos os anéis de iodo possuem importante função na estabilização da estrutura do composto **2**.

A partir dos espectros de massa com ionização por eletrospray (ESI-MS) é possível ver alguns picos de fragmentos do composto **2** e comprovar a presença da de iodo na estrutura e da meia esfera. A Tabela 6 mostra os principais picos do espectro de massa para o composto **2**, os quais estão representados pelas Figuras A.1, A.2, A.3, A.4 e A.5, na seção de Anexos.

**Tabela 6.** Principais picos do espectro de massa ESI-MS para o composto **2**.

Fragmento	m/z
[I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	380,72
[PhTeI <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	460,76
[PhTeI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	714,58
[Y(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(PhTe)O <sub>9</sub> I <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	774,37
[(PhTe)O <sub>6</sub> Y(NO <sub>3</sub> )I <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	960,48
[(PhTe) <sub>16</sub> O <sub>38</sub> ] <sup>+</sup>	3880,91
[(PhTe) <sub>18</sub> O <sub>20</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> I <sub>14</sub> ] <sup>2+</sup>	5839,86
[(PhTe) <sub>18</sub> O <sub>23</sub> (H <sub>2</sub> O)I <sub>14</sub> ] <sup>2+</sup>	5845,90
[Y(NO <sub>3</sub> )(H <sub>2</sub> O)(PhTe) <sub>18</sub> O <sub>24</sub> I <sub>13</sub> ] <sup>+</sup>	5885,83

O composto **2** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e, conforme demonstrado na Figura 34, o espectro gerado mostra as principais bandas de absorção dos grupamentos que compõe a estrutura [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Te)<sub>18</sub>O<sub>24</sub>{Y(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)}<sub>2</sub><sup>16+</sup>]. Evidenciam-se as bandas de absorção em 3420 cm<sup>-1</sup>, que corresponde ao estiramento ν(O–H)<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, comprovando a presença de água; três bandas de absorção em 735,41 cm<sup>-1</sup>, 482,96 cm<sup>-1</sup> e 667 cm<sup>-1</sup> correspondem aos

estiramentos  $\nu(\text{Te}-\text{O})$  e bandas correspondentes ao estiramento  $\nu(\text{C}-\text{H})_{\text{Arom}}$  em  $3071,97 \text{ cm}^{-1}$ . A coordenação bidentada do nitrato ao centro metálico de ítrio(III) é comprovada pela presença de dois estiramentos vibracionais em  $1058,83 \text{ cm}^{-1}$  e  $1519,63 \text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento  $\nu(\text{O}-\text{N}-\text{O})$ .

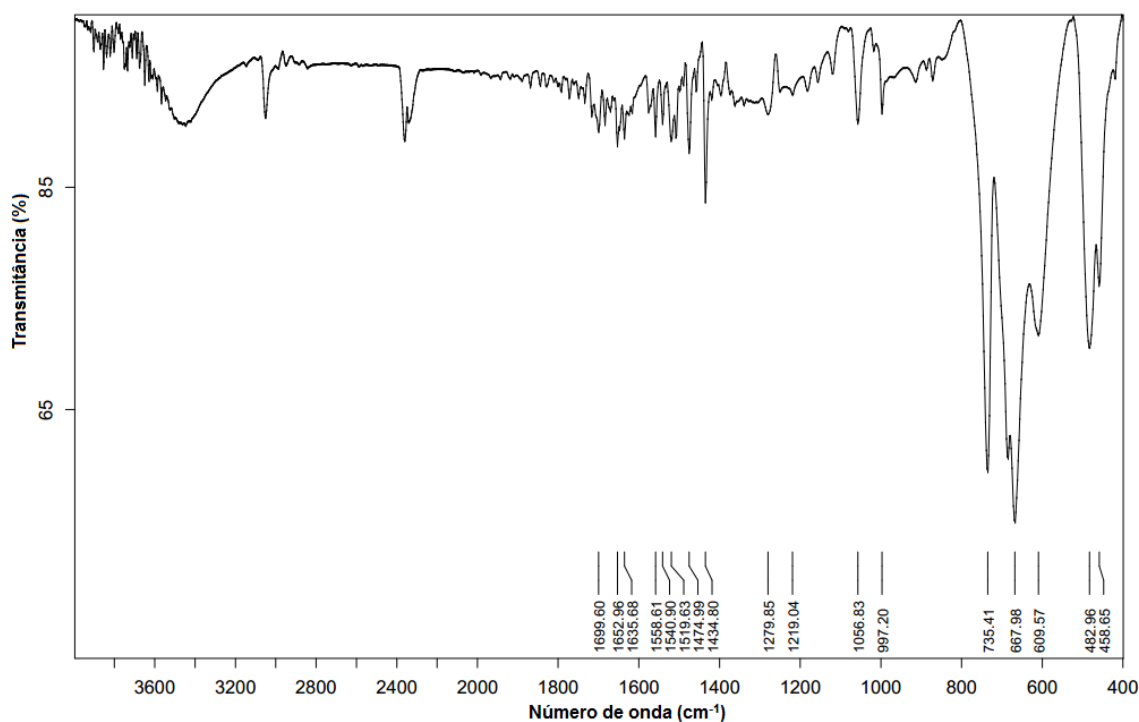
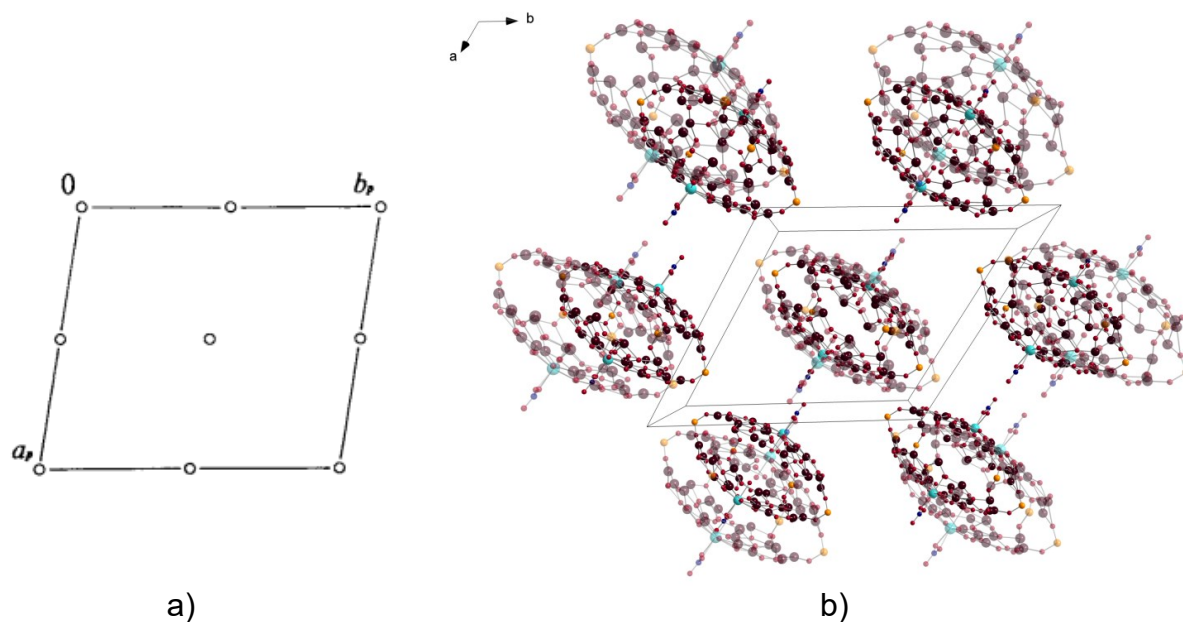


Figura 34. Espectro de infravermelho do composto 2.

### 5.3.2. Composto 3 – $[\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{Te})_{18}\text{O}_{24}\text{Y}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{SeO}_2)_2\}_2]^{12+}$

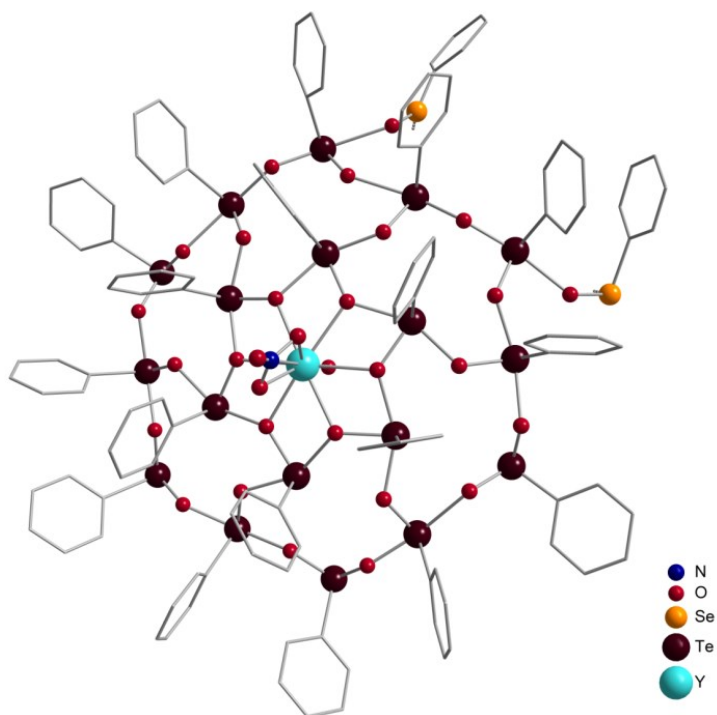
A incorporação do ligante ácido fenilselenínico à estrutura ocasionou em uma diferença no balanceamento de carga, além de proporcionar o surgimento de uma cavidade dentro da parte hidrofílica da estrutura, a qual acomoda íons aniônicos como  $\text{NO}_3^-$  e moléculas de solvente 1,4-dioxano.

O composto 3 cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*)<sup>65</sup>, o qual é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão. A Figura 35 mostra a representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  e reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária do composto 3.



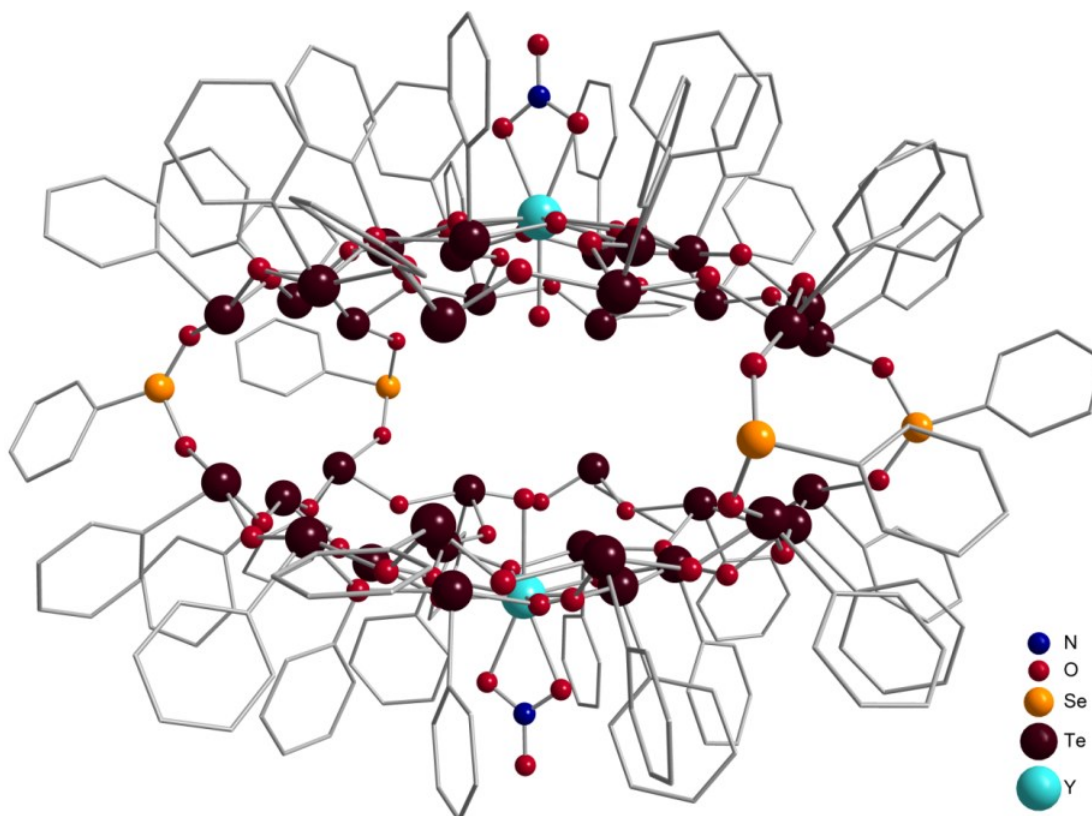
**Figura 35.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$  (extraído da *International Tables for Crystallography*) e (b) representação sistemática da célula unitária do composto **3** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os grupos fenila e os átomos de hidrogênio.

A Tabela 4 localizada no Capítulo 4 – Parte Experimental reúne informações complementares sobre a coleta dos dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto. A unidade assimétrica está representada pela Figura 36.



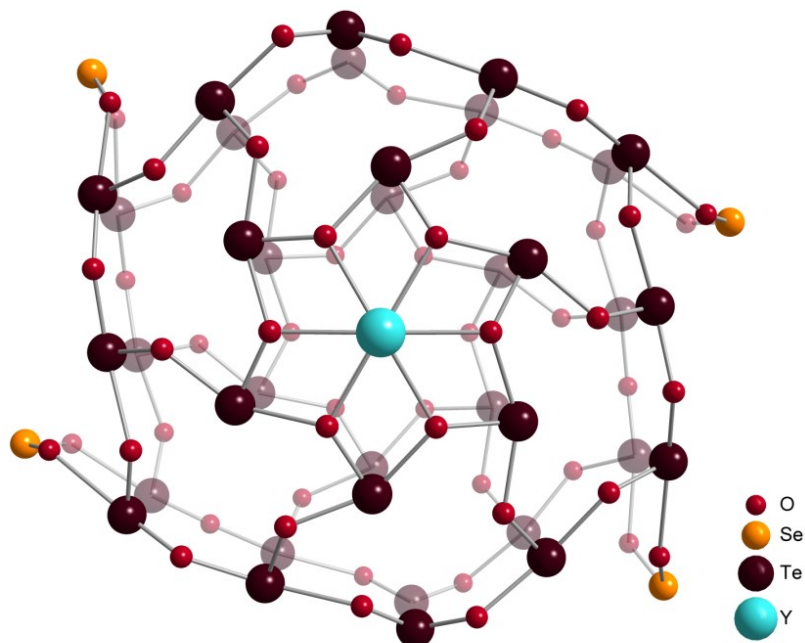
**Figura 36.** Representação da unidade assimétrica do composto **3**. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor clareza.

O composto **3**, representado pela Figura 37, é formado por dois clusters catiônicos  $[Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5Te)_{18}O_{24}(C_6H_5SeO_2)_2]^{6+}$  estabilizado por íons nitrato localizados no interior e exterior da cavidade. Os dois clusters catiônicos são interligados por quatro fenilseleninatos e a cavidade possui dimensões de 9,0436(7) X 18,4856(21) Å, medidas a partir da distância entre os dois átomos de ítrio e distância entre os átomos de selênio em posição *trans*, respectivamente.



**Figura 37.** Representação estrutural do composto **3**. Os átomos de hidrogênio, nitratos e moléculas de solvente foram omitidos para melhor clareza.

Os quatro ligantes fenilseleninato que interligam as duas meia esferas do composto **3** estão representados pela Figura 38. Os comprimentos de ligação entre Se-O variam de 1,543(2) – 1,722(2) Å; já os comprimentos de ligação entre Te- $O_{(PhSeO_2^-)}$  variam de 2,249(2) – 2,448(3) Å. Ambos os valores correspondem a ligações covalentes entre os átomos de calcogênio com os átomos de oxigênio, conferindo um caráter de molécula de grande porte composta apenas por ligações covalentes.



**Figura 38.** Representação estrutural do composto **3** salientando os ligantes seleninato que realizam ligações em ponte entre as duas meia esferas. Os grupamentos fenila, íons nitrato e moléculas de solvente foram omitidos para melhor visualização.

Como mencionado na seção 5.6, será discutido os comprimentos de ligação entre Te-O dentro do anel  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ , sendo todos considerados como ligações covalentes de acordo com os valores de raios covalentes. Para o composto **3**, existem três tipos de átomos de telúrio neste fragmento:

- quatro átomos de telúrio que possuem ambiente  $\text{PhTeO}_3$ , onde um oxigênio provém do ligante fenilseleninato; as ligações entre Te-O variam de 1,879(2) – 1,972(2) Å e as ligações entre  $\text{Te-O}_{(\text{PhSeO}_2^-)}$  variam, como dito anteriormente, de 2,249(2) – 2,448(3) Å;
- seis átomos de telúrio que possuem ambiente  $\text{PhTeO}_3$ , onde dois oxigênios pertencem ao anel  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$  e têm comprimentos de ligação 2,106(2) – 2,154(2) Å e um oxigênio está localizado entre os anéis de teluroxano, possuindo comprimentos de ligação Te-O de 1,878(2) – 1,9105(2) Å;
- e, por fim, átomos de telúrio de ambiente  $\text{PhTeO}_2$ , sendo ambos os átomos de oxigênio pertencentes ao anel  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ , possuindo comprimentos de ligação entre 1,727(2) – 1,765(2) Å.

O composto **3** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e, conforme demonstrado na Figura 39, o espectro gerado mostra as principais bandas de absorção dos grupamentos que compõe a estrutura  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2]_2^{12+}$ . Evidenciam-se as bandas de absorção em  $3420\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento  $\nu(O-H)_{H_2O}$ , comprovando a presença de água; três bandas de absorção em  $736,72\text{ cm}^{-1}$ ,  $485,29\text{ cm}^{-1}$  e  $684,68\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos estiramentos  $\nu(Te-O)$ ; e bandas correspondentes ao estiramento  $\nu(C-H)_{Arom}$  em  $3071,97\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento de uma banda em  $800,98\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento  $\nu(Se-O)_{asim}$  no ligante  $PhSeO_2^-$  e ausência da banda na região  $2692,26\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à vibração  $\nu(O-H)$  do ligante livre, indicam a coordenação do  $PhSeO_2^-$  e formação do complexo. A coordenação bidentada do nitrato ao centro metálico de ítrio(III) é comprovada pela presença de dois estiramentos vibracionais em  $1020,06\text{ cm}^{-1}$  e  $1477,27\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento  $\nu(O-N-O)$ .

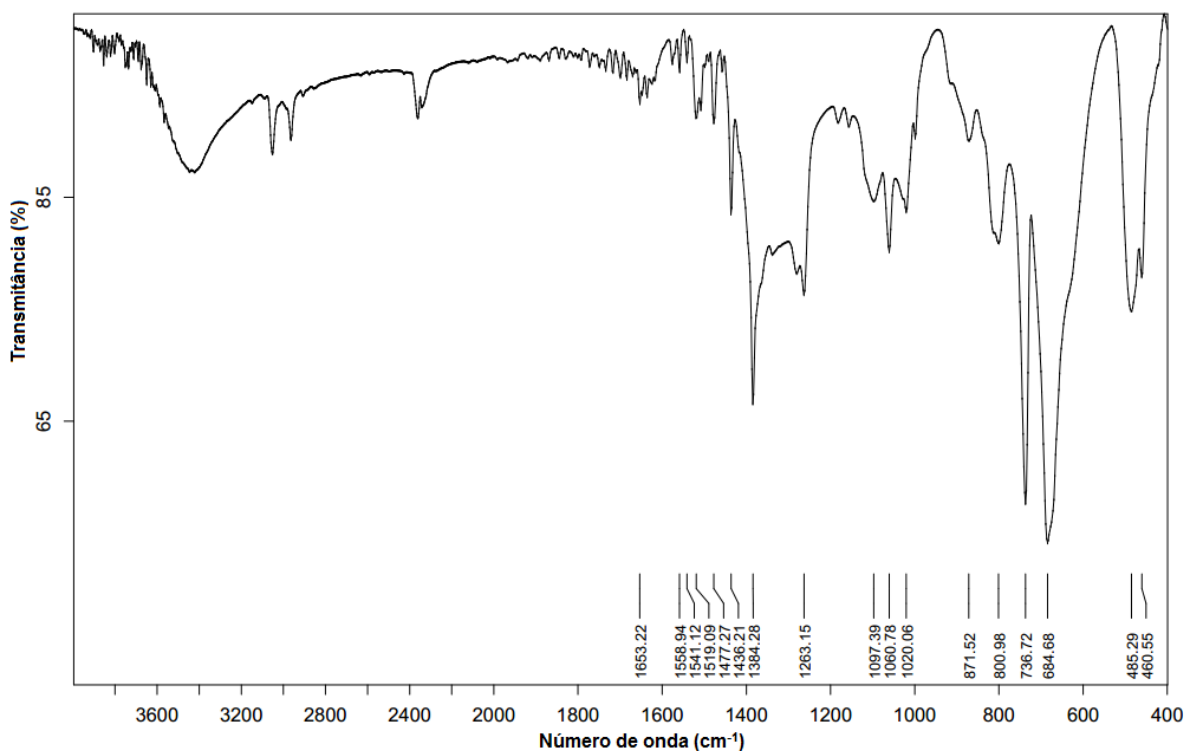
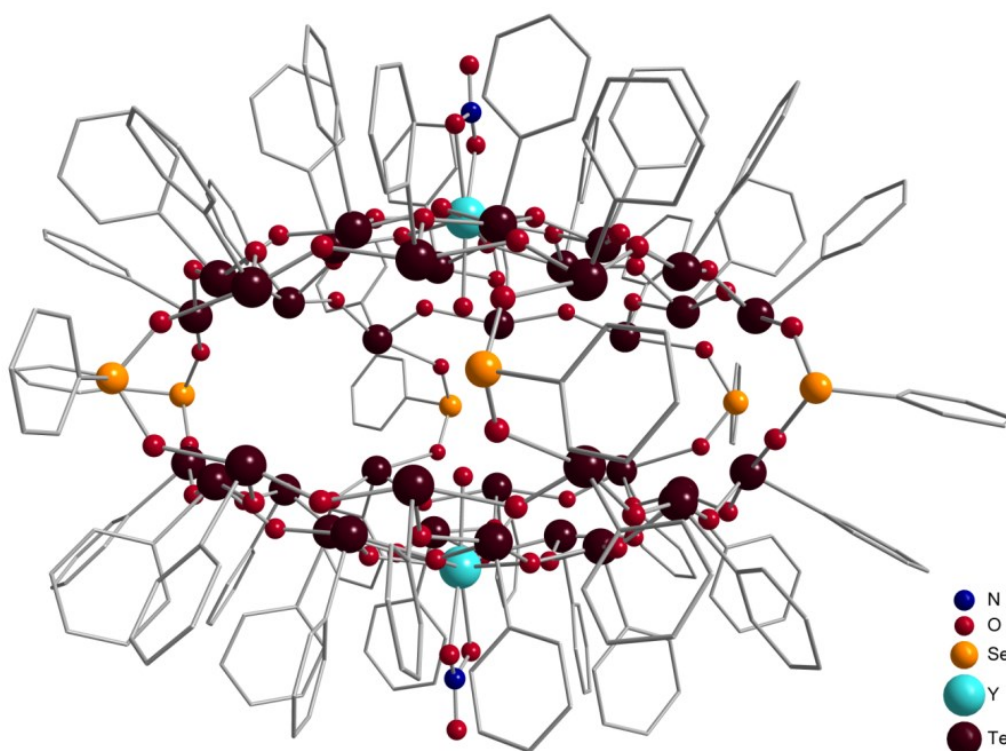


Figura 39. Espectro de infravermelho do composto **3**.



### 5.3.3. Composto 4 – $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3\}_2]^{10+}$

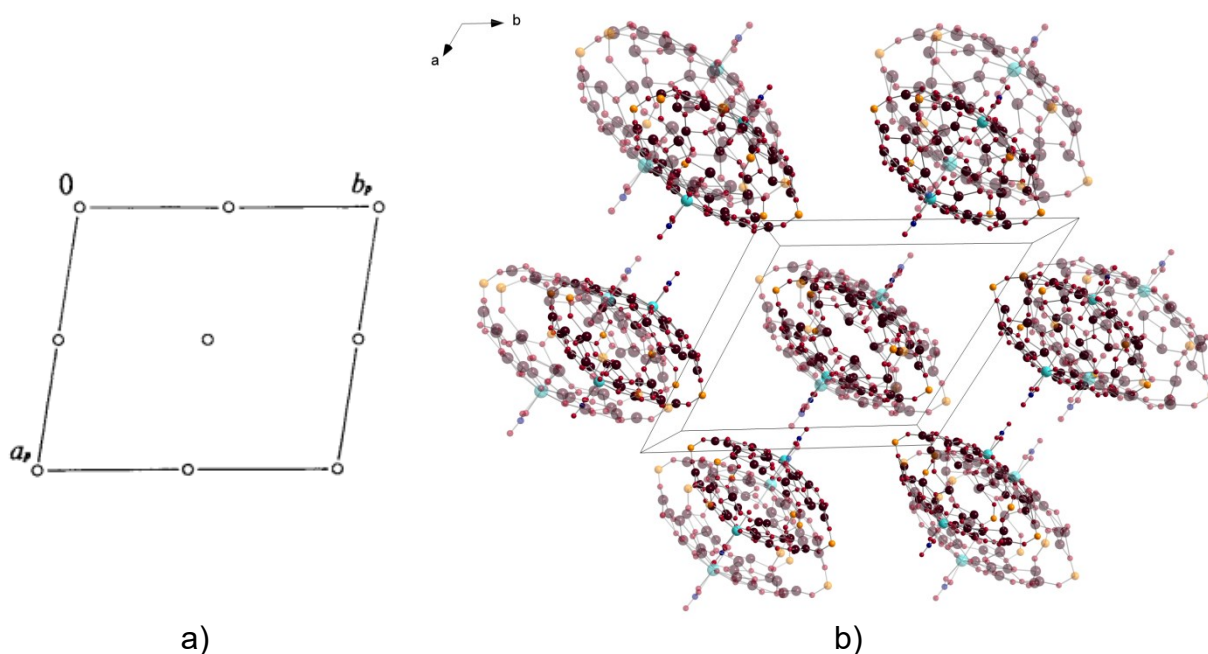
Assim como o composto **3**, a incorporação do ligante ácido fenilselenínico à estrutura ocasionou na diferença no balanceamento de carga e proporcionou o surgimento de uma cavidade dentro da parte hidrofílica da estrutura, a qual acomoda íons anônicos e moléculas de solvente 1,4-dioxano. Entretanto, a estrutura do composto **4** (Figura 40) é formada por dois clusters catiônicos  $[Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5Te)_{18}O_{24}(C_6H_5SeO_2)_3]^{5+}$  estabilizados por íons nitrato e  $I_3^-$  localizados no interior da cavidade. Os dois clusters catiônicos estão interligados por seis fenilseleninatos e a cavidade possui dimensões de 9,0812(49) X 18,4348(81) Å, medidas a partir da distância entre os dois átomos de ítrio e distância entre os átomos de selênio em posição *trans*, respectivamente.



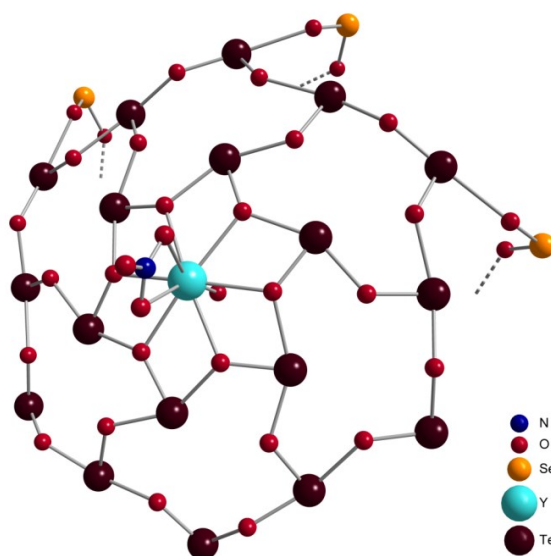
**Figura 40.** Representação estrutural do composto **4**. Os átomos de hidrogênio, nitratos, iodetos e moléculas de solvente foram omitidos para melhor clareza.

O composto **4** cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*)<sup>65</sup>, o qual é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão. A Figura 41 mostra a representação dos operadores de simetria pertinentes ao grupo espacial na cela

unitária triclínica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  e reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária do composto **3**. A Tabela 4 localizada no Capítulo 4 – Parte Experimental reúne informações complementares sobre a coleta dos dados e refinamento da estrutura cristalina deste composto. A unidade assimétrica está representada pela Figura 42.



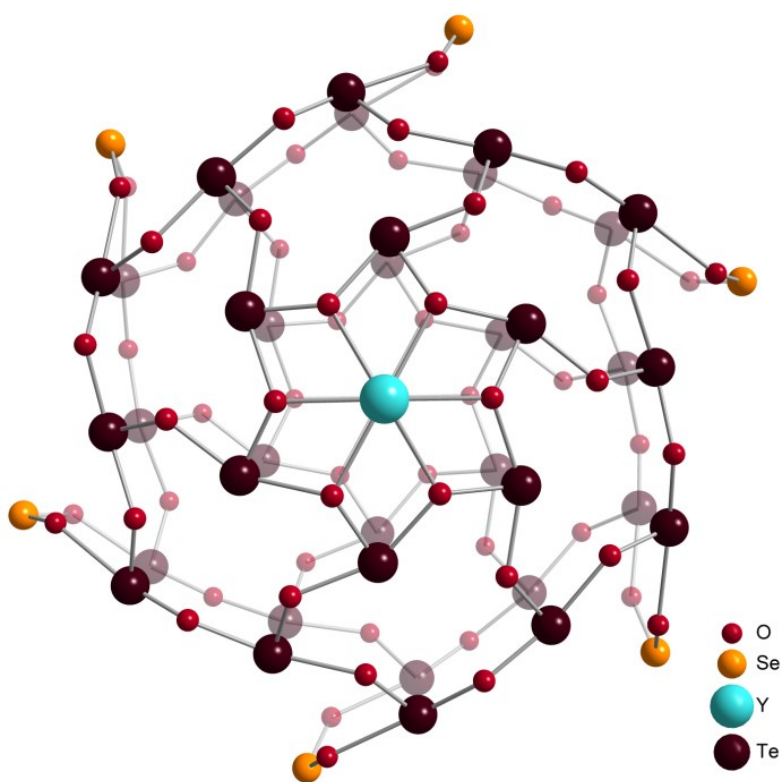
**Figura 41.** (a) Representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$  (extraído da *International Tables for Crystallography*) e (b) representação sistemática da cela unitária do composto **4** na direção cristalográfica  $[001]$ . Para maior clareza, foram omitidos os grupos fenila e os átomos de hidrogênio.



**Figura 42.** Representação da unidade assimétrica do composto **4**. Os grupamentos fenila, nitratos, iodetos e moléculas de solvente foram omitidos para melhor clareza.

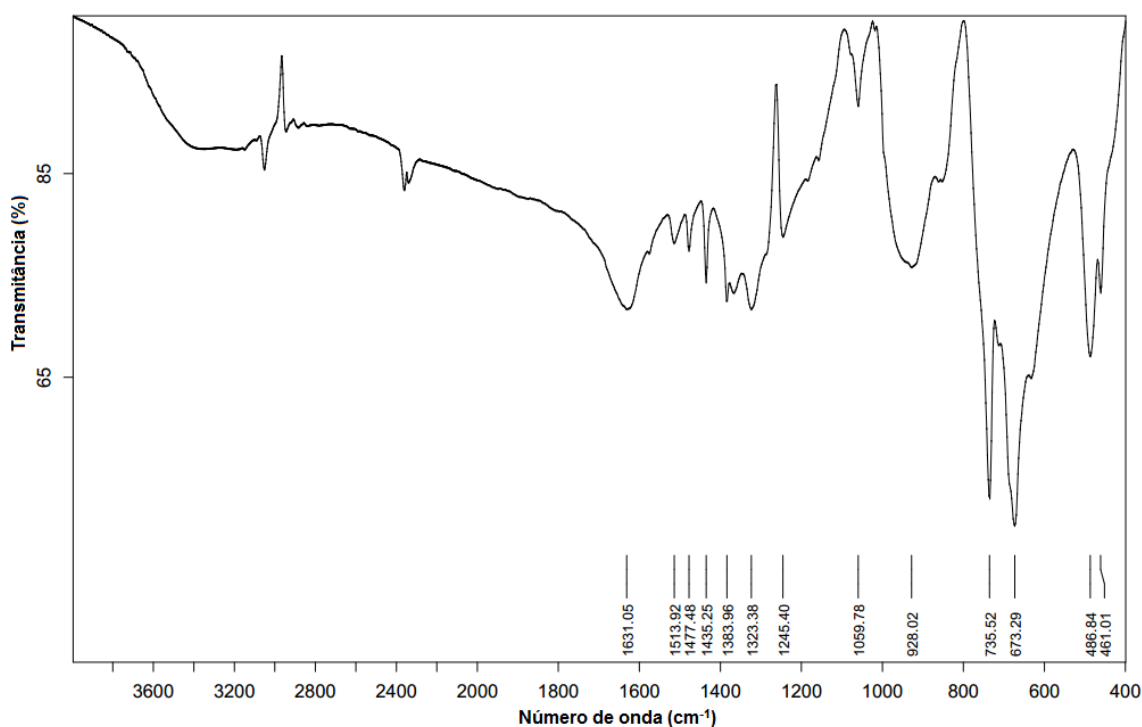
O composto **4** é muito similar ao composto **3**, diferenciando-se apenas na quantidade de ligantes fenilseleninatos: existem seis fenilseleninatos que estabilizam a estrutura (Figura 43), os quais possuem comprimentos de ligação Se-O que variam de 1,650(1) – 1,769(1) Å. Logo, observa-se que há uma mudança no ambiente dos átomos de telúrio localizados no anel  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$ , porém existe uma diferença inexpressiva nos comprimentos de ligação entre Te-O:

- existem seis átomos de telúrio que possuem ambiente  $\text{PhTeO}_3$ , onde um oxigênio provém do ligante fenilseleninato; as ligações entre Te-O variam de 1,814(1) – 1,951(1) Å e as ligações entre  $\text{Te-O}_{(\text{PhSeO}_2^-)}$  variam de 2,346(2) – 2,464(1) Å;
- seis átomos de telúrio que possuem ambiente  $\text{PhTeO}_3$ , onde dois oxigênios pertencem ao anel  $\text{Te}_{12}\text{O}_{12}$  e têm comprimentos de ligação 2,001(1) – 2,257(1) Å e um oxigênio está localizado entre os anéis de teluroxano, possuindo comprimentos de ligação Te-O de 1,880(1) – 1,907(1) Å;



**Figura 43.** Representação estrutural do composto **3** salientando os ligantes seleninato realizando ligações em ponte entre as duas meia esferas. Os grupamentos fenila, íons nitrato e moléculas de solvente foram omitidos para melhor visualização.

Realizou-se a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho para o composto **4**, conforme demonstrado na Figura 44. O espectro gerado mostra as principais bandas de absorção dos grupamentos que compõe a estrutura para tal composto. Evidenciam-se as bandas de absorção em  $735,52\text{ cm}^{-1}$ ,  $486,84\text{ cm}^{-1}$  e  $673,29\text{ cm}^{-1}$ , as quais correspondem aos estiramentos  $\nu(\text{Te-O})$ ; e bandas correspondentes ao estiramento  $\nu(\text{C-H})_{\text{Arom}}$  em  $3071,97\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento de uma banda em  $928,02\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento  $\nu(\text{Se-O})_{\text{assim}}$  no ligante  $\text{PhSeO}_2^-$  e ausência da banda na região  $2692,26\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde à vibração  $\nu(\text{O-H})$  do ligante livre, indicam a coordenação do  $\text{PhSeO}_2^-$  e formação do complexo. A coordenação bidentada do nitrato ao centro metálico de ítrio(III) é comprovada pela presença de dois estiramentos vibracionais em  $1059,78\text{ cm}^{-1}$  e  $1477,48\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento  $\nu(\text{O-N-O})$ .



**Figura 44.** Espectro de infravermelho para o composto **4**.

## Capítulo 6 – Conclusões e perspectivas

### 6.1. Conclusões

O desenvolvimento da química de organocalcogenoxanos tem se mostrado de grande potencial para a formação de novos polímeros de coordenação e clusters macromoleculares. Por meio da reação do sal de ítrio(III) com ácido fenilselenínico (PhSeO<sub>2</sub>H) ou feniltelúrico (PhTeO<sub>2</sub>H) – sendo este formado *in situ* pela hidrólise do triodeto de feniltelúrio(IV), foram sintetizados novos organocalcogenoxanos de morfologias diferenciadas e pouco relatadas na literatura. A partir de métodos espectroscópicos de infravermelho, espectrometria de massa (ESI-MS e MALDI-TOF-MS) análise elementar e difração de raios X foi possível realizar uma caracterização adequada para os compostos sintetizados.

Estruturas derivadas de ácido fenilselenínico juntamente com íons altamente oxofílicos, como o íon ítrio(III), conduzem à formação de estruturas poliméricas como  $[Y(C_6H_5SeO_2)_2(NO_3)(CH_3OH)]_n$  (**1**), na qual pode-se observar a versatilidade do ligante fenilseleninato quanto aos seus modos de coordenação.

A partir da hidrólise e posterior condensação de haletos de organotelúrio(IV), juntamente com a utilização do íon ítrio(III) atuando como *template* para a reação, obtêm-se estruturas macromoleculares, como os clusters sintetizados:  $[(C_6H_5Te)_{18}O_{24}\{Y(NO_3)(H_2O)\}_2]^{16+}$  (**2**),  $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_2\}_2]^{12+}$  (**3**)  $[\{(C_6H_5Te)_{18}O_{24}Y(NO_3)(H_2O)(C_6H_5SeO_2)_3\}_2]^{10+}$  (**4**).

Os compostos sintetizados, principalmente os compostos **2**, **3** e **4**, detêm estruturas raras e o estudo das suas propriedades contribui para o avanço da pesquisa dos compostos organocalcogenoxanos, um ramo da química ainda pouco explorada. Além disso, possuem potencial aplicação na química *guest-host* devido à possibilidade de ânions serem incorporados dentro das suas cavidades.

## 6.2. Perspectivas

A química dos derivados de calcogenoxanos, principalmente dos teluroxanos, tem se mostrado promissora devido à possibilidade em se adquirir estruturas macromoleculares contendo morfologias diferenciadas pouco relatadas na literatura. Sendo assim, pretende-se dar continuidade deste trabalho a fim de adquirir novas estruturas por meio da exploração de:

- Diferentes meios de clivagem da estrutura do composto **1**, estudando o comportamento do mesmo durante a quebra do polímero;
- Mudanças na estrutura do composto **1** por meio da exploração de novos centros metálicos e diferentes ácidos arilselenínicos funcionalizados;
- Novos centros metálicos e espécies catiônicas que funcionem como *template* para os compostos **2 – 4**, verificando se seus respectivos estados de oxidação influenciam na morfologia da meia esfera;
- Novos halletos de ariltelúrio(IV), utilizando derivados que contenham grupamento orgânico substituído por grupos doadores e retiradores de densidade eletrônica, a fim de elucidar o papel que estes possuem na morfologia das estruturas;
- Diferentes coligantes que, assim como o ácido fenilselenínico, atuem como espécies que interligam as duas meia esferas compostas por teluroxano;
- Avaliar a possibilidade de emprego dos compostos **2, 3 e 4** na química “guest-host” e aplicar os compostos para outros fins;
- Otimizar o rendimento dos compostos **1 – 4**.

## REFERÊNCIAS

1. Devillanova, F.; Du Mont, W. *Handbook of Chalcogen Chemistry – New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2014, 2, 1 – 588.
2. Zhang, X.; Sun, J.; Ding, Y.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5840–5842.
3. Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *Dalton Trans.* **1982**, 709-712.
4. Wöhler, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1840**, *35*, 111.
5. Comasseto, J.V. *Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 2027 – 2031.
6. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A. *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 172 – 182.
7. Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725 – 1739.
8. Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D.A. *Inorganic Chemistry*; 5ª edição; Pearson Education, Inc: Estados Unidos, 2014, 672.
9. Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; 5ª edição; Oxford University Press: Grã-Bretanha, 2010, 398.
10. Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725–1739.
11. Woollins, J.; Laitinen, R. *Selenium and Tellurium Chemistry: from Small Molecules to Biomolecules and Materials*; Springer Science & Business Media: Alemanha, 2011, 151 – 177.
12. Shimizu, T.; Watanabe, I.; Kamigata, N. *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 2460–2462.
13. Nakashima, Y.; Shimizu, T.; Hirabayashi, K.; Kamigata, N. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2575 – 2577.
14. Thomas, P. A. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, 4611 – 4627.
15. Ho, P. C. *et al. Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11299.
16. Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725–1739.
17. Zhang, X.; Sun, J.; Ding, Y.; Yu, L. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5840–5842.
18. Wiley, J.; York, C. N. E. W. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1986, 1, 680–839.
19. Back, T. G. *Curr. Green Chem.* **2016**, *3*, 76–91.
20. Bryden, J. H.; McCullough, J. D. *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 833–838.
21. Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2203–2207.
22. Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1974**, *10*, 541–547.
23. Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2203–2207.
24. Bertelli, E.; Preti, C.; Tosi, G. *J. Inor.* **1975**, *37*, 1421–1424.
25. Preti, C.; Tosi, G.; Zannini, P. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 200–203.
26. Graziosi, G.; Preti, C.; Tosi, G. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 262–265.
27. Preti, C.; Tosi, G.; De Felippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 2203–2207.
28. Graziosi, G.; Preti, C.; Tosi, G. *Transit. Met. Chem.* **1980**, *5*, 262–265.
29. Stieler, R.; Back, D. F.; Tirloni, B.; Burrow, R. A.; Lang, E. S. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* **2012**, *638*, 1501–1503.
30. Souza, A. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves, S.; Malta, O. L. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 181–189.
31. Ma, C.; Guo, M.; Ru, J.; Zhang, R.; Wang, Q. *Inorganica Chim. Acta.* **2011**, *378*, 213–217.

32. Machado, A., Dissertação de Mestrado, UFSM, 2006.
33. Bessega, T., Dissertação de Mestrado, UFSM, 2007.
34. Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5919–5930.
35. Wang, F.; Zhang, R.; Cheng, S.; Li, Q.; Ma, C. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *789*, 46–52.
36. Comasseto, J. V. J. *Braz. Chem. Soc.*, **2010**, *21*, 2027-2031.
37. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Duthie, A. *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 172–182.
38. Chivers, T.; Laitinen, R. S. *Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1725–1739.
39. Nakanishi, W.; Hayashi, S.; Hashimoto, M.; Arca, M.; Aragoni, M. C.; Lippolis, V. *John Wiley & Sons, Ltd.: Nova Jersey*, 2014, 1–88.
40. Srivastava, K.; Shah, P.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics*. **2011**, *30*, 534–546.
41. Bolsinger, J. R., Tese de Doutorado, Freie Universität Berlin, 2011.
42. Thavornyutikarn, P.; McWhinnie, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, 135–143.
43. Beckmann, J.; Finke, P.; Hesse, M.; Wettig, B. *Angew. Chemie*. **2008**, *47*, 9982–9984.
44. Srivastava, K.; Sharma, S.; Singh, H. B.; Singh, U. P.; Butcher, R. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1130–1132.
45. Citeau, H.; Kirschbaum, K.; Conrad, O.; Giolando, D. M. *Chem. Commun.* **2001**, *19*, 2006–2007.
46. Beckmann, J.; Bolsinger, J.; Spandl, J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 957–964.
47. Chandrasekhar, V.; Thirumoorthi, R. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6236–6241.
48. Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Lewcenko, N. a; Mitchell, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6683–6685.
49. Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Mitchell, C. *Dalt. Trans.* **2005**, *2*, 1563–1564.
50. Batabyal, S. K.; Venkatram, N.; Wei, J.; Vittal, J.J. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 4953.
51. Gondzik, S.; Schulz, S.; Bläser, D.; Wölper, C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1189–1191.
52. Yadav, S.; Singh, H. B.; Zeller, M.; Butcher, R. J. *Organometallics*. **2017**, *36*, 2067–2071.
53. Srungavruksham, N. K.; Baskar, V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *1*, 136–142.
54. Pearson, R. G.; Songstad, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827–1836.
55. Champion, M. J. D.; Farina, P.; Levason, W.; Reid, G. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 13179.
56. Wadas, T. J.; Wong, E. H.; Weisman, G. R.; Anderson, C. J. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2858–2902.
57. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*; 2<sup>a</sup> edição; Butterworth-Heinemann: Grã Bretanha, 1997.
58. Nishiura, M.; Guo, F.; Hou, Z. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2209–2220.
59. Subbaraman, R.; Sankaranarayanan, S. *Rsc Adv.* **2012**, *2*, 8653–8662.
60. Xiao, H.; Zhou, J.; Zhao, R.; Zhang, W.; Huang, Y. *Dalt. Trans.* **2015**, *44*, 6032-6039.
61. Boudalis, A.; Nastopoulos, V.; Perlepes, S. *Trans. Metal Chem.* **2001**, *26*, 276–281.



62. Champion, M. J. D.; Farina, P.; Levason, W.; Reid, G. *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 13179.
63. Evans, W. J.; Davis, B. L.; Nyce, G. W.; Perotti, J. M.; Ziller, J. W. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *677*, 89–95.
64. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. Third ed.; Pergamon Press: Grã Bretanha, 1988.
65. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2nd ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987.
66. Ruiz-Martínez, A.; Casanova, D.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1291–1303.
67. Kirsten, Lars. Tese de Doutorado. Freie Universität Berlin, 2016.
68. Silver, A.; Albrecht-Schmitt, E. *Coordination Chemistry Reviews*, **2016**, *323*, 36 – 51.

## Capítulo 7 – Anexos

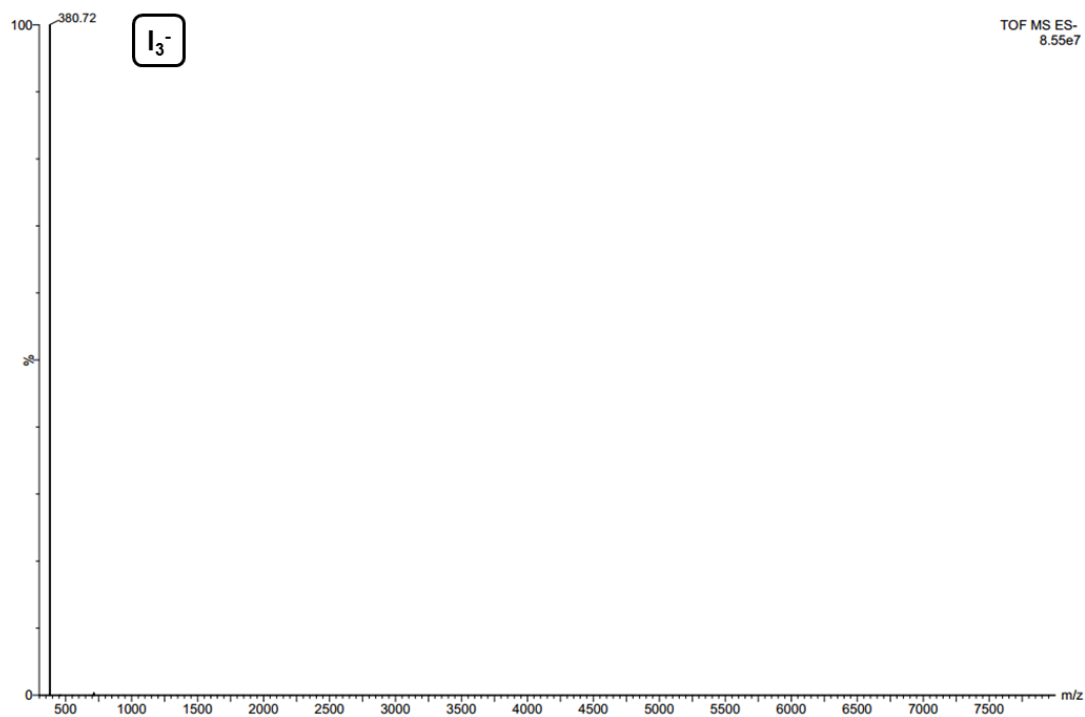


Figura A.1. Espectro de massas do composto 2.

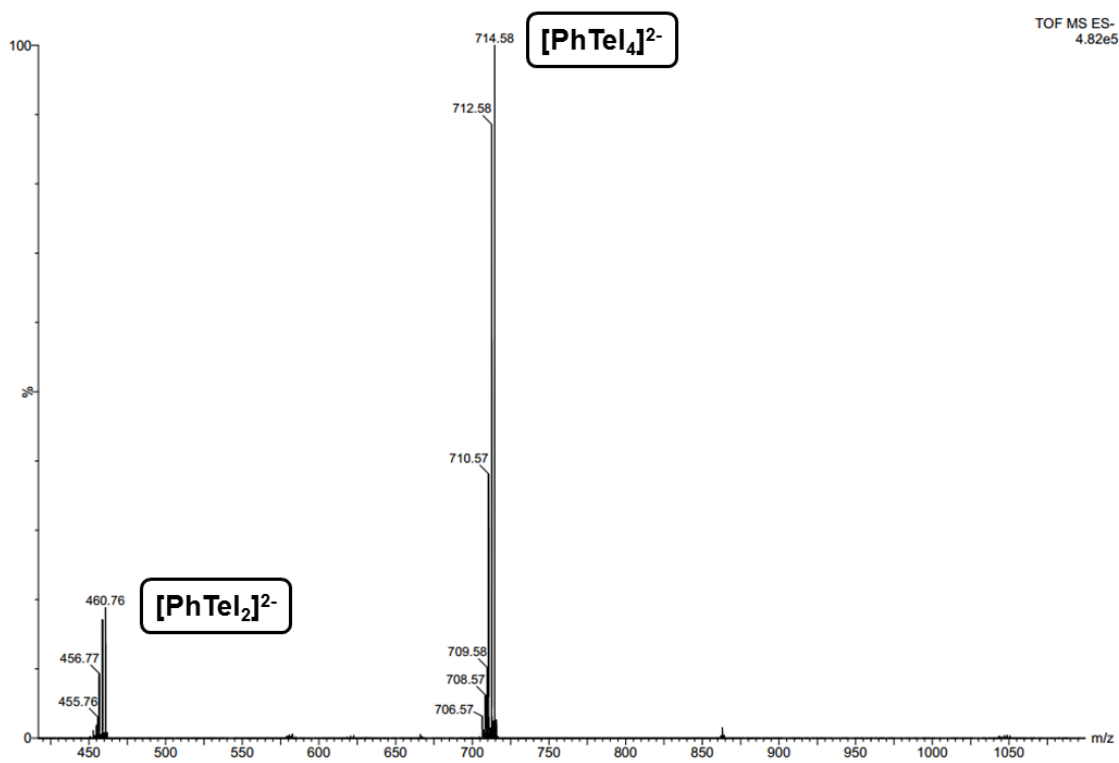


Figura A.2. Espectro de massas do composto 2.

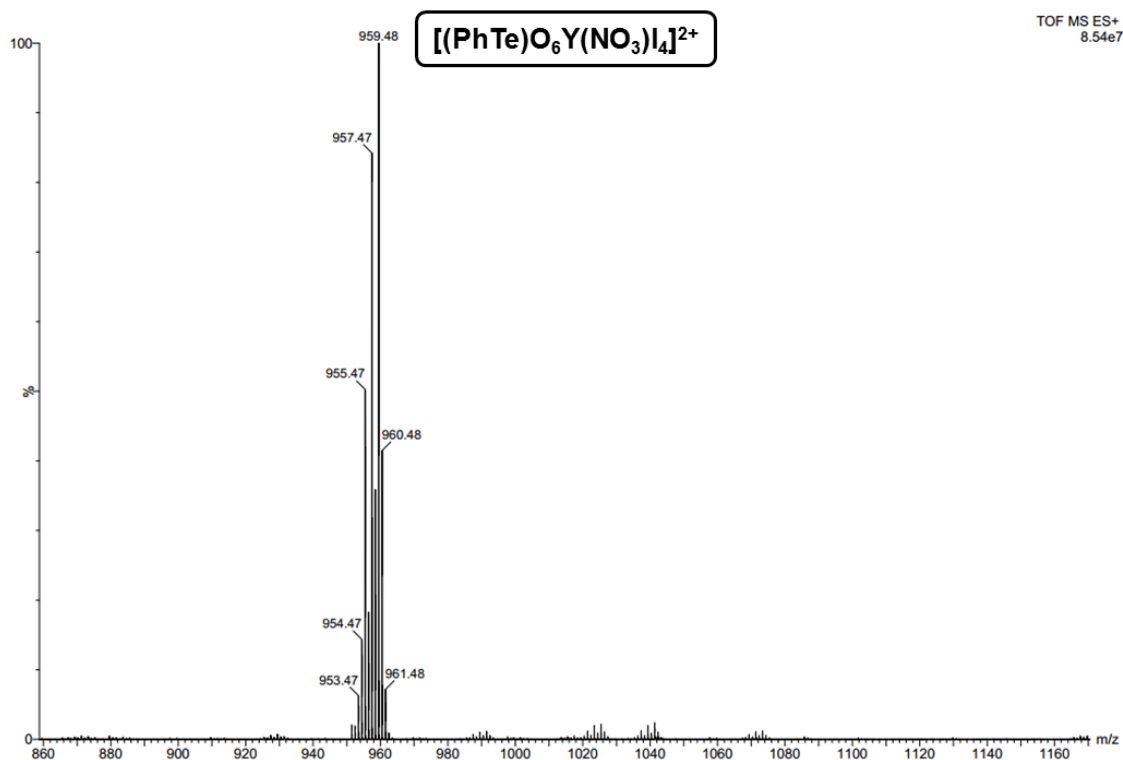


Figura A.3. Espectro de massas do composto 2.

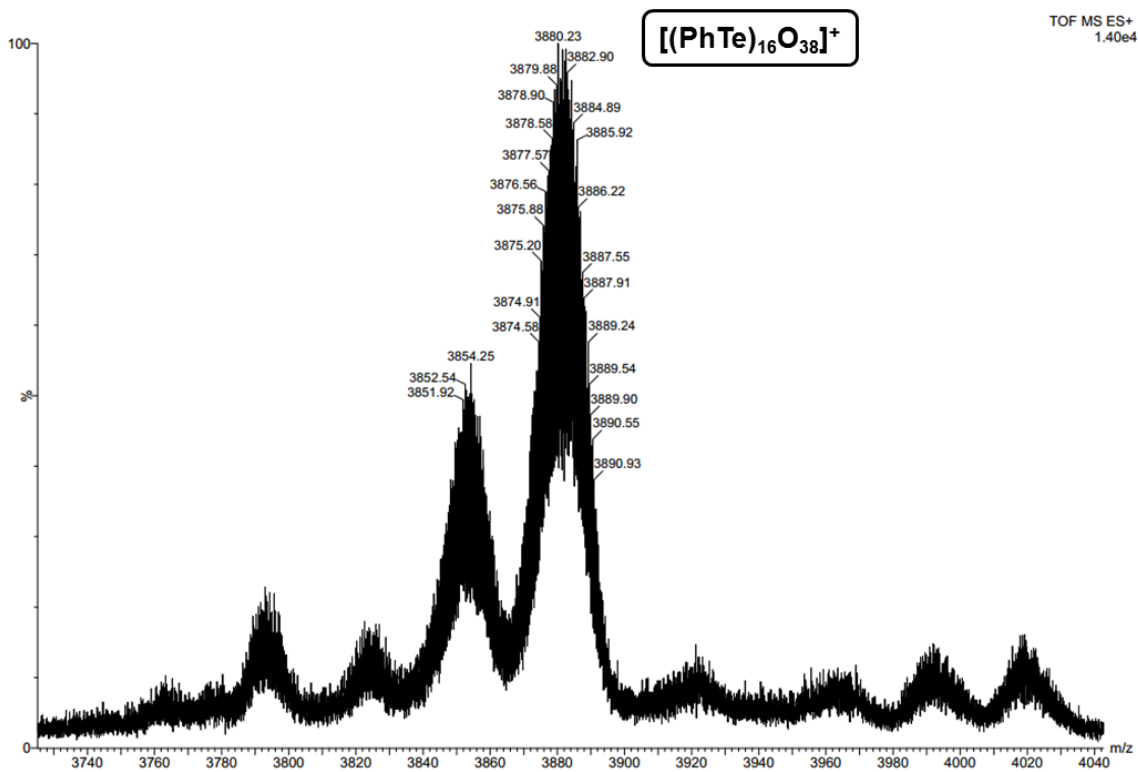


Figura A.4. Espectro de massas do composto 2.

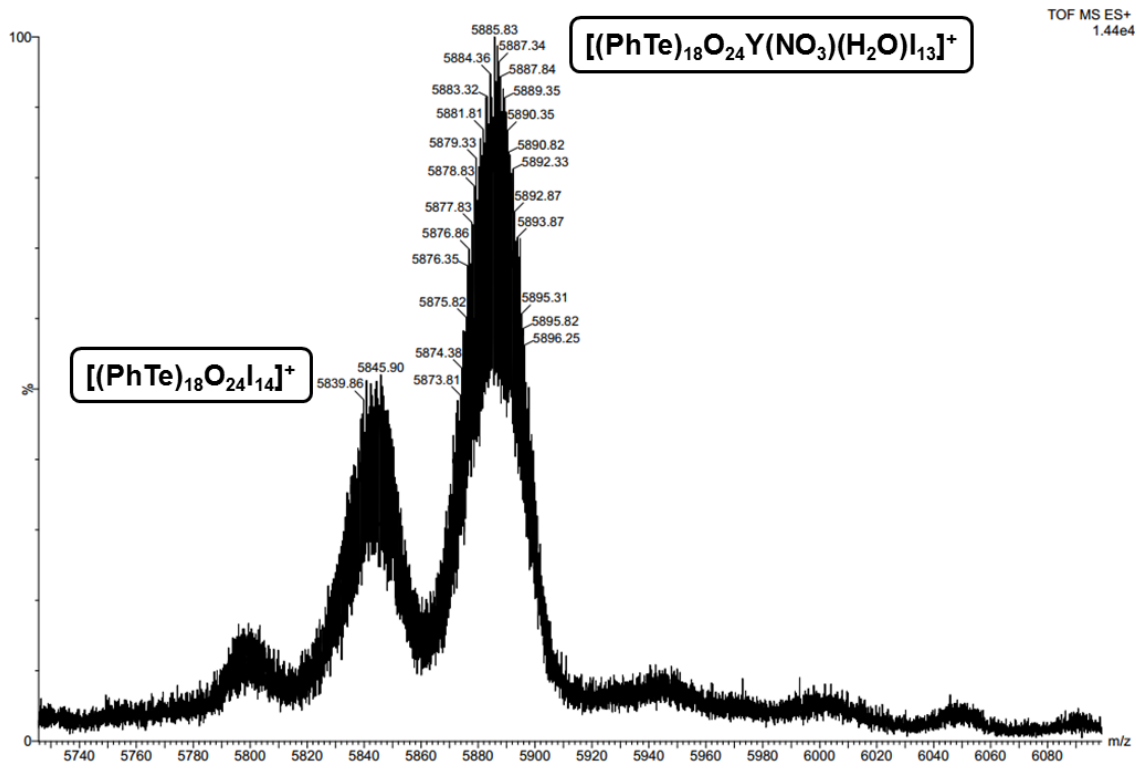


Figura A.5. Espectro de massas do composto 2.