

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

**NOVOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E COMPLEXOS
MOLECULARES ENVOLVENDO SELENINATOS E
SELENONATOS**

TESE DE DOUTORADO

Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Santa Maria, RS, Brasil

2011

**NOVOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E COMPLEXOS
MOLECULARES ENVOLVENDO SELENINATOS E
SELENONATOS**

por

Juliano Rosa de Menezes Vicenti

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

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil

2011

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

**NOVOS POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO E COMPLEXOS
MOLECULARES ENVOLVENDO SELENINATOS E
SELENONATOS**

elaborada por

Juliano Rosa de Menezes Vicenti

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

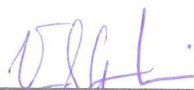
COMISSÃO EXAMINADORA:



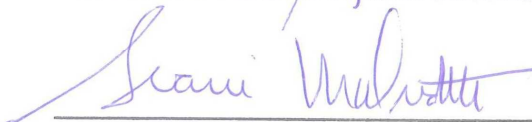
Prof. Dr. Robert Alan Burrow – Orientador – UFSM



Prof. Dr. Luciano Dornelles – UFSM



Profa. Dra. Vanessa Schmidt Giacomelli – UFSM



Profa. Dra. Ivani Malvestiti – UFPE



Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares – UFPR

Santa Maria, julho de 2011

AGRADECIMENTOS

- * Agradeço a minha mãe Neida pelo incentivo, amor e principalmente pela dedicação;
- * A minha madrinha e “metade mãe” Neiva e ao tio Nelson pelos mesmos motivos acima e pelo suporte afetivo e habitacional;
- * A minha esposa Sabrina pelo amor, carinho e companheirismo em mais esta etapa e também pela compreensão quando o trabalho exigia dedicação quase que exclusiva;
- * Ao restante da minha família, tia Neísa, tio Renê, tio Antônio e prima Luciana pelo acompanhamento mesmo que a distância e em especial agradeço a minha avó Silvia pela torcida;
- * Aos meus sogros Carlos e Lenir pela confiança depositada; às cunhadas Cibele e Carolina, ao amigo Jackson e ao afilhado Augusto;
- * A todos os colegas que passaram pelo laboratório 1441 da UFSM, minha gratidão pelo companheirismo e agradável convivência;
- * Ao amigo Pablo pela amizade sólida desde a época do ensino médio;
- * Ao prof. Dr. Robert Alan Burrow pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos;
- * Aos membros da banca examinadora pelas sugestões e por aceitarem o convite para apreciação do trabalho;
- * A todos os colegas e amigos da Escola de Química e Alimentos da FURG;
- * Aos funcionários da UFSM Ademir e Valéria pelo atendimento dedicado aos problemas dos acadêmicos;
- * Ao pessoal do laboratório de materiais magnéticos e magnetismo (LMMM) da UFSM pelo auxílio na operação do difratômetro de raios-X para pós;
- * Ao CNPq pela bolsa concedida.

RESUMO

Título: Novos polímeros de coordenação e complexos moleculares envolvendo seleninatos e selenonatos

Autor: Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Neste trabalho treze novos compostos foram sintetizados e caracterizados a partir dos pré-ligantes ácido fenilselenínico **(1)** e ácido 4-bromofenilselenínico **(2)**. As reações foram realizadas empregando-se sais de amônio dos ácidos selenínicos e sais dos metais Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Pb^{II} e Ag^I . Monocristais apropriados para difração de raios-X foram obtidos nos filtrados das reações ou a partir da dissolução dos precipitados em solventes adequados. Dos compostos obtidos, sete são polímeros de coordenação: *phyllo*-poli- $\{[Mn(OH_2)_6][Mn_2-\mu-(O_2SePh)_6]\}$ **(3)**, *phyllo*-poli- $\{[Mn(OH_2)_6][Mn_2-\mu-(O_2SeC_6H_4Br)_6]\}$ **(4)**, *phyllo*-poli- $[Co-\mu-(O_2SePh)_2(OH_2)_2]$ **(5)**, *phyllo*-poli- $[Ni-\mu-(O_2SePh)_2(OH_2)_2]$ **(6)**, *phyllo*-poli- $[Co-\mu-(O_2SeC_6H_4Br)_2(OH_2)_2]$ **(9)**, *phyllo*-poli- $[Pb-\mu-(O_2SePh)_2]$ **(12)** e *phyllo*-poli- $[Ag-\mu-(O_2SePh)]$ **(15)**; os seis compostos restantes são moleculares: $[Co(OH_2)_6](O_3SePh)_2$ **(7)**, $[Ni(OH_2)_6](O_3SePh)_2$ **(8)**, $[Co(OH_2)_2(NH_3)_4](O_2SeC_6H_4Br)_2 \cdot 2H_2O$ **(10)**, $[Ni(OH_2)_2(NH_3)_2(O_2SePh)_2]$ **(11)**, $[Ag(PPh_3)_2(O_2SePh)] \cdot (CH_3)_2C(=O)$ **(14)** e $[Ag_6-\mu-(SeC_6H_4Br)_6(PPh_3)_5]$ **(16)**. Os produtos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X em pó, difração de raios-X em monocristal, análise elementar e termogravimetria.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA-UFSM

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica – Síntese Inorgânica e Cristalografia

Santa Maria, julho de 2011

ABSTRACT

Title: New coordination polymers and molecular complexes involving seleninatos and selenonates

Author: Juliano Rosa de Menezes Vicenti

Academic Advisor: Prof. Robert Alan Burrow, Ph. D.

In this work thirteen new compounds were synthesized and characterized using the two acids, phenylseleninic **(1)** and 4-bromophenylseleninic **(2)** as ligands precursors. Reactions were carried out using ammonium salts of seleninic acids and salts of metals Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Pb^{II} and Ag^I . Suitable single crystals for X-ray diffraction were obtained from filtrated of the reactions or by dissolving the precipitates in proper solvents. From all compounds, seven are coordination polymers: *phyllo*-poly- $\{[Mn(OH_2)_6][Mn_2-\mu-(O_2SePh)_6]\}$ **(3)**, *phyllo*-poly- $\{[Mn(OH_2)_6][Mn_2-\mu-(O_2SeC_6H_4Br)_6]\}$ **(4)**, *phyllo*-poly- $[Co-\mu-(O_2SePh)_2(OH_2)_2]$ **(5)**, *phyllo*-poly- $[Ni-\mu-(O_2SePh)_2(OH_2)_2]$ **(6)**, *phyllo*-poly- $[Co-\mu-(O_2SeC_6H_4Br)_2(OH_2)_2]$ **(9)**, *phyllo*-poly- $[Pb-\mu-(O_2SePh)_2]$ **(12)** e *phyllo*-poly- $[Ag-\mu-(O_2SePh)]$ **(15)**; the other six compounds are molecular: $[Co(OH_2)_6](O_3SePh)_2$ **(7)**, $[Ni(OH_2)_6](O_3SePh)_2$ **(8)**, $[Co(OH_2)_2(NH_3)_4](O_2SeC_6H_4Br)_2 \cdot 2H_2O$ **(10)**, $[Ni(OH_2)_2(NH_3)_2(O_2SePh)_2]$ **(11)**, $[Ag(PPh_3)_2(O_2SePh)] \cdot (CH_3)_2C(=O)$ **(14)** e $[Ag_6-\mu-(SeC_6H_4Br)_6(PPh_3)_5]$ **(16)**. The products were characterized by infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, single crystal X-ray diffraction, elemental analysis and thermogravimetry.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Ph. D. Thesis in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry –Inorganic Synthesis and Crystallography

Santa Maria, july, 2011

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT.....	6
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	17
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	20
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
1.1. Introdução	22
1.2. Objetivos	24
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1. Ácidos selenínicos e seleninatos metálicos.....	26
2.2. Interações do tipo ligações de hidrogênio/halogênio em estruturas supramoleculares	31
2.3. Estudo dos comprimentos das ligações	34
CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1.1. Solventes e reagentes.....	43
3.1.2. Espectroscopia de infravermelho	43
3.1.3. Difração de raios-X em monocristal	43
3.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)	46
3.1.5. Análise elementar.....	47
3.1.6. Difração de raios-X em pó.....	47
3.1.7. Ponto de fusão	48
3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	48
3.2.1. Síntese do disseleneto de difenila.....	48
3.2.2. Síntese do bis(4-bromofenil)disseleneto	49

3.2.3. Síntese do ácido fenilselenínico (1).....	49
3.2.4. Síntese do ácido 4-bromofenilselenínico (2)	50
3.2.5. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-{{hexa(aqua-κO)manganês(II)}[dimanganês(II)hexa(μ-fenilseleninato-κ ² O, O')]} (3).....	51
3.2.6. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-{{hexa(aqua-κO)manganês(II)}[dimanganês(II)hexa(μ-4-bromofenilseleninato-κ ² O, O')]} (4).....	52
3.2.7. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-{{bis(aqua-κO)-cobalto(II)}-bis(μ-fenilseleninato-κ ² O, O')]} (5).....	52
3.2.8. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-{{bis(aqua-κO)-níquel(II)}-bis(μ-fenilseleninato-κ ² O, O')]} (6).....	53
3.2.9. Síntese do composto {{hexa(aqua-κO)cobalto(II)}-bis(fenilselenonato)} (7)....	53
3.2.10. Síntese do composto {{hexa(aqua-κO)níquel(II)}-bis(fenilselenonato)} (8)....	54
3.2.11. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-{{bis(aqua-κO)cobalto(II)}-bis(μ-4-bromofenilseleninato-κ ² O, O')]} (9).....	54
3.2.12. Síntese do composto {{bis(aqua-κO)tetraquis(amin-κN)cobalto(II)}-bis(4-bromofenilseleninato-κ ² O, O')]} diidratado (10)	55
3.2.13. Síntese do composto [bis(aqua-κO)bis(amin-κN)bis(fenilseleninato-κO)níquel(II)] (11).....	55
3.2.14. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[chumbo(II)-bis(μ-fenilseleninato-κOκ ² O, O')]} (12).....	56
3.2.15. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[prata(I)-(μ-fenilseleninato-κ ² O, O'κ ³ O, O')]} (13).....	56
3.2.16. Síntese do composto [bis(trifenilfosfina-κP)(fenilseleninato-κ ² O, O')prata(I)] acetona solvato (14).....	57
3.2.17. Síntese do composto <i>phyllo</i> -poli-[prata(I)-(μ-4-bromofenilseleninato)] (15)...	58
3.2.18. Síntese do composto [bis(4-bromofenilselenolato-κ ² Se)tetraquis(4-bromofenilselenolato-κ ³ Se)bis(trifenilfosfina-κP, P')tris(trifenilfosfina-κP)hexap prata(I)] (16).....	58
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1. Generalidades	61

4.2. Discussão dos compostos PhSeO_2H (1) e $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SeO}_2\text{H}$ (2)	64
4.2.1. Estudo espectroscópico	64
4.2.2. Estruturas cristalinas	67
4.3. Discussão dos compostos <i>phyllo</i> -poli- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{Mn}_2\text{-}\mu\text{-(O}_2\text{SePh)}_6]$ (3) e <i>phyllo</i> -poli- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{Mn}_2\text{-}\mu\text{-(O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br)}_6]$ (4)	71
4.3.1. Estudo espectroscópico	71
4.3.2. Análise termogravimétrica	74
4.3.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld.....	76
4.3.4. Estruturas cristalinas	78
4.4. Discussão dos compostos <i>phyllo</i> -poli- $[\text{Co-}\mu\text{-(O}_2\text{SePh)}_2(\text{OH}_2)_2]$ (5) , <i>phyllo</i> -poli- $[\text{Ni-}\mu\text{-(O}_2\text{SePh)}_2(\text{OH}_2)_2]$ (6) , $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{O}_3\text{SePh)}_2$ (7) e $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6](\text{O}_3\text{SePh)}_2$ (8)	90
4.4.1. Estudo espectroscópico	91
4.4.2. Análise termogravimétrica	93
4.4.3. Difração de raios-X em pó.....	96
4.4.4. Estruturas cristalinas	99
4.5. Discussão dos compostos <i>phyllo</i> -poli- $[\text{Co-}\mu\text{-(O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br)}_2(\text{OH}_2)_2]$ (9) e $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (10)	103
4.5.1. Estudo espectroscópico	103
4.5.2. Análise termogravimétrica	104
4.5.3. Difração de raios-X em pó.....	105
4.5.4. Estrutura cristalina.....	106
4.6. Discussão do composto $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh)}_2]$ (11)	110
4.6.1. Estudo espectroscópico	110
4.6.2. Análise termogravimétrica	111
4.6.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld.....	112
4.6.4. Estrutura cristalina.....	114
4.7. Discussão do composto <i>phyllo</i> -poli- $[\text{Pb-}\mu\text{-(O}_2\text{SePh)}_2]$ (12)	118
4.7.1. Estudo espectroscópico	118

4.7.2. Análise termogravimétrica	120
4.7.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld.....	121
4.7.4. Estrutura cristalina.....	122
4.8. Discussão dos compostos <i>phyllo</i> -poli-[Ag- μ -(O ₂ SePh)] (13) e [Ag(O ₂ SePh)(PPh ₃) ₂] (14)	127
4.8.1. Estudo espectroscópico	128
4.8.2. Análise termogravimétrica	128
4.8.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld.....	130
4.8.4. Estrutura cristalina.....	131
4.9. Discussão dos compostos <i>phyllo</i> -poli-[Ag- μ -(O ₂ SeC ₆ H ₄ Br)] (15) e [Ag ₆ - μ -(SeC ₆ H ₄ Br) ₆ (PPh ₃) ₅] (16)	136
4.9.1. Estudo espectroscópico	136
4.9.2. Análise termogravimétrica	138
4.9.3. Difração de raios-X em pó.....	139
4.9.4. Estrutura cristalina.....	139
4.10. Discussão Geral	145
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	153
5.1 Conclusões.....	154
5.2. Perspectivas Futuras.....	155
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS	157
CAPÍTULO 7. ANEXO A	162
CAPÍTULO 8. ANEXO B	171
CAPÍTULO 9. ANEXO C	195

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação de polímeros de coordenação unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D).....	22
Figura 2. Parte de estruturas poliméricas contendo cavidades acessíveis para o armazenamento de gases.....	23
Figura 3. Modos de coordenação mais comuns do ligante fenilseleninato com um centro metálico genérico M.	23
Figura 4. Projeção de empacotamento das moléculas do ácido fenilselenínico mostrando duas cadeias paralelas formadas na direção cristalográfica [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio	27
Figura 5. Equilíbrios envolvendo compostos de selênio.....	27
Figura 6. Compostos supramoleculares apresentando dinamismo estrutural no estado sólido	31
Figura 7. Parâmetros para análise da intensidade de uma ligação de hidrogênio ...	32
Figura 8. Potencial eletrostático molecular (em Hartrees): CF ₄ (superior esquerda), CF ₃ Cl (superior direita), CF ₃ Br (inferior esquerda) e CF ₃ I (inferior direita).....	33
Figura 9. Geometrias preferenciais descritas para interações de halogênio	34
Figura 10. Geometrias de coordenação utilizadas na busca de dados estatísticos no C.S.D.....	34
Figura 11. Histogramas para comprimentos de ligação Mn ^{II} -O.	37
Figura 12. Histograma para comprimentos de ligação Pb ^{II} -O.....	37
Figura 13. Histogramas para comprimentos de ligação Ag ^I -O e Ag ^I -P.	38
Figura 14. Histograma para comprimentos de ligação Co ^{II} -O.....	38
Figura 15. Histogramas para comprimentos de ligação Ag ^I -Se e Ag ^I -P.....	39
Figura 16. Histogramas para comprimentos de ligação Ag ^I -Se e Ag ^I -P.....	39
Figura 17. Histogramas para comprimentos de ligação Co ^{II} -N.....	40
Figura 18. Histogramas para comprimentos de ligação Co ^{II} -O.....	40
Figura 19. Histogramas para comprimentos de ligação Ni ^{II} -O e Ni ^{II} -N.....	41
Figura 20. Histograma para comprimentos de ligação Ni ^{II} -O.....	41
Figura 21. Espectros de infravermelho dos ácidos fenilselenínico (1) e 4-bromofenilselenínico (2)	65
Figura 22. Espectros de infravermelho dos sais de amônio (1A) e (2A) na região espectral de 1000–600 cm ⁻¹	66

Figura 23. Projeção da unidade assimétrica do composto (2)	67
Figura 24. Projeção de empacotamento do composto (2) mostrando duas cadeias paralelas formadas na direção [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio.....	68
Figura 25. Projeção do composto (2) evidenciando interações de halogênio entre os átomos de bromo (linhas tracejadas verdes). São verificadas também interações do tipo Se... π (linhas tracejadas amarelas) entre os átomos de selênio com o sistema eletrônico π de grupamentos fenila vizinhos e ainda interações semelhantes do tipo Br... π (linhas tracejadas azuis).....	70
Figura 26. Espectros de infravermelho dos compostos (1A) e (3) na região de 1000–600 cm^{-1}	71
Figura 27. Espectros de infravermelho do complexo (3) na forma de pó e na forma de cristais.	72
Figura 28. Espectros de infravermelho dos compostos (2A) e (4) na região de 1000–600 cm^{-1}	73
Figura 29. Espectros de infravermelho do complexo (4) na forma de pó e na forma de cristais.	73
Figura 30. Termograma obtido para o composto (3)	74
Figura 31. Termograma obtido para o composto (4)	75
Figura 32. Difratoograma de raios-X em pó para o complexo (3)	76
Figura 33. Difratoograma de raios-X em pó para o complexo (4)	77
Figura 34. Projeção da unidade assimétrica do composto (3)	79
Figura 35. Conteúdo da unidade assimétrica do complexo (4)	80
Figura 36. Projeção de parte da estrutura de (3) evidenciando a desordem nas posições dos grupamentos fenila.....	83
Figura 37. Projeção da estrutura polimérica do complexo bidimensional (3) no plano cristalográfico <i>ab</i>	84
Figura 38. Projeções das cavidades presentes no composto (3)	85
Figura 39. Projeção da estrutura polimérica do complexo bidimensional (4) no plano cristalográfico <i>ab</i>	86
Figura 40. Projeções de empacotamento do composto (3)	87
Figura 41. Projeções de empacotamento do composto (4)	88

Figura 42. Estrutura do composto $[\text{Na}_3\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_6\text{-O})(\text{thme})_4(\text{PhCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{OH}$; empacotamento dos grupamentos fenila (à esquerda) e topologia (6, 3) (à direita)..	88
Figura 43. Projeções do <i>catena</i> -poli- $\{[(\text{amin-}\kappa\text{N})\text{cádmio(II)}]\text{-bis}(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O},\text{O}')\}$	89
Figura 44. Proposta de processo de oxidação do ligante fenilseleninato para fenilselenonato na presença de ar durante a formação dos cristais dos compostos (7) e (8).....	90
Figura 45. Espectros de infravermelho dos complexos (5) (A) e (6) (B) comparados com o composto (1A) na região de $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	91
Figura 46. Espectros de infravermelho de (1A) e (1B) na região de $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	92
Figura 47. Espectros de infravermelho dos compostos (1B), (7) e (8). As bandas identificadas na cor rosa também são válidas para o composto (8).....	93
Figura 48. Termograma obtido para o composto (5).	94
Figura 49. Termograma obtido para o composto (6).....	94
Figura 50. Termograma obtido para o composto (7).	95
Figura 51. Termograma obtido para o composto (8).	95
Figura 52. Difratogramas de raios-X em pó para os polímeros de coordenação (5) e (6). A intensidade do difratograma de (6) foi multiplicada por um fator de 3,5.	96
Figura 53. Difratograma de raios-X em pó para o complexo (7) (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS	97
Figura 54. Difratograma de raios-X em pó para o complexo (8) (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS	98
Figura 55. Projeções moleculares dos compostos (7) e (8) mostrando as unidades assimétricas	100
Figura 56. Rede bidimensional do composto (7) (à esquerda); detalhe destacando com cor azul os anéis de oito e de dez membros na estrutura de (7) (à direita).	102
Figura 57. Projeção mostrando a estrutura em camadas do composto (7) e as interações do tipo ligações de hidrogênio na direção do eixo cristalográfico <i>a</i>	102
Figura 58. Espectros de infravermelho dos compostos (2A), (9) e (10) comparados na região de $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$	104
Figura 59. Termograma obtido para o composto (9).	105
Figura 60. Difratogramas de raios-X em pó para o complexos (5) e (9). A intensidade do difratograma de (9) foi dividida por um fator de 3,5.....	106

Figura 61. Unidade assimétrica de (10)	106
Figura 62. Interações do tipo ligações de hidrogênio interligando as estruturas catiônicas desordenadas e empacotamento das mesmas na cela unitária (projeção da esquerda); representação da distância interplanar existente na estrutura cristalina do composto (10) e das interações de halogênio (projeção da direita).	109
Figura 63. Interações do tipo Br...Br (tracejado em cor verde), Br... π (tracejado em cor azul) e Se... π (tracejado em cor amarela) observadas entre as moléculas do ligante 4-bromofenilseleninato.....	110
Figura 64. Espectros de infravermelho dos compostos (1A) , (6) e (11) comparados na região de 1000–600 cm^{-1}	111
Figura 65. Termograma obtido para o composto (11)	112
Figura 66. Difratograma de raios-X em pó para o complexo (11)	112
Figura 67. Parte do difratograma de raios-X em pó para o complexo (11) (linha azul) mostrando em detalhe a região de baixa intensidade; difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha)	113
Figura 68. (a) projeção da unidade assimétrica do complexo (11) ; (b) projeção da unidade assimétrica do complexo $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SePh})_2]$	114
Figura 69. Projeção da unidade assimétrica do composto $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$	115
Figura 70. Projeção do empacotamento das unidades moleculares (à esquerda); distância existente entre as camadas adjacentes paralelas ao plano <i>bc</i> (à direita) 117	
Figura 71. Interações do tipo Se... π existentes entre os átomos de selênio e os sistemas de elétrons π dos grupamentos fenila.	118
Figura 72. Espectros de infravermelho dos compostos (1A) e (12) na região de 1000–600 cm^{-1}	119
Figura 73. Espectros de infravermelho do complexo (12) na forma de pó e na forma de cristais.....	119
Figura 74. Termograma obtido para o composto (12)	120
Figura 75. Difratograma de raios-X em pó para o complexo (12) (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha)	121
Figura 76. Projeção da unidade assimétrica do composto (12)	122

Figura 77. (a) Comprimentos de ligação simétricos em um complexo Pb ^{II} com ausência de atividade do par isolado de elétrons. (b) Comprimentos de ligação hemidirecionados	124
Figura 78. Projeção de parte da estrutura polimérica do cluster <i>catena</i> -poli- $\{[\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3](\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)\}_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$	125
Figura 79. Desvio relativo do átomo de Pb ^{II} quanto ao plano médio equatorial formado por quatro átomos de oxigênio provenientes do ligante fenilseleninato. ...	125
Figura 80. Projeção da cela unitária do composto (12) na direção cristalográfica [010].	126
Figura 81. Projeções de empacotamento no cristal do polímero de coordenação (12)	127
Figura 82. Espectros de infravermelho dos complexos (1A) , (13) e (14) na região de 1000–600 cm ⁻¹	128
Figura 83. Termograma obtido para o composto (13)	129
Figura 84. Termograma obtido para o composto (14)	130
Figura 85. Difratograma de raios-X em pó para o complexo (14) (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha)	131
Figura 86. Projeção da estrutura do polímero de coordenação (13) evidenciando os átomos de Ag ^I com uma geometria piramidal de base quadrada distorcida. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza	132
Figura 87. Projeção da unidade assimétrica do composto (14) evidenciando o centro metálico de Ag ^I em um ambiente de coordenação tetraédrico.....	133
Figura 88. Diagrama calculado pelo programa PLATON ³³ mostrando a localização dos vãos na cela unitária ocupados pelas moléculas de acetona.	134
Figura 89. Projeção da cela unitária do composto (14) exibindo o empacotamento das estruturas moleculares e os poliedros de coordenação tetraédricos ao redor dos átomos de Ag ^I (à esquerda); em detalhe, duas moléculas do composto (14) evidenciando interações do tipo Se...π (à direita).....	135
Figura 90. Espectros de infravermelho dos compostos (2A) , (15) e (16) na região de 1000–600 cm ⁻¹	137
Figura 91. Espectro de infravermelho do óxido de trifenilfosfina separado a partir da reação de obtenção do composto (16)	138

Figura 92. Termograma obtido para o composto (15)	138
Figura 93. Difrátograma de raios-X em pó obtido para o composto (15)	139
Figura 94. Projeção da unidade assimétrica do composto (16)	140
Figura 95. Projeção de parte da estrutura do composto $[\text{Ag}_6(\mu\text{-dppm})_4(\mu_3\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_4](\text{PF}_6)_2$ destacando o núcleo do cluster com a forma de um cubano distorcido.....	141
Figura 96. Núcleo do cluster (16) (à esquerda) e fragmento envolvendo ligações Ag–Se e Ag–Ag (à direita).....	143
Figura 97. Projeção de van der Waals de (16) evidenciando o espaço ocupado pelos grupamentos aromáticos do ligante 4-bromofenilselenolato. Para maior clareza, os grupamentos aromáticos dos co-ligantes trifenilfosfina foram omitidos.	144
Figura 98. Sobreposição dos espectros de infravermelho dos compostos de fenilseleninato na região de $850\text{--}700\text{ cm}^{-1}$	146
Figura 99. Sobreposição dos espectros de infravermelho dos compostos de 4-bromofenilseleninato na região de $850\text{--}700\text{ cm}^{-1}$	147
Figura 100. Gráfico de $\Delta\nu\text{Se–O}$ versus modos de coordenação para os compostos de fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato.	148
Figura 101. Gráficos de (A) $\Delta\nu\text{Se–O}$ versus $\Delta\text{Se–O}$ e (B) Comprimento M–O versus Se–O para os compostos de fenilseleninato.	149
Figura 102. Gráficos de temperatura versus $\Delta\nu\text{Se–O}$ para (A) compostos de fenilseleninato e (B) compostos de 4-bromofenilseleninato; (C) gráfico de temperatura versus simetria cristalina.....	151
Figura 103. Projeção da estrutura molecular de novos pré-ligantes ácido bis(fosfínico).....	155
Figura 104. Estrutura de um fragmento de uma camada de $[\text{Cd}(\text{en})_3][\text{Cd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ mostrando um formato de tabuleiro de xadrez.	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas cristalinas anteriormente determinadas e relatadas na literatura.	28
Tabela 2. Características de ligações de hidrogênio	32
Tabela 3. Valores dos raios (Å) considerados para os cálculos das somas.	35
Tabela 4. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals (Å) e diferença de eletronegatividade para as ligações M–X e dados estatísticos dos histogramas.....	36
Tabela 5. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.	45
Tabela 6. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.	45
Tabela 7. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.	46
Tabela 8. Resumo dos compostos sintetizados e das estruturas cristalinas formadas envolvendo o ligante fenilseleninato.....	62
Tabela 9. Resumo dos compostos sintetizados e das estruturas cristalinas formadas envolvendo o ligante 4-bromofenilseleninato.	63
Tabela 10. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho para os compostos (1) e (2)	64
Tabela 11. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho para o composto (3)	64
Tabela 12. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (3)	77
Tabela 13. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (4)	77
Tabela 14. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ (°) e de d_{hkl} (Å) para o composto (3) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.	78
Tabela 15. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ (°) e de d_{hkl} (Å) para o composto (4) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.	78
Tabela 16. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o polímero de coordenação (3)	81

Tabela 17. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o polímero de coordenação (4)	82
Tabela 18. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto (3)	84
Tabela 19. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto (4)	86
Tabela 20. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (7)	98
Tabela 21. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (8)	98
Tabela 22. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ (°) e de d_{hkl} (Å) para o composto (7) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.	99
Tabela 23. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ (°) e de d_{hkl} (Å) para o composto (8) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.	99
Tabela 24. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes entre o ânion fenilselenonato e o cátion complexo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	100
Tabela 25. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes entre o ânion fenilselenonato e o cátion complexo $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	100
Tabela 26. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o ânion fenilselenonato e para o cátion complexo $[\text{M}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, onde M = Co ou Ni.	101
Tabela 27. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto (10)	107
Tabela 28. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto (10)	108
Tabela 29. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (11)	113

Tabela 30. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto (11) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa.	114
Tabela 31. Principais comprimentos (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) selecionados para o composto (11)	116
Tabela 32. Comprimentos (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto (11)	117
Tabela 33. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (12)	121
Tabela 34. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto (12) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa.	122
Tabela 35. Principais comprimentos (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações selecionados para o polímero de coordenação (12)	123
Tabela 36. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto (14)	131
Tabela 37. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto (14) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa.	131
Tabela 38. Principais comprimentos (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações selecionados para o composto (14)	134
Tabela 39. Principais comprimentos (\AA) e ângulos ($^{\circ}$) de ligações selecionados para o cluster (16)	141
Tabela 40. Resumo das bandas de estiramento simétrico e assimétrico Se–O para os compostos de fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato sintetizados (cm^{-1}).	
Tabela 41. Dados termogravimétricos, espectroscópicos e de simetria para os compostos sintetizados.	150
Tabela 42. Distâncias interplanares obtidas por difração de raios-X em pó para os compostos sintetizados.	152

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

C. S. D.: Cambridge Structural Database

v_s : estiramento axial simétrico

v_{as} : estiramento axial assimétrico

δ : deformação angular

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

V : volume da cela unitária

Z : número de fórmulas elementares por cela unitária

ρ_{calc} : densidade calculada

μ : coeficiente de absorção

T_{min} : transmissão mínima

T_{max} : transmissão máxima

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

I : intensidade das reflexões coletadas

Capítulo 1.

Introdução e

Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

Polímeros de coordenação são definidos como sistemas infinitos constituídos por íons metálicos e ligantes orgânicos, que funcionam como unidades elementares conectadas através de ligações coordenadas e outras ligações químicas fracas.¹ Em sua maioria, o arranjo desses componentes em polímeros de coordenação existe apenas no estado sólido, envolvendo um processo de automontagem de pequenas unidades moleculares (Figura 1).²

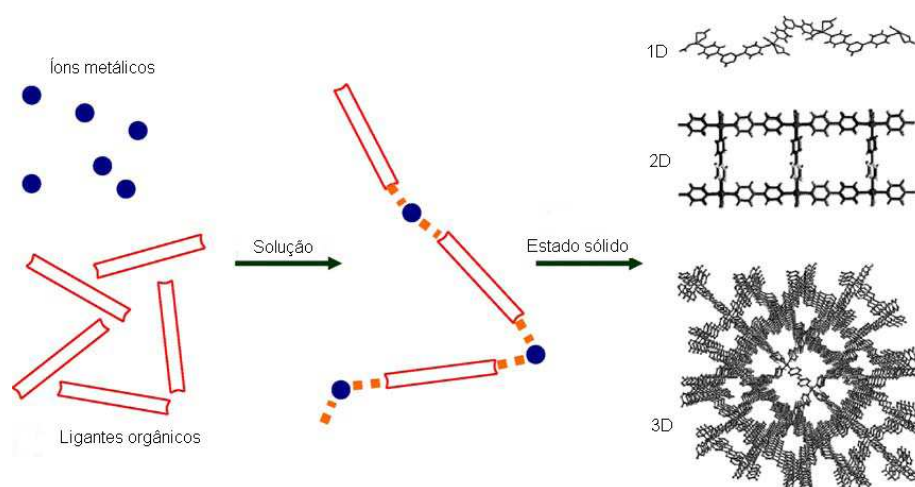


Figura 1. Formação de polímeros de coordenação unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Adaptado da referência [3].

As propriedades finais do composto sintetizado são influenciadas por quatro fatores:³ 1) os ligantes orgânicos, que atuam como pontes entre os íons metálicos – podem ser simétricos, quirais ou não, combinando diferentes funcionalidades em uma mesma molécula; 2) os íons metálicos relacionam-se com a estrutura, dependendo do tamanho, dureza/maciez, energia de estabilização do campo ligante e geometria de coordenação; 3) os contra-íons podem se envolver em interações fracas ou atuar como moléculas “hóspedes” nos espaços vazios na estrutura; e 4) as moléculas de solvente podem co-cristalizar, aumentando o número de interações fracas no estado sólido e podendo também atuar como moléculas “hóspedes”.

Polímeros de coordenação são promissores como materiais que podem ser empregados em armazenamento de gases, troca iônica, catálise, como novos materiais condutores, luminescentes, quirais ou magnéticos. A decomposição térmica controlada pode conduzir à formação de nanopartículas⁴ ou à deposição de

filmes finos.³ Particularmente interessantes são os materiais porosos que podem armazenar gases como o metano. O tamanho dos poros mostrados na Figura 2 varia de 3,8 – 28,8 Å, dependendo do ligante utilizado.⁵

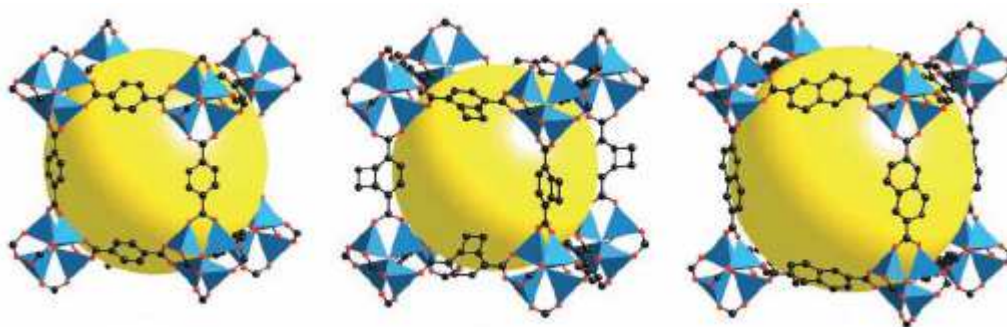


Figura 2. Parte de estruturas poliméricas contendo cavidades acessíveis para o armazenamento de gases.⁵

Ácidos selenínicos, $RSe(=O)OH$, são pré-ligantes de potencial interesse para a formação de polímeros de coordenação devido à similaridade com ácidos fosfínicos.⁶ Em comparação com os respectivos ácidos sulfínicos e carboxílicos, a acidez diminui de acordo com a ordem $S > C > Se$.⁷ Os modos de coordenação mais comuns observados para os ligantes seleninatos são mostrados na Figura 3.

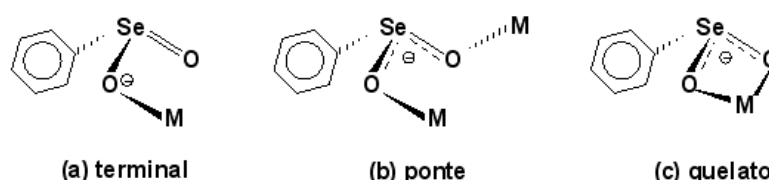


Figura 3. Modos de coordenação mais comuns do ligante fenilseleninato com um centro metálico genérico M.⁸

Nesta Tese, dois diferentes ácidos selenínicos foram utilizados para a síntese de novos compostos: o ácido fenilselenínico e o ácido 4-bromofenilselenínico. Alguns dos produtos moleculares formados são bastante solúveis em água e os monocristais desses compostos são obtidos através da lenta evaporação das respectivas soluções. Os compostos poliméricos são parcialmente solúveis sob determinadas condições ou insolúveis, mesmo em solventes fortemente coordenantes, que normalmente são capazes de romper as cadeias poliméricas.⁹

1.2. OBJETIVOS

Como objetivos gerais, este trabalho tem como proposta a síntese e a elucidação estrutural por difração de raios-X em monocristal de novos polímeros de coordenação e de complexos moleculares envolvendo ligantes seleninatos e selenonatos.

São objetivos específicos deste trabalho os que se seguem:

- I. Caracterização dos novos compostos de coordenação sintetizados utilizando espectroscopia de infravermelho, ponto de fusão, difração de raios-X em pó, termogravimetria e análise elementar;
- II. Síntese e propostas de novos ligantes e pré-ligantes contendo o elemento selênio que possibilitem a formação de novos complexos;
- III. Verificação dos modos de coordenação que ocorrem entre os metais e os novos ligantes;
- IV. Obtenção de novos compostos supramoleculares contendo diferentes tipos de interações no estado sólido;
- V. Contribuir para a criação de um banco de dados contendo informações sobre estas novas moléculas, tendo em vista a escassa literatura existente com relação aos seleninatos e selenonatos.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Compostos de seleninatos são escassos na literatura apesar das suas potenciais aplicabilidades no desenvolvimento de novos materiais.¹⁰ Seleninatos de lantanídeos por exemplo são estudados na tentativa de obtenção de novos materiais com propriedades fotoluminescentes.¹¹ Seleninatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos foram obtidos e caracterizados,¹² apresentando a interessante propriedade de dinamismo estrutural.¹³ Esta propriedade consiste em transições de fase no estado sólido e ocorrem por exemplo quando o composto é submetido a aquecimento ou exposto a umidade. As transições podem ser acompanhadas através de difração de raios-X em pó.¹⁴

Nesta primeira parte da revisão bibliográfica será apresentado um levantamento sobre compostos de seleninatos descritos na literatura, com ênfase em compostos envolvendo metais de transição, assim como os descritos nesta Tese. Na segunda parte serão abordadas interações supramoleculares envolvendo ligações de hidrogênio e de halogênio por serem observadas nos compostos relatados neste trabalho. Na terceira e última parte serão relatados os comprimentos das ligações em compostos similares encontrados no banco de dados C.S.D. (Cambridge Structural Database).¹⁵

2.1. Ácidos selenínicos e seleninatos metálicos

Tipicamente as reações realizadas na obtenção de seleninatos metálicos envolvem o emprego de soluções aquosas dos sais de amônio de cada pré-ligante e o uso de um sal metálico, usualmente um acetato, nitrato ou cloreto, solúveis em água.¹² Os produtos sólidos formados são geralmente insolúveis ou sofrem decomposição durante o processo de dissolução, tornando os métodos de difração de raios-X muito úteis para o estudo das estruturas dos polímeros de coordenação. As caracterizações em solução normalmente comprovam apenas a existência dos fragmentos oligoméricos.³

As estruturas cristalinas dos ácidos selenínicos livres são importantes não somente para efeitos de comparação com o ligante, mas também para caracterizar as interações do tipo ligações de hidrogênio existentes. Esse tipo de interação é usualmente responsável pela criação de estruturas com a forma de cadeias poliméricas no estado sólido (Figura 4).¹²

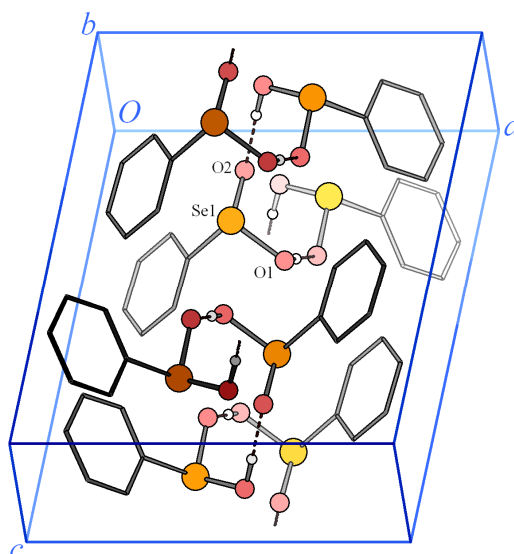


Figura 4. Projeção de empacotamento das moléculas do ácido fenilselenínico mostrando duas cadeias paralelas formadas na direção cristalográfica [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio.

Ácidos selenínicos também apresentam como uma característica importante a presença de uma quantidade significativa de água nas amostras, que chega a aproximadamente 8%.¹² Esses compostos participam em equilíbrios complexos (Figura 5) que são bastante sensíveis à adição ou à remoção de água, tornando difícil a secagem completa dos mesmos.¹⁶ Poucas estruturas cristalinas de seleninatos metálicos se encontram relatadas na literatura, conforme é descrito na Tabela 1.

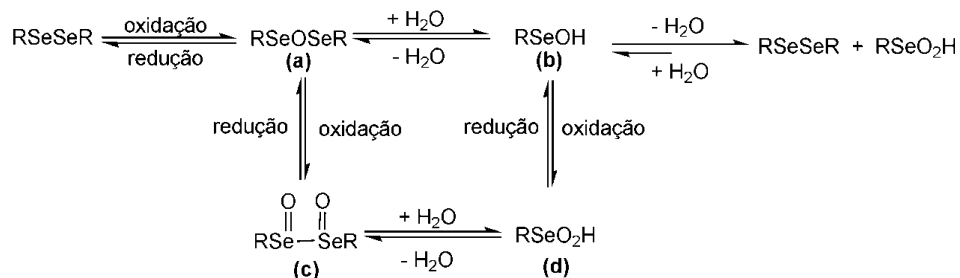
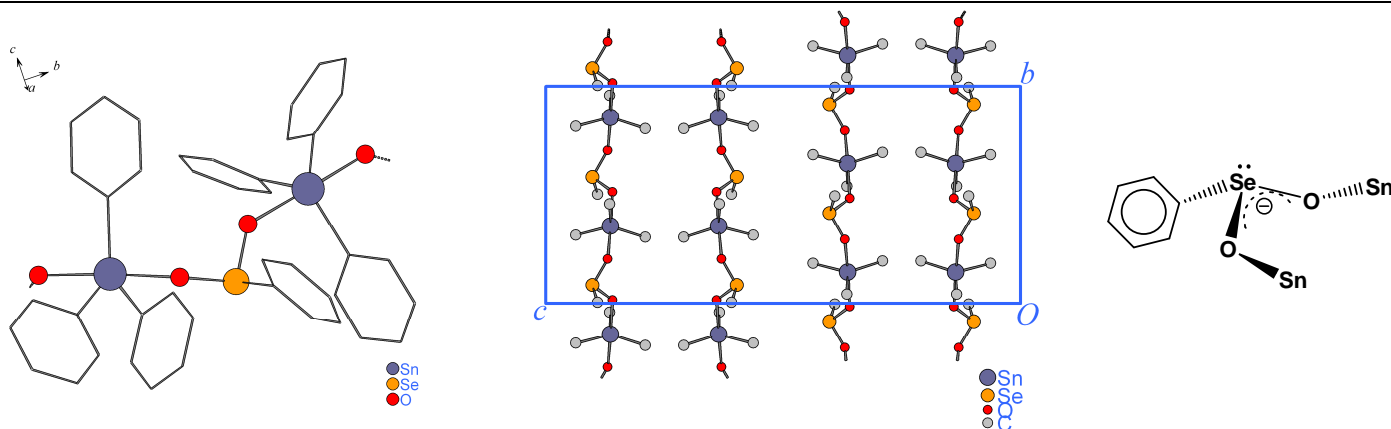


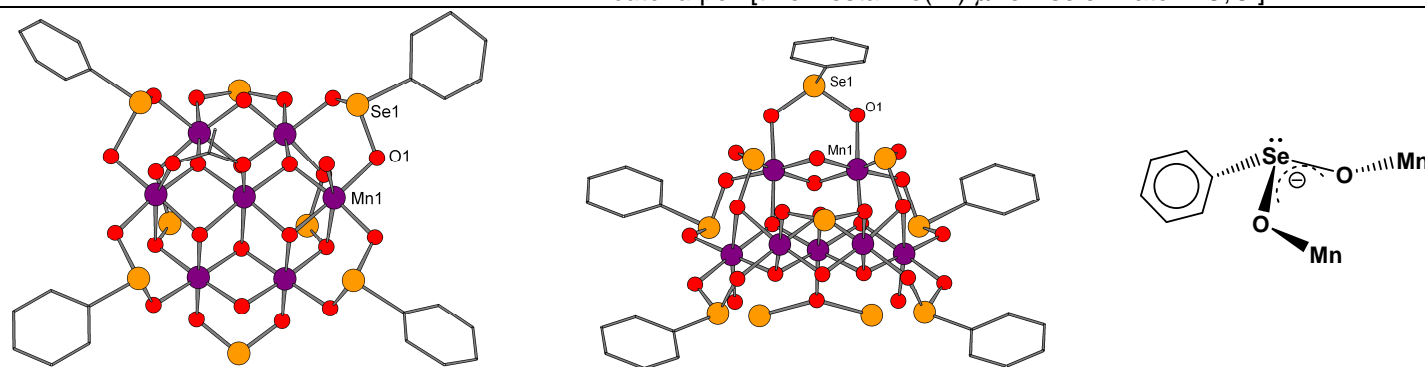
Figura 5. Equilíbrios envolvendo compostos de selênio. Adaptado da referência [16]

Tabela 1. Estruturas cristalinas anteriormente determinadas e relatadas na literatura.



Chandrasekhar *et al* (1992) relata uma estrutura em que unidades trifenilostanho(IV) são conectadas por pontes simples formadas pelo ligante fenilseleninato na direção cristalográfica [010]. Os átomos de Sn(IV) adotam uma geometria de coordenação trigonal bipirâmida distorcida.¹⁷

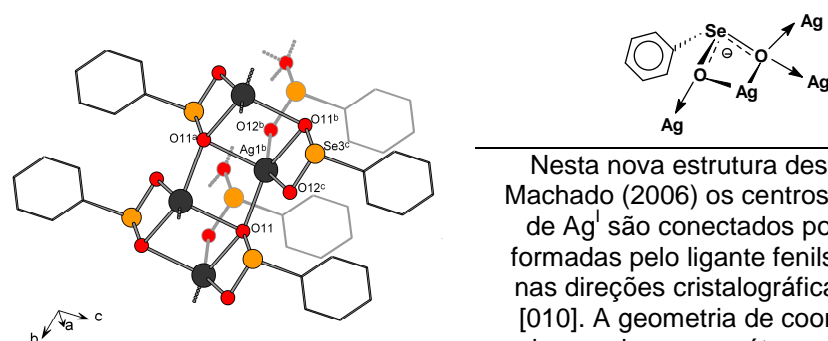
$\text{catena-poli-}[\text{trifenilostanho(IV)-}\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O,O}]^{17}$



Chakov *et al* (2004) relata a estrutura de clusters heptanucleares onde se verifica valência mista para os centros metálicos com geometria de coordenação octaédrica distorcida. São os dois primeiros exemplos de clusters contendo metais de transição conectados pelo ligante fenilseleninato. Nas projeções, alguns dos grupamentos fenila foram omitidos para maior clareza.¹⁸

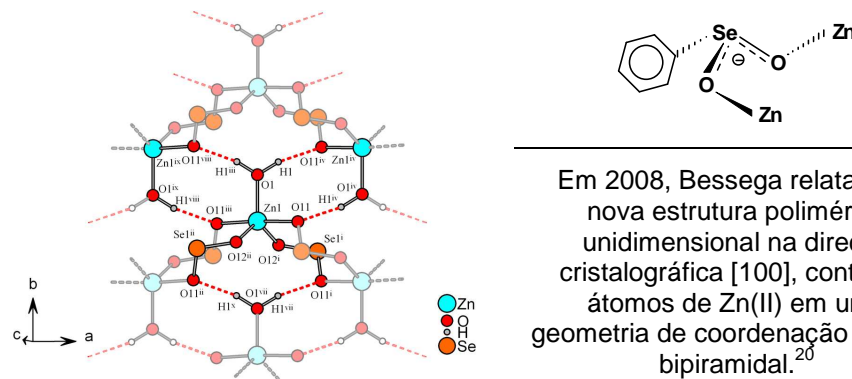
$[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{CMe})(\text{O}_2\text{SePh})_8(\text{H}_2\text{O})]^{18}$

$[\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{O}_2\text{SePh})_9(\text{H}_2\text{O})]^{18}$



Nesta nova estrutura descrita por Machado (2006) os centros metálicos de Ag^{I} são conectados por pontes formadas pelo ligante fenilseleninato nas direções cristalográficas [100] e [010]. A geometria de coordenação observada para os átomos de Ag^{I} é quadrática piramidal distorcida.¹⁹

$\text{phyllo-poli-}[\text{prata(I)-}\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O,O'},\kappa^3\text{O,O}]^{19}$

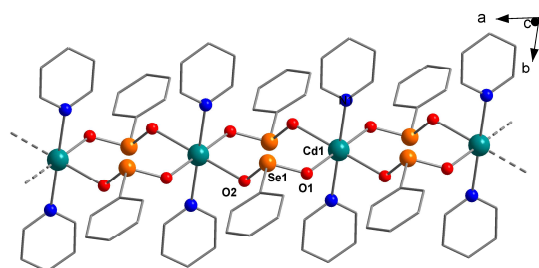


Em 2008, Bessega relata uma nova estrutura polimérica unidimensional na direção cristalográfica [100], contendo átomos de Zn(II) em uma geometria de coordenação trigonal bipirâmida.²⁰

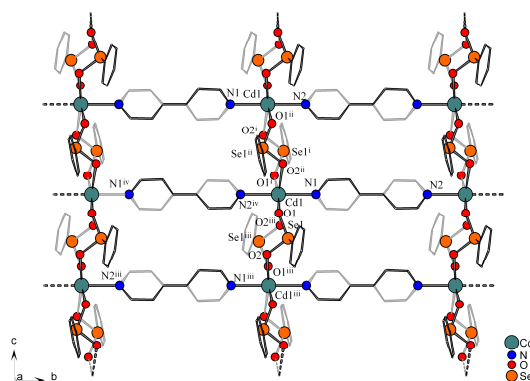
$\text{catena-poli-}\{[\text{aqua-}\kappa\text{O-zinco(II)}]\text{-bis}(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O,O})\}^{20}$

Continuação da Tabela 1.

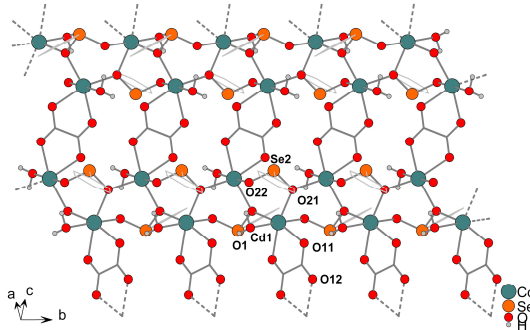
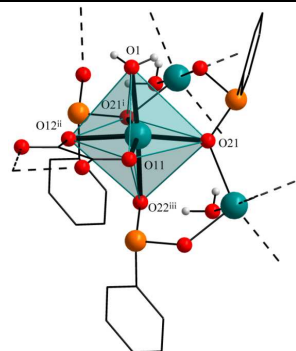
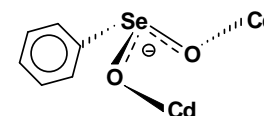
Quatro novas estruturas cristalinas poliméricas de seleninatos de Cd(II) foram relatadas por Bessega em 2008. **(a)** Quando piridina é usada, um polímero unidimensional é formado na direção [100]; **(b)** quando 4,4-bipiridina é empregada, um polímero bidimensional é observado no plano *bc*. A geometria de coordenação verificada para os átomos de Cd(II) é octaédrica em todas as estruturas determinadas.²⁰



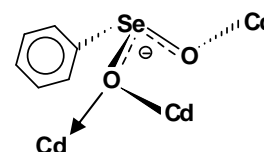
(a) *catena*-poli-[[*trans*(dipiridin- κ^2N)cádmio(II)]-bis(μ -fenilseleninato- κ^2O, O')]²⁰



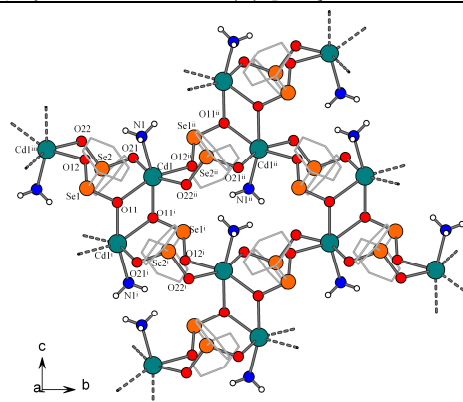
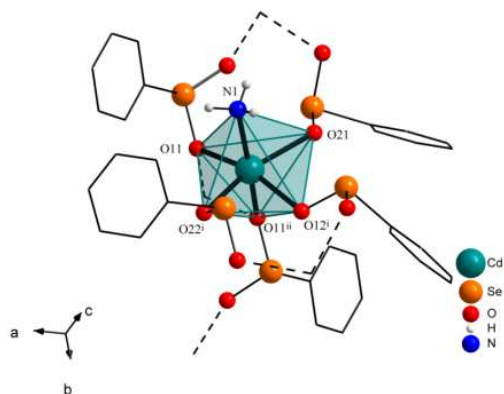
(b) *phyllo*-poli-[cádmio(II)-bis(μ -4,4'-bipiridina- κ^2N, N')bis(μ -fenilseleninato- κ^2O, O')] diidratado²⁰



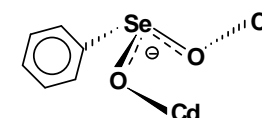
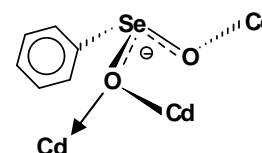
phyllo-poli-{aqua- κO -dicádmio(II)-[bis(μ -fenilseleninato- κ^2O, O')(μ -oxalato- κ^2O, O')]²⁰



Neste polímero de coordenação bidimensional, os centros metálicos de Cd(II) são interligados por pontes do ligante fenilseleninato na direção [010]. Conexões adicionais são realizadas na direção [001] através do ligante oxalato.²⁰

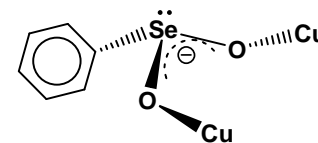
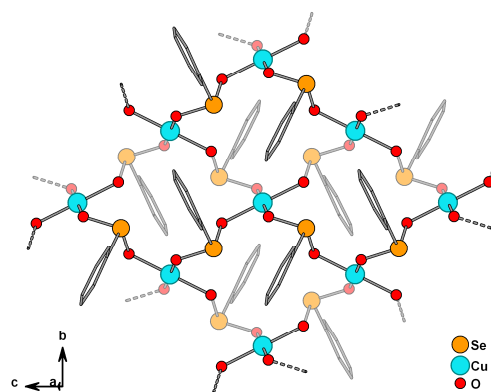
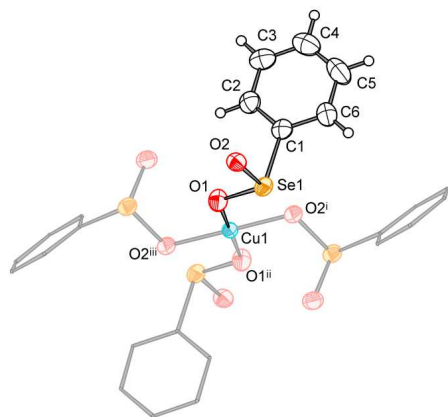


phyllo-poli-[amin- κ^2N -cádmio(II)-bis(μ -fenilseleninato- κ^2O, O')]²⁰



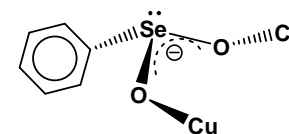
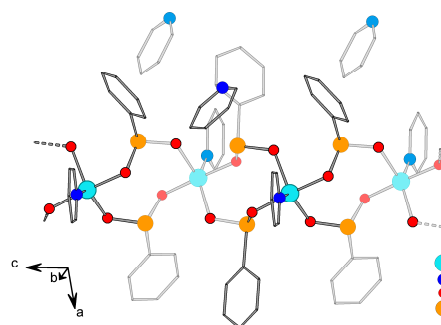
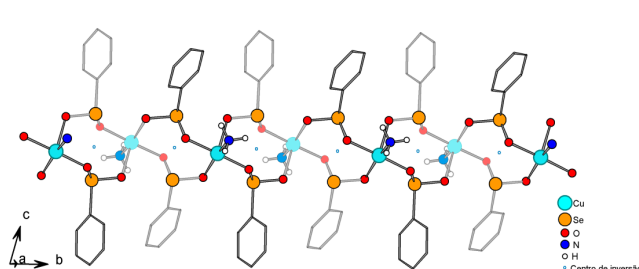
Este polímero de coordenação apresenta anéis contendo seis centros metálicos de Cd(II). A rede bidimensional se expande no plano cristalográfico *bc* através de conexões em forma de pontes duplas realizadas pelo ligante fenilseleninato.²⁰

Continuação da Tabela 1.



phyllo-poli-[cobre(II)-bis(μ -fenilseleninato- κ^2 O, O)]⁸

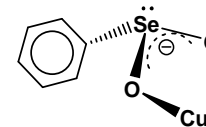
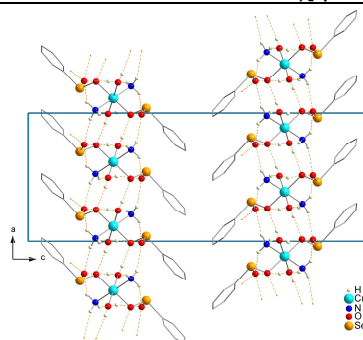
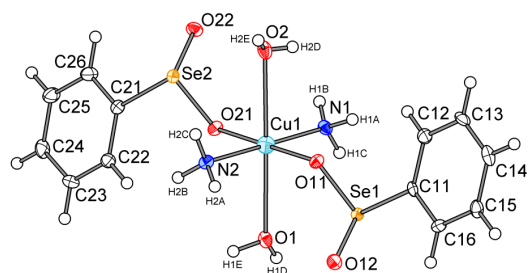
Em 2010, quatro novas estruturas cristalinas de fenilseleninatos de Cu(II) foram relatadas por Leal. Neste polímero de coordenação bidimensional, os átomos de Cu(II) se encontram conectados por pontes simples realizadas pelo ligante no plano cristalográfico *bc*. A geometria de coordenação quadrado planar é adotada pelos centros metálicos.⁸



(a) *catena*-poli-[amin- κ N-cobre(II)-bis(μ -fenilseleninato- κ^2 O, O)]⁸

(b) *catena*-poli-[piridin- κ N-cobre(II)-bis(μ -fenilseleninato- κ^2 O, O)] piridina solvato⁸

Estes dois polímeros de coordenação são unidimensionais, onde os átomos de Cu(II) se encontram interligados por pontes duplas realizadas pelo ligante fenilseleninato. A geometria de coordenação dos átomos de Cu(II) em **(a)** é piramidal quadrática distorcida e em **(b)** é trigonal bipiramidal distorcida.⁸



[bis(amin- κ N)bis(aqua- κ O)bis(fenilseleninato- κ O)cobre(II)]⁸

Neste composto molecular, análise estrutural revelou camadas supramoleculares que se expandem nas direções cristalográficas [100] e [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio. A geometria de coordenação dos átomos de Cu(II) é octaédrica distorcida.⁸

2.2. Interações do tipo ligações de hidrogênio/halogênio em estruturas supramoleculares

Segundo Jean Marie Lehn, qualquer sistema que apresente interações do tipo ligações de hidrogênio pode ser considerado como supramolecular.²¹ A análise estrutural de compostos moleculares e de polímeros de coordenação sintetizados anteriormente demonstra a importância das interações supramoleculares para a estabilidade no estado sólido, bem como para a descrição de propriedades dinâmicas envolvendo esses novos materiais. Nesses compostos, moléculas de água podem ser absorvidas ou liberadas dependendo das condições, alterando a fase cristalina de forma reversível ou permanente conforme é mostrado na Figura 6.¹²

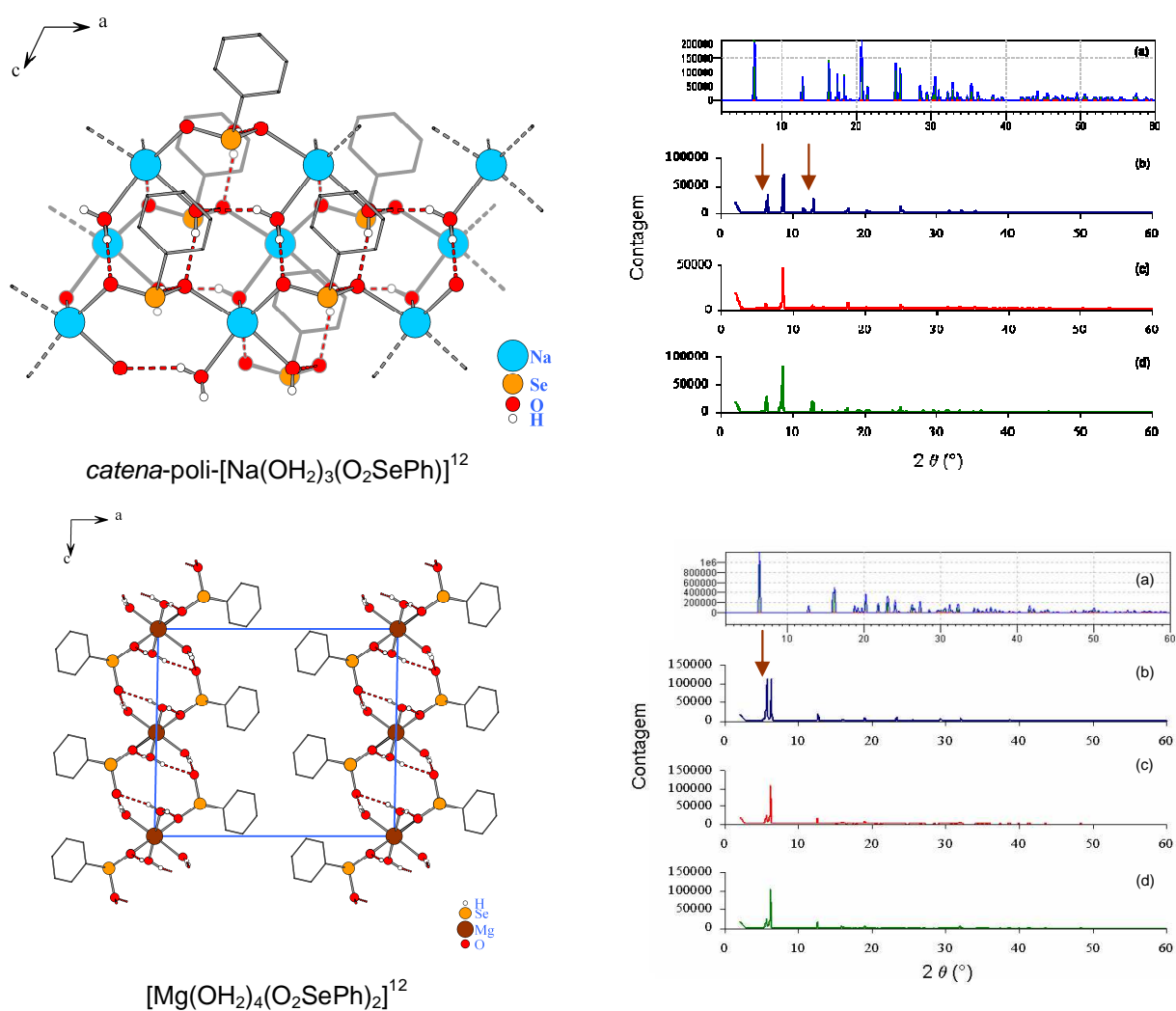


Figura 6. Compostos supramoleculares apresentando dinamismo estrutural no estado sólido.

Na Figura 6 mostrada anteriormente, o comportamento dinâmico foi estudado através de difração de raios-X em pó, acompanhando-se os processos de absorção e liberação de moléculas de água em diferentes condições experimentais; (a) simulação; (b) experimental; (c) exposição à umidade por uma hora; (d) secagem em dessecador.¹²

De uma maneira geral, os parâmetros mais importantes para a determinação da intensidade aproximada de uma ligação de hidrogênio se encontram listados na Tabela 2. Para efeito de estudo de estruturas cristalinas torna-se importante assinalar o tipo de interação presente, que pode ser simples (envolvendo um doador e um acceptor) ou bifurcada (incluindo dois doadores e um acceptor ou um doador e dois aceptores), conforme ilustrado na Figura 7.²²

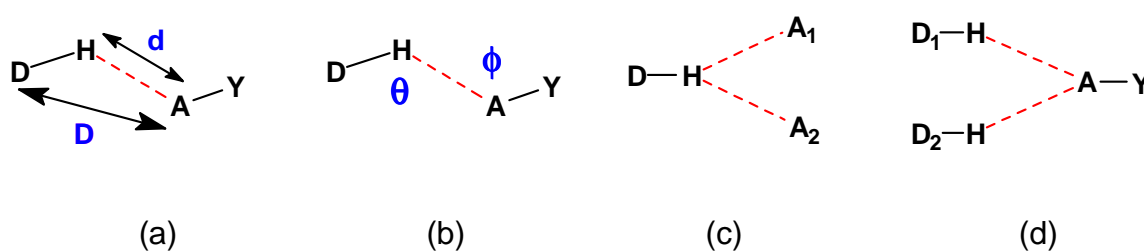


Figura 7. Parâmetros para análise da intensidade de uma ligação de hidrogênio: (a) distância de uma ligação de hidrogênio d e distância entre o átomo doador D e acceptor A ; (b) ângulos formados entre a ligação covalente e a ligação de hidrogênio; (c) ligação de hidrogênio do tipo doador-bifurcada; (d) ligação de hidrogênio do tipo acceptor-bifurcada.²²

Tabela 2. Características de ligações de hidrogênio.²³

Parâmetro	Forte	Moderada	Fraca
Interação D-H...A	Predominante covalente	Predominante eletrostática	Eletrostática
Distância de Ligação	D-H \approx H...A	D-H < H...A	D-H \ll H...A
Distância d H...A (Å)	~ 1,2 – 1,5	~ 1,5 – 2,2	~ 2,2 – 3,2
Distância d D...A (Å)	2,2 – 2,5	2,5 – 3,2	3,2 – 4,0
Ângulo de ligação θ (°)	175 – 180	130 – 180	90 – 150
Energia de ligação (kcal·mol ⁻¹)	14 – 40	4 – 15	< 4

Além das ligações de hidrogênio, outro tipo de interação inclui interações de halogênio.²⁴ Átomos de halogênio se localizam tipicamente na periferia de moléculas

orgânicas, estando idealmente posicionados para se envolverem em interações intermoleculares. Estudos teóricos predizem e estudos experimentais confirmam que a densidade eletrônica é distribuída anisotropicamente ao redor dos átomos de halogênio em haletos orgânicos. Em geral, o potencial positivo presente ao longo do eixo da ligação C–X (X representa um halogênio) aumenta do F para o I, de acordo com a polarizabilidade do átomo de halogênio. Dessa forma, o potencial eletrostático permanece negativo ao redor de todo átomo de F, enquanto que uma área com carga positiva emerge dos átomos de Cl, Br e I. Conforme mostrado na Figura 8, essa área positiva é circundada por um cinturão carregado negativamente.²⁵

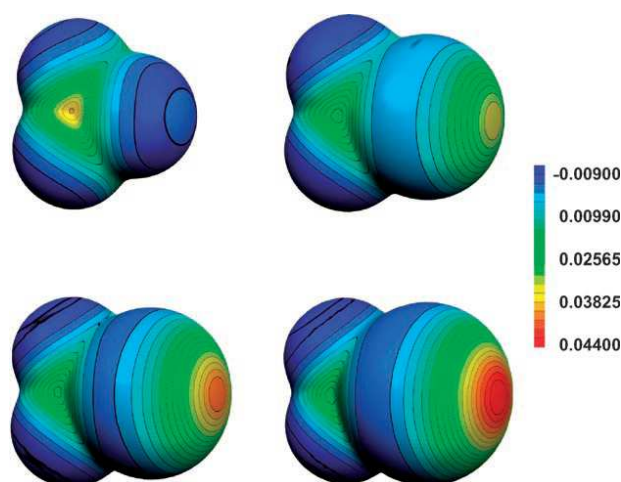


Figura 8. Potencial eletrostático molecular (em Hartrees): CF₄ (superior esquerda), CF₃Cl (superior direita), CF₃Br (inferior esquerda) e CF₃I (inferior direita).²⁶

Interações halogênio...halogênio são caracterizadas por uma distância que é menor do que a soma dos raios de van der Waals. Estudos relatam que existem duas geometrias preferenciais nestas interações, conforme ilustrado na Figura 9. O primeiro arranjo ocorre quando os ângulos θ_1 e θ_2 envolvidos são iguais (onde θ_1 e θ_2 são os ângulos R–X₁...X₂ e X₁...X₂–R, respectivamente). A segunda geometria é perpendicular e ocorre quando $\theta_1 \approx 180^\circ$ e $\theta_2 \approx 90^\circ$. Os cálculos indicam que a força das interações halogênio...halogênio aumenta de acordo com o aumento do tamanho dos átomos de halogênio. Esta observação suporta o argumento da deformação da carga eletrônica ao redor do átomo de halogênio, uma vez que quanto maior for o tamanho, maior será a polarizabilidade.²⁴

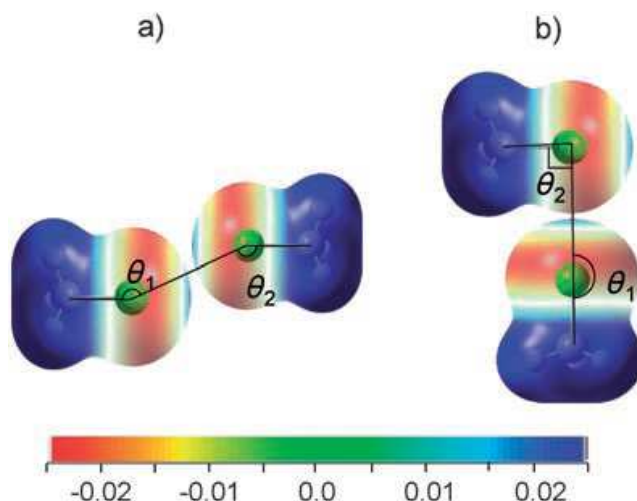


Figura 9. Geometrias preferenciais descritas para interações de halogênio; a) $\theta_1 = \theta_2 \approx 150^\circ$, com um ângulo de torção C–X...X–C igual a 180° ; b) $\theta_1 = 180^\circ$ e $\theta_2 = 90^\circ$. A variação nas cores indica o valor do potencial eletrostático calculado.²⁴

2.3. Estudo dos comprimentos das ligações

Com o objetivo de relacionar as estruturas relatadas neste trabalho, com outras determinadas anteriormente, quanto aos comprimentos das ligações envolvendo os centros metálicos Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Ag^I e Pb^{II} , dados estatísticos foram buscados no C.S.D.¹⁵ considerando-se as seguintes geometrias de coordenação representadas na Figura 10. Todos os tipos de ligantes foram considerados na pesquisa.

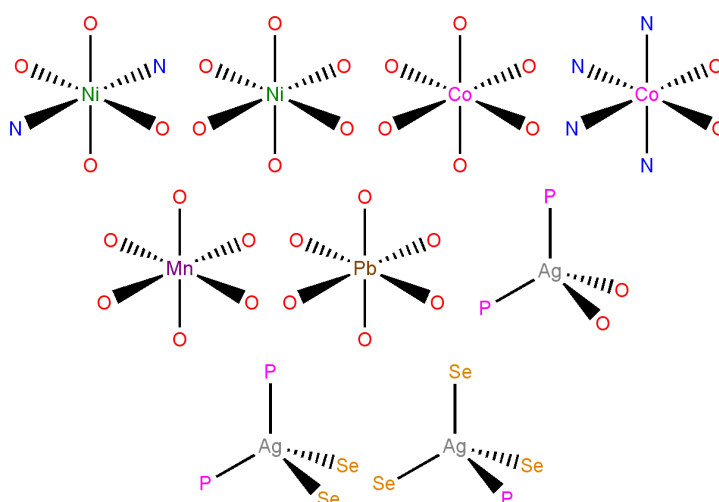


Figura 10. Geometrias de coordenação utilizadas na busca de dados estatísticos no C.S.D.

De acordo com Suresh e Koga,²⁷ um valor considerado como um bom critério para avaliação do tamanho atômico em moléculas é o raio covalente, definido como a metade do comprimento de uma ligação simples entre dois átomos iguais. A Tabela 3 apresenta os valores dos raios considerados para os cálculos das respectivas somas, sendo considerados também os raios iônicos e de van der Waals. Na Tabela 4 encontram-se dispostos dados referentes às ligações M–O bem como dados estatísticos buscados no C.S.D. e que foram empregados na elaboração dos histogramas para uma melhor visualização do conjunto de resultados obtidos (Figuras 11 – 20).

Os raios de van der Waals utilizados correspondem a átomos isotrópicos (esféricos). Estudos envolvendo iodo confirmaram que o raio é anisotrópico; o efeito foi interpretado em termos da distribuição de densidade eletrônica nos átomos participantes da ligação química. A natureza intramolecular ou intermolecular da anisotropia pode ser determinada através de cálculos (considerando moléculas isoladas) ou experimentalmente (em sistemas contendo moléculas em fase gasosa). Apesar de o efeito anisotrópico causar dificuldades nos cálculos, átomos que participam em duas ou mais ligações envolvendo ângulos de $90^\circ \pm 30^\circ$ permanecem esféricos. Essa inferência é suportada pelo exemplo das moléculas de CdX_2 , nas quais os raios de van der Waals são essencialmente isotrópicos.²⁸

Tabela 3. Valores dos raios (Å) considerados para os cálculos das somas.

Elemento	Raio covalente ²⁷	Raio iônico efetivo ^{i,29}	Raio de van der Waals ²⁸
Mn	1,39	Mn ^{II} 0,97; N.C. ⁱⁱ = 6, spin alto	2,05
O	0,73	O ²⁻ 1,21; N. C. = 2	1,55
Co	1,26		2,0
N	0,75		1,6
Ni	1,21	Ni ^{II} 0,83; N. C. = 6	2,0
Ag	1,53	Ag ^I 1,14; N. C. = 4	2,1
P	1,06		1,95
Pb	1,47	Pb ^{II} 1,33; N. C. = 6	2,3
Se	1,16	Se ²⁻ 1,84; N. C. = 6	1,9

ⁱOs raios iônicos não foram considerados no caso de ligantes neutros.

ⁱⁱN. C. = número de coordenação.

Tabela 4. Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals (Å) e diferença de eletronegatividade para as ligações M–X e dados estatísticos dos histogramas.

Parâmetro	Mn–O (O _h)	Co–O (O _h)	Co–O (O _h) ⁱⁱ	Co–N (O _h) ⁱⁱ	Ni–O (O _h)	Ni–O (O _h) ⁱⁱⁱ	Ni–N (O _h) ⁱⁱⁱ	Ag–O (T _d)	Ag–P (T _d)	Pb–O (O _h)*	Ag–Se (T _d) ^{iv}	Ag–P (T _d) ^{iv}	Ag–Se (T _d) ^v	Ag–P (T _d) ^v
Raio covalente ²⁷	2,12	1,99	1,99	2,01	1,94	1,94	1,96	2,26	2,59	2,20	2,69	2,59	2,69	2,59
Raio iônico ²⁹	2,18	–	–	–	–	2,05	–	2,35	–	2,54	2,98	–	2,98	–
Raio de van der Waals ²⁸	3,60	3,55	3,55	3,60	3,55	3,55	3,60	3,65	4,05	3,85	4,00	4,05	4,00	4,05
$\Delta E^{i,30}$	2,00	1,70	1,70	1,20	1,70	1,70	1,20	1,60	0,20	1,70	0,50	0,20	0,50	0,20
Nº de dados totais	4554	1602	1206	2412	1302	6316	3158	210	210	144	24	24	96	32
Média I	1,9071	2,0880	1,9242	1,9094	2,0540	2,0724	2,0802	2,4366	2,5071	2,5604	2,7426	2,4638	2,7952	2,4237
Média II	2,3686	–	2,2747	2,1854	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Desvio padrão I	0,0735	0,0332	0,0505	0,0634	0,0389	0,0581	0,0533	0,0315	0,1309	0,1560	0,0534	0,0173	0,1188	0,0280
Desvio padrão II	0,1968	–	0,1577	0,0992	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Mínimo I	1,7900	1,8740	1,8520	1,8080	1,6670	1,8560	1,8760	2,3350	2,2750	2,2490	2,6430	2,4250	2,6060	2,3870
Mínimo II	2,038	–	2,0169	2,0220	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Máximo I	2,0242	2,2045	1,9963	2,0108	2,2250	2,6103	2,3072	2,5476	2,8591	2,9722	2,7750	2,4813	3,1358	2,4806
Máximo II	2,6992	–	2,5324	2,3487	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

ⁱDiferença de eletronegatividade; ⁱⁱambiente O_h contendo 4 N e 2 O; ⁱⁱⁱambiente O_h contendo 2 N e 4 O; ^{iv}ambiente T_d contendo 2 P e 2 Se; ^vambiente T_d contendo 1 P e 3 Se; *geometria de coordenação distorcida; I e II são empregados nos casos em que foram obtidas duas distribuições.

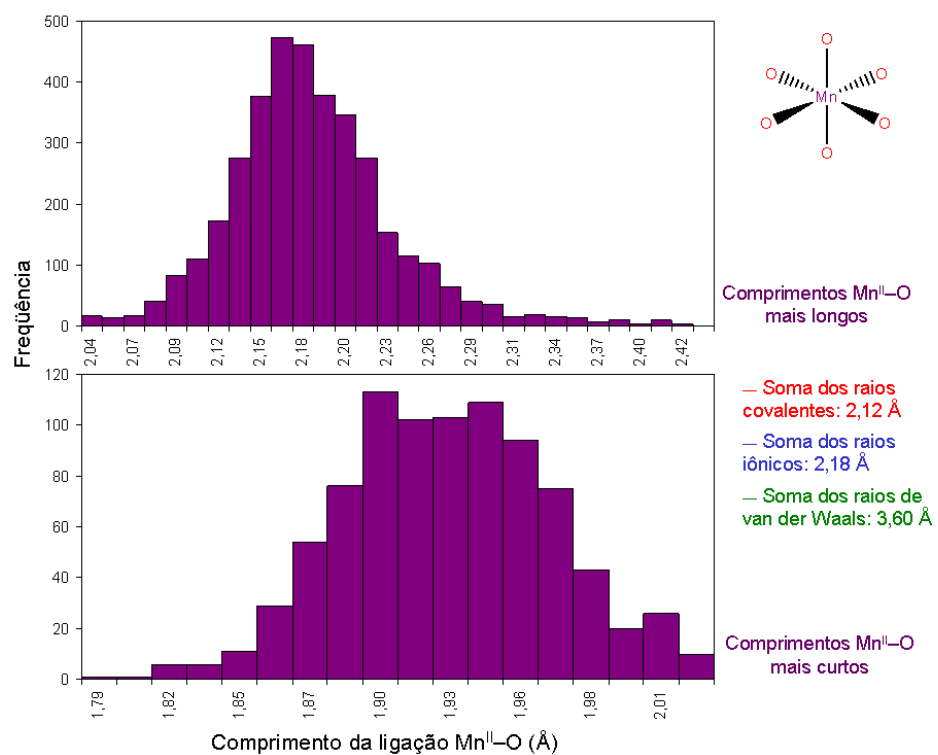


Figura 11. Histogramas para comprimentos de ligação Mn^{II}-O.

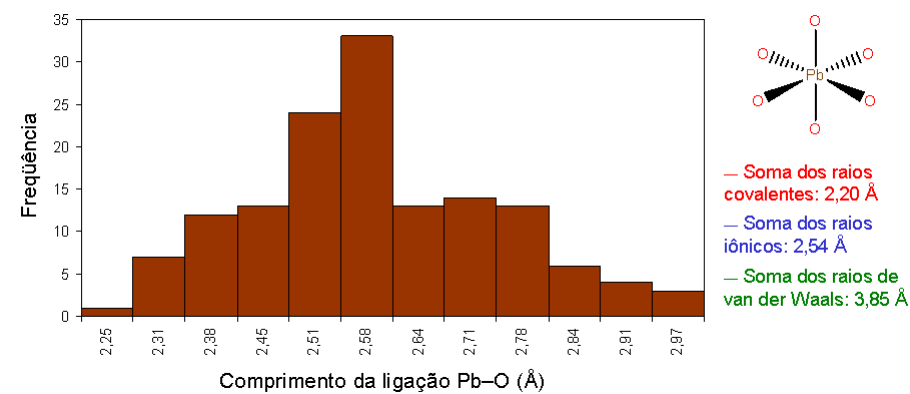


Figura 12. Histograma para comprimentos de ligação Pb^{II}-O.

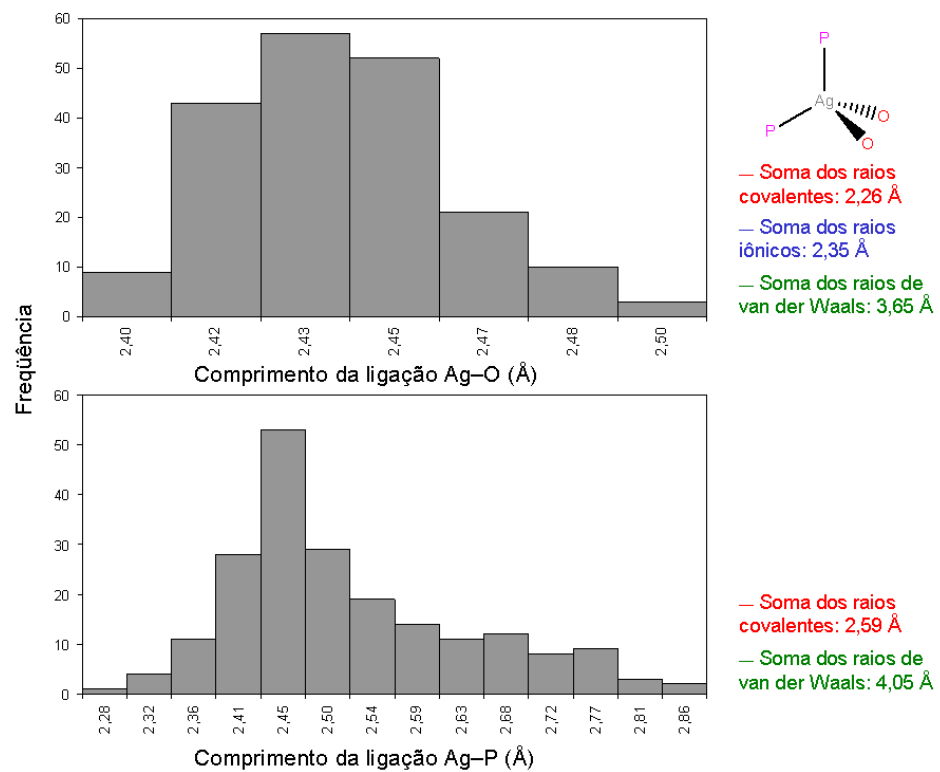


Figura 13. Histogramas para comprimentos de ligação Ag^I-O e Ag^I-P.

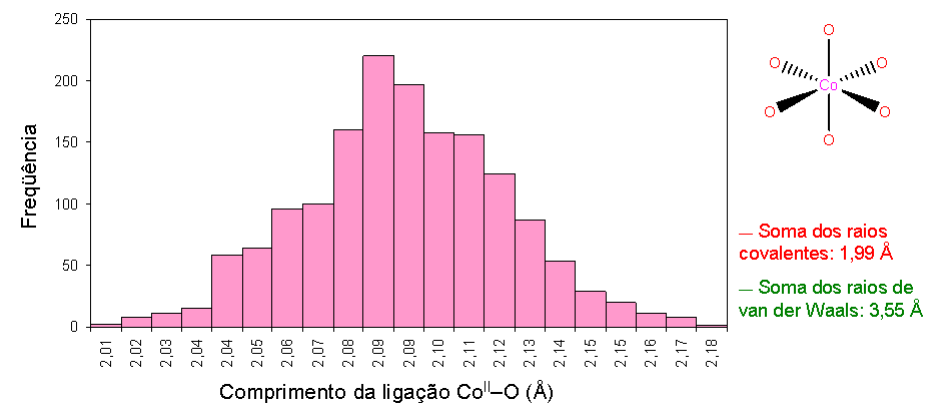


Figura 14. Histograma para comprimentos de ligação Co^{II}-O.

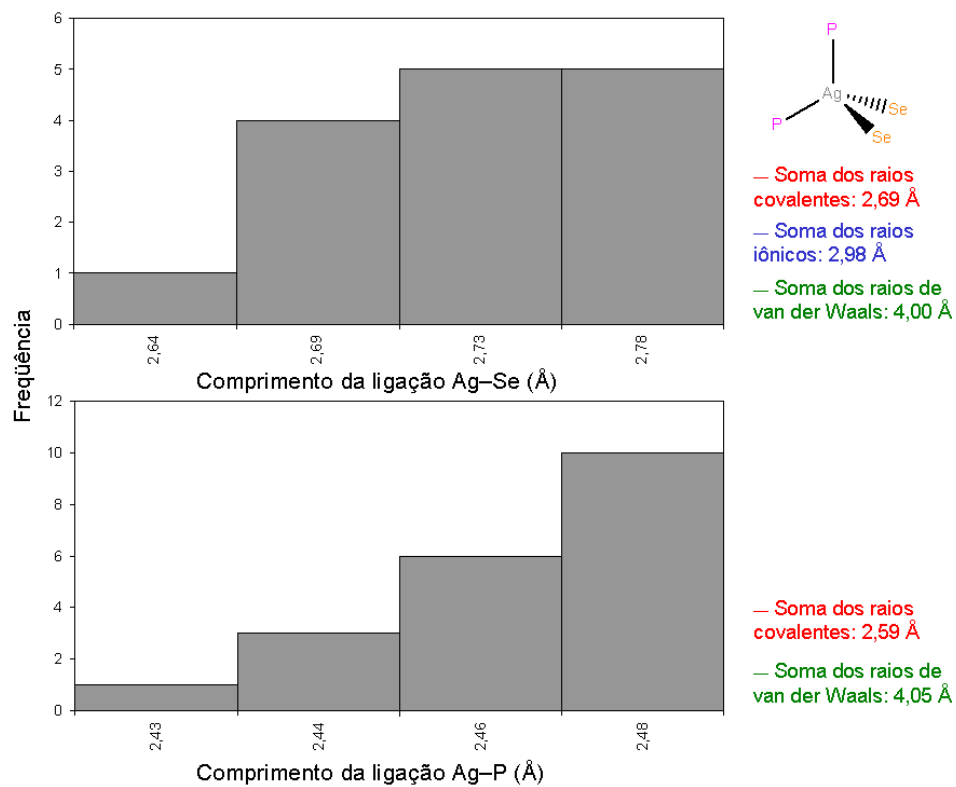


Figura 15. Histogramas para comprimentos de ligação $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Se}$ e $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-P}$.

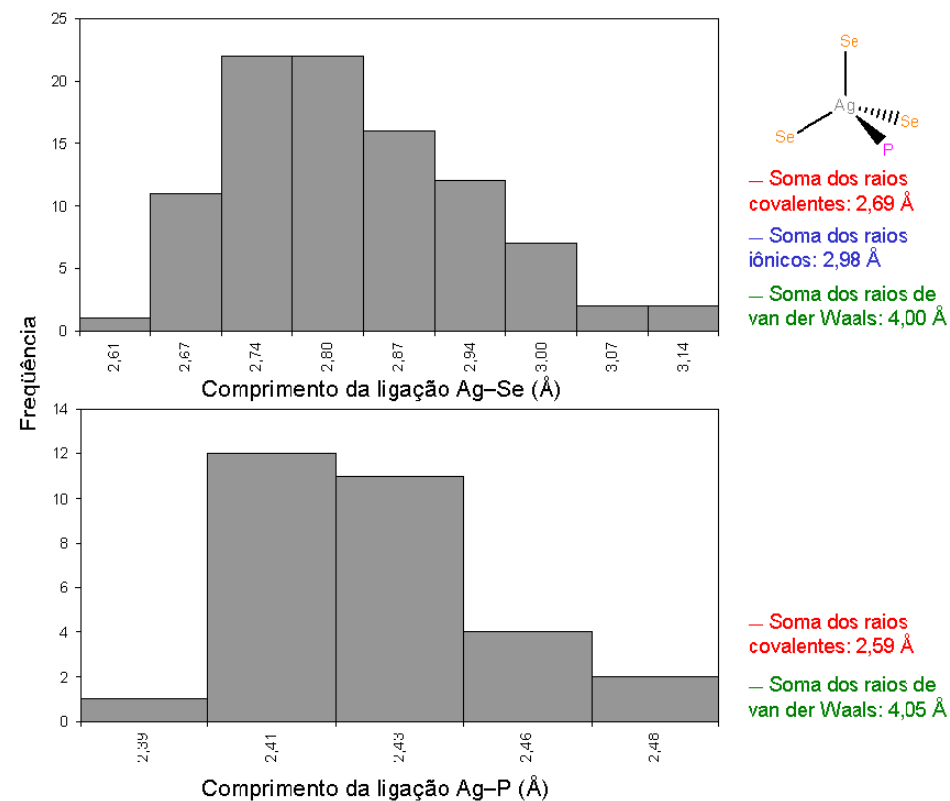


Figura 16. Histogramas para comprimentos de ligação $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-Se}$ e $\text{Ag}^{\text{I}}\text{-P}$.

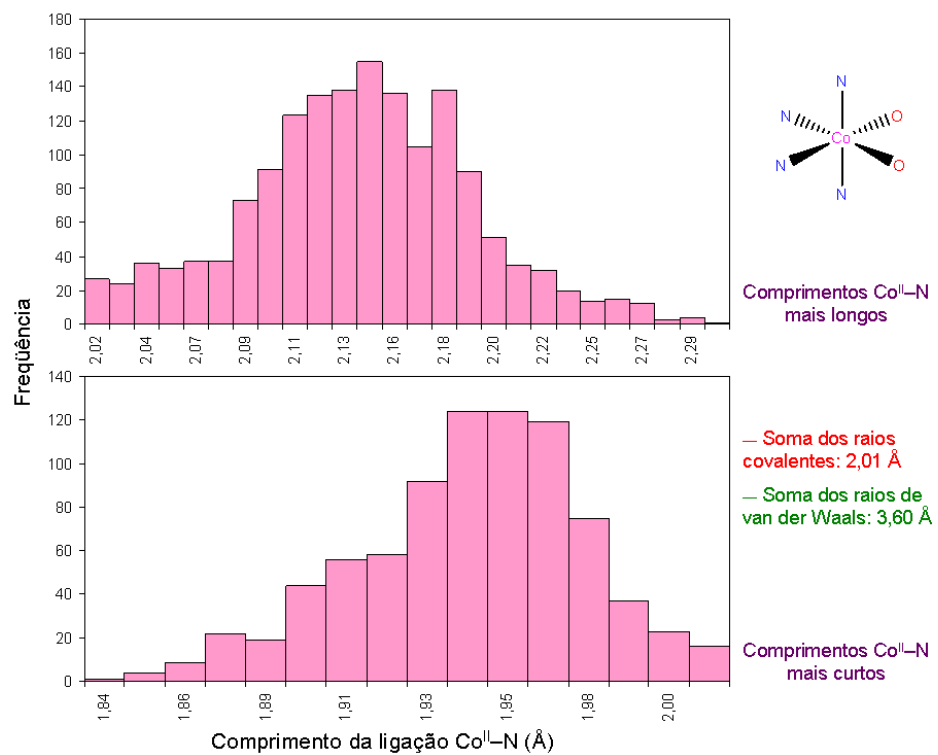


Figura 17. Histogramas para comprimentos de ligação $\text{Co}^{\text{II}}-\text{N}$.

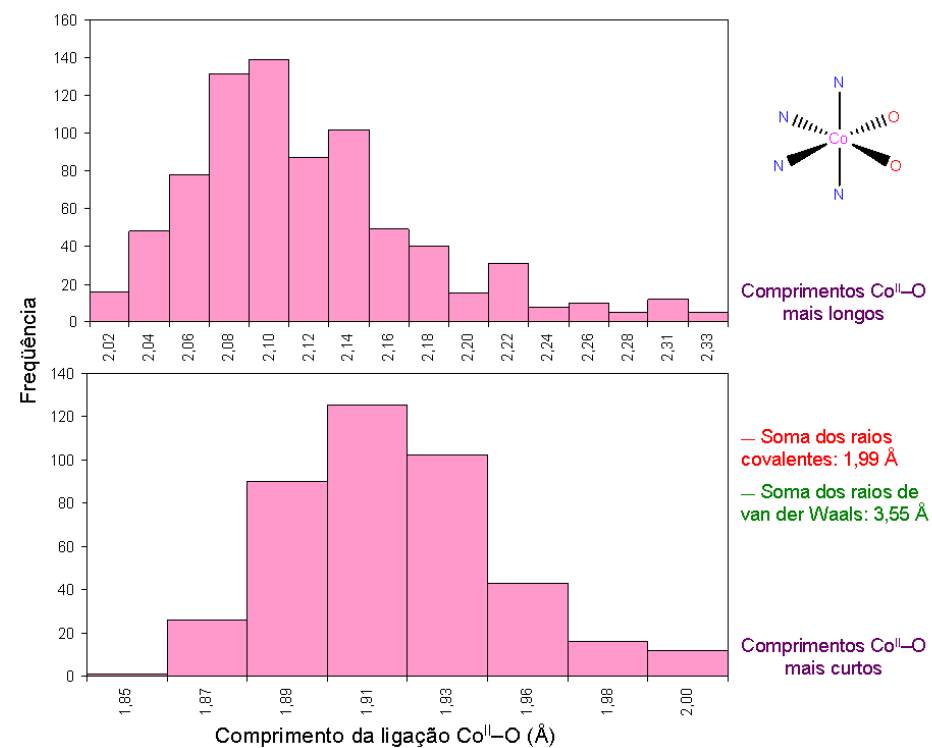


Figura 18. Histogramas para comprimentos de ligação $\text{Co}^{\text{II}}-\text{O}$.

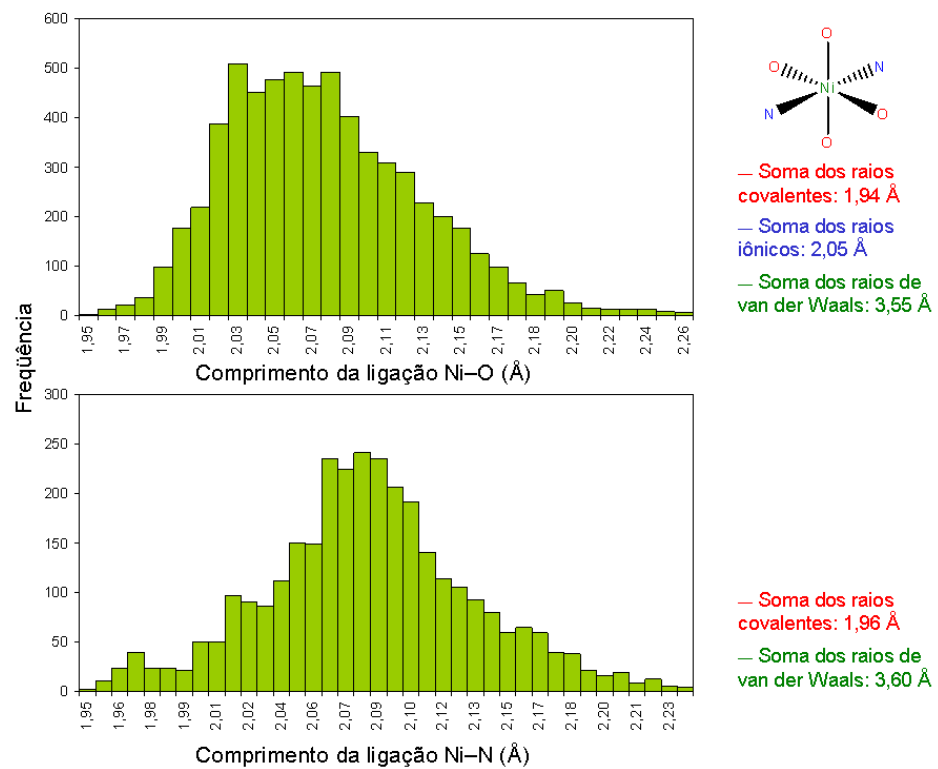


Figura 19. Histogramas para comprimentos de ligação Ni^{II}-O e Ni^{II}-N.

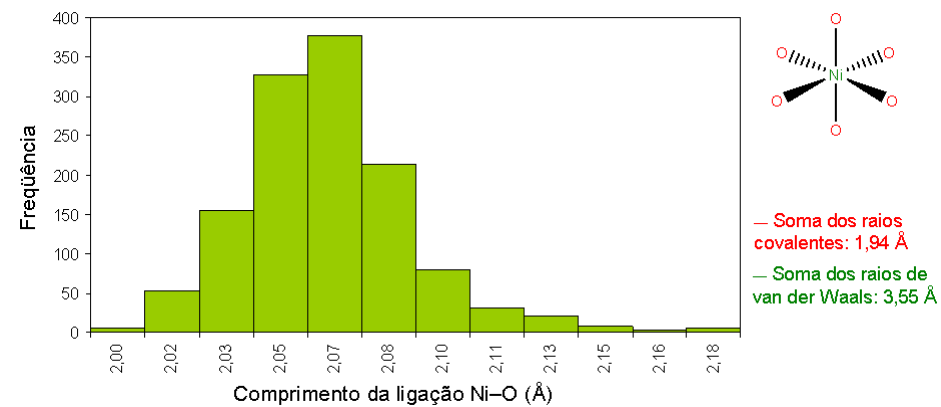


Figura 20. Histograma para comprimentos de ligação Ni^{II}-O.

Capítulo 3. Parte Experimental

3.1. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1. Solventes e reagentes

Todos os solventes e reagentes foram utilizados sem prévia purificação, com exceção dos solventes éter etílico e metanol e dos acetatos metálicos, que foram secos antes do uso conforme técnicas usuais descritas na literatura³¹ (utilizando-se aquecimento em estufa a temperatura de 100 °C por uma hora para todos os acetatos metálicos).

3.1.2. Espectroscopia de infravermelho

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

3.1.3. Difração de raios-X em monocristal

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

As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos. Os parâmetros estruturais foram obtidos através do refinamento baseando-se nos quadrados dos fatores estruturais e na técnica da matriz completa/mínimos quadrados usando o pacote de programas cristalográficos APEX2.³² Os átomos não hidrogenóides restantes foram localizados através de sucessivas diferenças de Fourier e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. As coordenadas dos átomos de hidrogênio foram localizadas a partir das densidades encontradas no mapa de Fourier.

Para a estrutura cristalina do complexo **(3)** inicialmente a desordem dos grupamentos fenila foi resolvida utilizando-se as instruções PART 1 21.0 e PART 2 – 21.0 para separá-los em dois fragmentos (onde os valores 21.0 e –21.0 representam a metade da ocupância para cada conjunto de átomos que forma um fragmento ou parte). Logo após, devido a baixa qualidade dos cristais e conseqüentemente dos dados coletados foi utilizada a instrução AFIX 66 para fixar os comprimentos das ligações C–C e os respectivos ângulos. A instrução SIMU foi utilizada no arquivo INS (Anexo A) com o objetivo de restringir as componentes dos deslocamentos anisotrópicos dos átomos de carbono vizinhos, tornando seus valores próximos. A instrução DELU foi empregada de uma forma similar, para tornar próximos os valores das componentes dos deslocamentos anisotrópicos de cada dois átomos de carbono ligados ao longo de uma mesma linha. Os átomos de hidrogênio foram adicionados aos grupamentos fenila com o uso de AFIX 43, para evitar problemas durante o refinamento devido ao efeito da desordem. Os comprimentos das ligações e os ângulos envolvendo os átomos de hidrogênio das moléculas de água foram fixados com o uso das instruções FRAG 17...FEND. Desta maneira foi criado um modelo de corpo rígido para estas moléculas, fixando-as com a utilização da instrução AFIX 176. O algarismo 6 é o parâmetro que determina as moléculas como rígidas.

As estruturas cristalinas dos complexos **(12)** e **(14)** foram elucidadas no grupo espacial $I2/a$ no lugar do grupo espacial padrão $C2/c$ devido ao valor do ângulo β ser maior do que 120° . No caso de **(14)** a densidade eletrônica residual referente ao solvato foi removida com a utilização do comando SQUEEZE no programa PLATON,³³ correspondendo a uma molécula de acetona ($273,9 \text{ \AA}^3$ por cela unitária) que não foi precisamente determinada.

As tabelas completas obtidas após a solução e o refinamento das estruturas encontram-se dispostas no Anexo B, sendo que os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados nas Tabelas 5, 6 e 7. O programa DIAMOND³⁴ foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas determinadas neste trabalho.

Tabela 5. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Fórmula	$C_6H_6O_2Se$	$C_6H_5O_2BrSe$	$C_{18}H_{21}O_9Mn_{1,5}Se_3$	$C_{18}H_{21}O_9Br_3Mn_{1,5}Se_3$
Massa molecular	189,07	267,97	700,29	939,99
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	triclinico	trigonal
Grupo espacial	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$	$P-3$
a (Å)	10,1163(8)	12,2929(11)	9,490(2)	9,5507(2)
b (Å)	5,0650(4)	5,1258(5)	9,4984(16)	9,5507(2)
c (Å)	12,4721(10)	12,4295(11)	15,772(3)	18,9545(6)
α (°)	90	90	74,275(5)	90
β (°)	97,777(4)	110,546(5)	88,565(7)	90
γ (°)	90	90	60,028(4)	120
V (Å ³)	633,18(9)	733,38(12)	1175,0(4)	1497,32(6)
Z	4	4	1	1
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1,983	2,427	2,010	2,079
μ (mm ⁻¹)	5,842	10,498	5,511	8,331
$F(000)$	368	504	828,0	885,0
Tamanho do cristal (mm)	0,47 x 0,32 x 0,06	0,35 x 0,17 x 0,04	0,25 x 0,24 x 0,03	0,36 x 0,18 x 0,03
Temperatura (K)	100	100	100	298
Faixa de θ (°)	3,30 – 33,26	3,50 – 33,17	2,50 – 30,24	2,15 – 30,59
Reflexões coletadas	14530	10979	20107	15363
Reflexões independentes	2423	2772	6834	3075
R_{int}	0,0196	0,0297	0,1010	0,0880
R_{sig}	0,0128	0,0274	0,1710	0,0816
Goof sobre F^2	1,116	1,094	1,031	1,020
R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 : 0,0148 wR_2 : 0,0400	R_1 : 0,0245 wR_2 : 0,0585	R_1 : 0,0772 wR_2 : 0,1891	R_1 : 0,0641 wR_2 : 0,1800
R (todos os dados)	R_1 : 0,0169 wR_2 : 0,0406	R_1 : 0,0310 wR_2 : 0,0604	R_1 : 0,1572 wR_2 : 0,2282	R_1 : 0,1175 wR_2 : 0,2097
T_{min}	0,33	0,2800	0,5137	0,105
T_{max}	0,75	0,7200	0,7461	0,717
Correção de absorção	numérico	numérico	multi-scan	numérico

Tabela 6. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.

	(7)	(8)	(10)	(11)
Fórmula	$C_{12}H_{22}O_{12}CoSe_2$	$C_{12}H_{22}O_{12}NiSe_2$	$C_{12}H_{28}O_8N_4Br_2CoSe_2$	$C_{12}H_{20}O_6N_2NiSe_2$
Massa molecular	575,15	574,91	732,65	504,61
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$I2/a$	$P2_1/c$
a (Å)	6,9829(10)	6,9021(10)	12,3611(12)	13,92(3)
b (Å)	6,3739(10)	6,3357(10)	5,1718(5)	5,11(1)
c (Å)	22,4643(3)	22,4937(5)	33,825(3)	12,15(3)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	97,8830(10)	97,9350(10)	92,988(6)	93,58(4)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	990,40(2)	974,22(3)	2159,5(4)	863(3)
Z	2	2	4	2
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1,929	1,960	2,218	1,943
μ (mm ⁻¹)	4,598	4,790	7,908	5,371
$F(000)$	570,0	572,0	1412,0	500,0
Tamanho do cristal (mm)	0,096 x 0,204 x 0,211	0,26 x 0,18 x 0,08	0,21 x 0,03 x 0,02	0,25 x 0,04 x 0,03
Temperatura (K)	100	100	100	298
Faixa de θ (°)	2,96 – 30,54	2,99 – 30,53	2,41 – 30,59	2,93 – 30,04

Continuação da Tabela 6.

Reflexões coletadas	19768	12590	14968	9054
Reflexões independentes	3024	2968	3286	2512
R_{int}	0,0245	0,0253	0,0623	0,0639
R_{sig}	0,0169	0,0262	0,0671	0,0937
Goof sobre F^2	1,107	1,110	1,008	0,922
R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 : 0,0182 wR_2 : 0,0423	R_1 : 0,0238 wR_2 : 0,0543	R_1 : 0,0396 wR_2 : 0,0775	R_1 : 0,0426 wR_2 : 0,0628
R (todos os dados)	R_1 : 0,0210 wR_2 : 0,0430	R_1 : 0,0286 wR_2 : 0,0558	R_1 : 0,0768 wR_2 : 0,0872	R_1 : 0,1045 wR_2 : 0,0779
T_{min}	0,8407	0,6073	0,752	0,773
T_{max}	1,0000	0,7461	0,853	0,852
Correção de absorção	de numérico	multi-scan	numérico	numérico

Tabela 7. Parâmetros básicos de estruturas cristalinas determinadas.

	(12)	(14)	(16)
Fórmula	$C_{12}H_{10}O_4PbSe_2$	$C_{42}H_{35}O_2AgP_2Se$	$C_{126}H_{99}Ag_6Br_6P_5Se_6$
Massa molecular	583,12	819,77	3368,29
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	$I2/a$	$I2/a$	$P-1$
a (Å)	9,0140(3)	28,9735(13)	15,1978(4)
b (Å)	4,8547(10)	10,0017(3)	18,3232(5)
c (Å)	30,1584(10)	25,3673(8)	24,7560(7)
α (°)	90	90	84,207(2)
β (°)	92,836(2)	103,0990(10)	81,458(2)
γ (°)	90	90	65,916(2)
V (Å ³)	1318,12(7)	7158,5(4)	6217,7(3)
Z	4	4	2
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	2,939	1,567	1,799
μ (mm ⁻¹)	18,327	1,711	4,721
$F(000)$	1056,0	3312,0	3252,0
Tamanho do cristal (mm)	0,26 x 0,11 x 0,02	0,33 x 0,26 x 0,05	0,30 x 0,21 x 0,07
Temperatura (K)	100	100	298
Faixa de θ (°)	2,70 – 30,67	1,65 – 30,57	1,78 – 30,66
Reflexões coletadas	6815	65203	123026
Reflexões independentes	2023	10958	37905
R_{int}	0,0331	0,0665	0,3156
R_{sig}	0,0363	0,0614	0,5694
Goof sobre F^2	1,046	0,750	0,806
R finais [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 : 0,0209 wR_2 : 0,0483	R_1 : 0,0416 wR_2 : 0,1103	R_1 : 0,0998 wR_2 : 0,2412
R (todos os dados)	R_1 : 0,0232 wR_2 : 0,0493	R_1 : 0,0753 wR_2 : 0,1458	R_1 : 0,4498 wR_2 : 0,4407
T_{min}	0,1813	0,6504	0,7646
T_{max}	0,6810	0,7461	0,9816
Correção de absorção	numérico	multi-scan	numérico

3.1.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica para as amostras **(3)**, **(5)**, **(6)** e **(12)** foi realizada em um equipamento DTG-60WS da marca Shimadzu na Universidade Federal de

Santa Maria (UFSM), utilizando-se 10 °C por minuto como taxa de aquecimento e atmosfera inerte de N₂ (10 mL min⁻¹) para todos os complexos analisados. Dependendo da amostra, a análise foi conduzida até 600 °C ou até 900 °C. As amostras **(4)**, **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(11)**, **(13)**, **(14)** e **(15)** foram analisadas na Central Analítica da Universidade de São Paulo (USP) em um equipamento TA HR 2950 da marca Universal Instruments. Para estas amostras foram empregadas as mesmas condições anteriormente descritas.

3.1.5. Análise elementar

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

3.1.6. Difração de raios-X em pó

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

Os difratogramas assim obtidos foram comparados quando possível com difratogramas simulados a partir dos dados obtidos por difração de raios-X em monocristal utilizando-se o programa TOPAS.³⁵ Para estes casos foi selecionado o método de Rietveld utilizando-se parâmetros fundamentais. O método de Rietveld fornece uma maneira de quantificar a correlação entre os dados das estruturas cristalinas determinadas e os difratogramas obtidos a partir dos respectivos pós.³⁶

3.1.7. Ponto de fusão

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

3.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

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

3.2.1. Síntese do disseleneto de difenila

A síntese do disseleneto de difenila foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura³⁷, sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas.

Inicialmente, para a obtenção do brometo de fenilmagnésio, adicionaram-se a um balão de três entradas 1,550 g (63,77 mmols) de magnésio (previamente tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ e seco à vácuo) juntamente com uma quantidade catalítica de iodo. Foram acoplados como acessórios ao balão, um funil de adição de líquidos e um funil de adição de sólidos. O sistema foi então preenchido argônio.

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

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

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

Ponto de fusão: 63–65 °C.

3.2.2. Síntese do bis(4-bromofenil)disseleneto

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

Rendimento: 4,344 g (97,3%, relativo à quantidade de 1,4-dibromobenzeno empregada).

Ponto de fusão: 104–106 °C.

3.2.3. Síntese do ácido fenilselenínico (1)

A obtenção do ácido fenilselenínico foi realizada segundo a reação de oxidação com peróxido de hidrogênio concentrado a baixa temperatura.³⁸

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

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

Ponto de fusão: 106–108 °C.

3.2.4. Síntese do ácido 4-bromofenilselenínico (2)

Este novo pré-ligante foi obtido utilizando-se os mesmos procedimentos experimentais adotados para a síntese do ácido fenilselenínico.³⁸ Como materiais de partida foram empregados 800 mg (1,70 mmols) de bis(4-bromofenil)disseleneto e 0,75 mL de peróxido de hidrogênio concentrado (28,0%, 24,48 mmols), utilizando-se uma quantidade mínima de aproximadamente 5 mL do solvente 1,4–dioxano para a solubilização do bis(4-bromofenil)disseleneto.

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

Ponto de fusão: 183–185 °C.

Análise elementar do pó: 26,88% C, 1,87% H (calculado); 27,17 (3)% C, 1,11 (13)% H (observado).

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

3.2.5. Síntese do composto *phyllo*-poli- $\{[\text{hexa}(\text{aqua-}\kappa\text{O})\text{manganês(II)}][\text{dimanganês(II)hexa}(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O},\text{O}^1)]\}$ (**3**)

Em um recipiente de vidro dissolveram-se 65 mg de acetato de manganês(II) tetrahidratado (0,27 mmols) em 2 mL de água deionizada. Em outro recipiente dissolveram-se 100 mg de ácido fenilselenínico (0,53 mmols) em 2 mL de hidróxido de amônio concentrado. Aqueceu-se a solução obtida a 70 °C por trinta minutos sob agitação mecânica constante para total eliminação da amônia presente em excesso (testando-se a solução com papel indicador universal de pH). A solução neutra de fenilseleninato de amônio assim obtida foi então adicionada gota a gota sobre a solução contendo o acetato metálico. Observou-se a precipitação quase que imediata de um sólido com coloração branca. Manteve-se a mistura reacional sob agitação mecânica constante e a temperatura de aproximadamente 50 °C por um período de trinta minutos. O precipitado branco obtido foi filtrado à vácuo em um funil de placa porosa e seco a temperatura ambiente em um dessecador.

A desprotonação dos pré-ligantes ácidos neste trabalho é realizada com hidróxido de amônio no lugar de hidróxido de sódio ou potássio com o objetivo de evitar a complexação com estes metais e também devido a elevada solubilidade do sal de amônio em água.

Rendimento em pó: 29 mg (25,4% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

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

Análise elementar do pó: 30,84% C, 3,00% H (calculado); 29,40 (15)% C, 2,99 (5)% H (observado).

O filtrado incolor da reação foi mantido em dessecador para lenta evaporação do solvente a temperatura ambiente, sendo que após cerca de três dias, cristais incolores de (**3**) com a forma de placas foram obtidos.

Rendimento em cristais: 15 mg (12,8% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

3.2.6. Síntese do composto *phyllo*-poli- $\{[\text{hexa}(\text{aqua-}\kappa\text{O})\text{manganês(II)}][\text{dimanganês(II)hexa}(\mu\text{-4-bromofenilseleninato-}\kappa^2\text{O},\text{O}^1)]\}$ (4)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de (3). Utilizaram-se as seguintes massas dos materiais de partida: 90 mg de ácido 4-bromofenilselenínico (0,33 mmols) e 39 mg de acetato de manganês(II) tetrahidratado (0,16 mmols). Obteve-se a precipitação quase que imediata de um sólido branco.

Rendimento em pó: 59 mg (62,8% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

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

Análise elementar do pó: 23,05% C, 1,92% H (calculado); 23,53 (1)% C, 2,05 (6)% H (observado).

O filtrado incolor da reação foi mantido em dessecador para lenta evaporação do solvente a temperatura ambiente, sendo que após cerca de três dias, cristais incolores de (4) com a forma de placas foram obtidos.

Rendimento em cristais: 10 mg (10,64% baseado na quantidade de acetato de manganês(II) tetrahidratado utilizada).

3.2.7. Síntese do composto *phyllo*-poli- $\{[\text{bis}(\text{aqua-}\kappa\text{O})\text{cobalto(II)}]-\text{bis}(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O},\text{O}^1)]\}$ (5)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de (3). Utilizaram-se as seguintes massas dos materiais de partida: 44 mg de ácido fenilselenínico (0,23 mmols) e 28 mg de cloreto de cobalto(II) hexahidratado (0,12 mmols). Obteve-se a precipitação quase que imediata de um sólido com coloração rósea.

Rendimento em pó: 34 mg (66,7% baseado na quantidade de cloreto de cobalto(II) hexahidratado utilizada).

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

Análise elementar do pó: 30,58% C, 2,97% H (calculado); 30,39 (13)% C, 2,95 (8)% H (observado).

3.2.8. Síntese do composto *phyllo*-poli- $\{[\text{bis}(\text{aqua-}\kappa\text{O})\text{níquel(II)}]\text{-bis}(\mu\text{-fenilseleninato-}\kappa^2\text{O, O}')\}$ (6)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de (3). Foram empregados 100 mg de ácido fenilselenínico (0,53 mmols) e 66 mg de acetato de níquel(II) tetrahidratado (0,27 mmols). Obteve-se quase que imediatamente um precipitado de coloração verde.

Rendimento em pó: 59 mg (51,3% baseado na quantidade de acetato de níquel(II) tetrahidratado utilizada).

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

Análise elementar do pó: 30,60% C, 2,97% H (calculado); 30,58 (3)% C, 2,98 (4)% H (observado).

3.2.9. Síntese do composto $\{[\text{hexa}(\text{aqua-}\kappa\text{O})\text{cobalto(II)}]\text{-bis}(\text{fenilselenonato})\}$ (7)

O filtrado da reação de síntese do composto (5) com coloração levemente rosada foi mantido em dessecador para lenta evaporação do solvente a temperatura ambiente, sendo que após cerca de cinco dias, cristais com coloração levemente rosada de (7) com a forma de placas foram obtidos.

Rendimento em cristais: 13 mg (25,5% baseado na quantidade de cloreto de cobalto(II) hexahidratado utilizada).

Determinação de ponto de fusão do produto cristalino: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor dos cristais de rosados para marrom escuros.

Análise elementar dos cristais: 25,05% C, 3,83% H (calculado); 25,41 (1)% C, 3,19 (6)% H (observado).

3.2.10. Síntese do composto {[hexa(aqua- κ O)níquel(II)]-bis(fenilselenonato)} (8)

O filtrado da reação de síntese do composto (6) com coloração levemente verde foi mantido em dessecador para lenta evaporação do solvente a temperatura ambiente, sendo que após cerca de cinco dias, cristais levemente verdes de (8) com a forma de placas foram obtidos.

Rendimento em cristais: 8 mg (7,7% baseado na quantidade de acetato de níquel(II) tetrahidratado utilizada).

Determinação de ponto de fusão do produto cristalino: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor dos cristais de verde para marrom escuro.

Análise elementar dos cristais: 25,06% C, 3,83% H (calculado); 25,14 (1)% C, 3,66 (6)% H (observado).

3.2.11. Síntese do composto *phyllo*-poli-{[bis(aqua- κ O)cobalto(II)]-bis(μ -4-bromofenilseleninato- κ^2 O,O')} (9)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de (3). Foram empregados 50 mg de ácido 4-bromofenilselenínico (0,19 mmols) e 20 mg de cloreto de cobalto(II) hexahidratado (0,08 mmols). Obteve-se quase que imediatamente um precipitado de coloração rósea.

Rendimento em pó: 27 mg (54,0% baseado na quantidade de cloreto de cobalto(II) hexahidratado utilizada).

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

Análise elementar do pó: 22,90% C, 1,91% H (calculado); 22,66 (12)% C, 1,96 (11)% H (observado).

3.2.12. Síntese do composto {[bis(aqua- κ O)tetraquis(amin- κ N)cobalto(II)]-bis(4-bromofenilseleninato)} diidratado (10)

O composto (10) foi obtido a partir da dissolução de 15 mg do composto (9) em 2 mL de hidróxido de amônio concentrado. Após a dissolução do sólido róseo (9) obteve-se uma solução com coloração vermelha intensa. Esta solução foi mantida em um dessecador a temperatura ambiente e lentamente evaporada para dar origem a cristais pequenos em forma de placas com coloração vermelha. Os poucos cristais formados foram cuidadosamente separados e secos sobre um papel filtro a temperatura ambiente em um dessecador.

Rendimento em cristais: 1 mg (6,7% baseado na quantidade do composto (9) utilizada).

3.2.13. Síntese do composto [bis(aqua- κ O)bis(amin- κ N)bis(fenilseleninato- κ O)níquel(II)] (11)

O composto (11) foi obtido a partir da dissolução de 25 mg do composto (6) em 2 mL de hidróxido de amônio concentrado. Após a dissolução do sólido verde (6) obteve-se uma solução com coloração azul intensa. Esta solução foi mantida em um dessecador a temperatura ambiente e lentamente evaporada para dar origem a cristais pequenos em forma de placas com coloração azul pálida. Estes cristais foram filtrados em um funil de placa porosa à vácuo e secos a temperatura ambiente em um dessecador.

Rendimento em cristais: 20 mg (80,0% baseado na quantidade do composto (6) utilizada).

Determinação de ponto de fusão do produto cristalino: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor dos cristais de azul para marrom escuro.

Análise elementar dos cristais: 28,53% C, 3,96% H, 5,55% N (calculado); 28,73 (3)% C, 4,13 (4)% H, 4,48 (19)% N (observado).

3.2.14. Síntese do composto *phyllo*-poli-[chumbo(II)-bis(μ -fenilseleninato- $\kappa O\kappa^2 O, O'$)] (12)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de (3). Como materiais de partida empregaram-se 40 mg de acetato de chumbo(II) neutro triidratado (0,11 mmols) e 40 mg de ácido fenilselenínico (0,21 mmols). Obteve-se quase que imediatamente um precipitado com coloração branca.

Rendimento em pó: 46 mg (64,2% com base na quantidade de acetato de chumbo(II) neutro triidratado utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: não houve modificações visíveis no sólido até a temperatura de aproximadamente 250 °C.

Análise elementar do pó: 24,69% C, 1,71% H (calculado); 24,65 (6)% C, 1,77 (3)% H (observado).

Cristais incolores com a forma de placas foram obtidos a partir do filtrado da reação após cerca de cinco dias em dessecador a temperatura ambiente.

Rendimento em cristais: 15 mg (20,9% com base na quantidade de acetato de chumbo(II) neutro triidratado utilizada).

3.2.15. Síntese do composto *phyllo*-poli-[prata(I)- μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'\kappa^3 O, O'$]] (13)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de (3). Cabe salientar que a síntese deste polímero de coordenação também já se encontra descrita na literatura.¹⁹ Como materiais de partida foram empregados 200 mg de nitrato de prata(I) (1,18 mmols) e 225 mg de ácido fenilselenínico (1,18 mmols). Obteve-se quase que imediatamente um precipitado com coloração branca.

Rendimento em pó: 308 mg (88,4% com base na quantidade de nitrato de prata(I) utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: nenhuma alteração visual do produto foi observada até a temperatura de 250 °C.

3.2.16. Síntese do composto [bis(trifenilfosfina- κ^2P)(fenilseleninato- κ^2O,O')prata(I)] acetona solvato (14)

A uma suspensão de 100 mg do composto **(13)** (0,34 mmols) em 5 mL de acetona foi adicionada gota a gota uma solução contendo 178 mg de trifetilfosfina (0,68 mmols) em 5 mL de acetona. O sistema para realização desta reação foi evacuado previamente e preenchido com argônio para evitar reações de redução/oxidação. O balão de 25 mL foi coberto com papel alumínio devido à reconhecida sensibilidade dos compostos de Ag^I com relação à ação da luz. A mistura reacional foi mantida a temperatura ambiente e sob agitação mecânica constante. Dentro de um período de 3 horas observou-se gradualmente a dissolução do polímero **(13)**. A solução assim obtida contendo o produto foi mantida sob argônio e refrigeração (aproximadamente 4°C), verificando-se após cerca de cinco horas a formação de cristais incolores com a forma de pequenas placas. Para a determinação do rendimento estes cristais foram filtrados em um funil com placa porosa e secos a temperatura ambiente em um dessecador que foi evacuado e preenchido com argônio. Efetuou-se a pesagem do produto após cerca de uma hora.

Rendimento em cristais: 101 mg (53,8% com base na quantidade do composto **(13)** utilizada).

Determinação de ponto de fusão do produto cristalino: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor dos cristais de incolor para marrom escuro.

Análise elementar dos cristais: 61,48% C, 4,27% H (calculado); 60,22 (19)% C, 4,63 (6)% H (observado).

3.2.17. Síntese do composto *phyllo*-poli-[prata(I)- μ -4-bromofenilseleninato] (15)

Idem aos procedimentos e às condições experimentais adotadas para a síntese de **(3)**. Como materiais de partida foram empregados 89 mg de nitrato de prata(I) (0,52 mmols) e 150 mg de ácido 4-bromofenilselenínico (0,56 mmols). Obteve-se quase que imediatamente um precipitado com coloração branca.

Rendimento em pó: 163 mg (83,2% com base na quantidade de nitrato de prata(I) utilizada).

Ponto de fusão realizado com o pó: nenhuma alteração visual do produto foi observada até a temperatura de 250 °C.

Análise elementar do pó: 19,16% C, 1,06% H (calculado); 19,20 (11)% C, 1,07 (1)% H (observado).

3.2.18. Síntese do composto [bis(4-bromofenilselenolato- κ^2 Se)tetraquis(4-bromofenilselenolato- κ^2 Se)bis(trifenilfosfina- κ^3 P,P')tris(trifenilfosfina- κ^3 P)hexaprata(I)] (16)

A uma suspensão de 34 mg do composto **(15)** (0,09 mmols) em 5 mL de acetona foi adicionada gota a gota uma solução contendo 47 mg de trifenilfosfina (0,18 mmols) em 5 mL de acetona. O sistema para realização desta reação foi evacuado previamente e preenchido com argônio para evitar reações de redução/oxidação. O balão de 25 mL foi coberto com papel alumínio devido à reconhecida sensibilidade dos compostos de Ag^I com relação à ação da luz. A mistura reacional foi mantida a temperatura ambiente e sob agitação mecânica constante. Observou-se imediatamente a dissolução do polímero **(15)**, formando-se uma solução com coloração amarela. A solução assim obtida contendo o produto foi mantida sob argônio e refrigeração (aproximadamente 4°C), verificando-se após cerca de uma hora a formação de cristais amarelos com a forma de pequenos blocos. Para a determinação do rendimento estes cristais foram filtrados em um funil com placa porosa e secos a temperatura ambiente em um dessecador que foi evacuado e preenchido com argônio. Efetuou-se a pesagem do produto após cerca de uma hora.

Rendimento em cristais: 25 mg (50,0% com base na quantidade do composto **(15)** utilizada).

Determinação de ponto de fusão do produto cristalino: ocorre decomposição à cerca de 200 °C, observando-se a alteração da cor dos cristais de amarelo para marrom escuro.

Análise elementar dos cristais: 44,92% C, 2,94% H (calculado); 45,76 (14)% C, 3,04 (3)% H (observado).

Capítulo 4.

Resultados e

Discussões

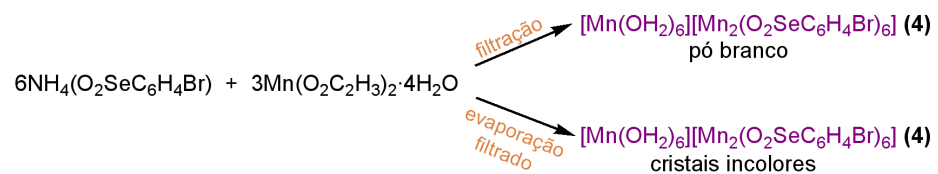
4.1. Generalidades

As Tabelas 8 e 9 mostram um resumo dos compostos sintetizados e das estruturas cristalinas formadas. Os produtos foram obtidos através da reação entre o sal de amônio do ligante e um sal do metal selecionado (cloreto, acetato ou nitrato). Os polímeros de coordenação precipitam instantaneamente.

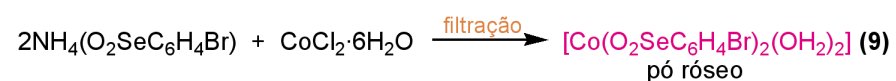
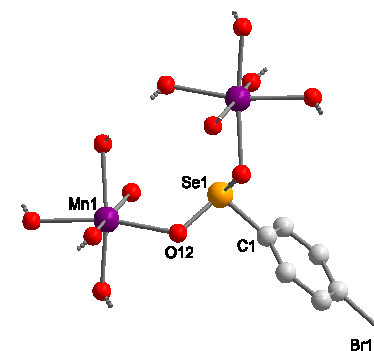
Verifica-se a versatilidade dos ligantes em formar desde compostos moleculares e supramoleculares até polímeros de coordenação e clusters multinucleares. Os polímeros de coordenação se diferenciam dos compostos moleculares por formarem redes ou cadeias no estado sólido. As estruturas dos compostos de Co^{II} e Ni^{II} são bidimensionais (2D) e envolvem interações supramoleculares do tipo ligações de hidrogênio. Os compostos contendo Mn^{II} e Pb^{II} são polímeros de coordenação bidimensionais e as reações com Ag^{I} forneceram compostos moleculares (0D) mononucleares e agregados metálicos multinucleares. Interações de halogênio são responsáveis pela formação de estruturas tridimensionais (3D) que combinam o ligante 4-bromofenilseleninato e os metais Co^{II} e Mn^{II} .

As diferentes dimensionalidades das estruturas formadas pelos ácidos selenínicos apresentam relação direta com os ligantes realizando distintos modos de coordenação. O modo de coordenação comum observado nos polímeros de coordenação de Mn^{II} e Pb^{II} apresenta os ligantes conectando os centros metálicos através de ligações em forma de pontes. Essas pontes são simples no caso do composto **(12)** e duplas nas estruturas de **(3)** e **(4)**. Nos compostos moleculares, o modo de coordenação do ligante fenilseleninato é variável, sendo monodentado no composto de Ni^{II} e quelato com relação ao centro metálico de Ag^{I} no composto **(14)**. O ligante 4-bromofenilselenolato gerado no meio reacional interliga os átomos de Ag^{I} no cluster **(16)** através de pontes, fazendo duas ou três ligações por meio do átomo de Se.

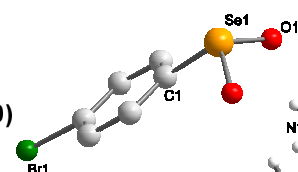
Além da determinação da estrutura cristalina por difração de raios-X em monocristal, as seguintes técnicas foram utilizadas como complementares de caracterização e confirmadores de pureza para os compostos sintetizados: espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e difração de raios-X em pó. O perfil de decomposição térmica foi estudado através do emprego de análise termogravimétrica.

Tabela 9. Resumo dos compostos sintetizados e das estruturas cristalinas formadas envolvendo o ligante 4-bromofenilseleninato.

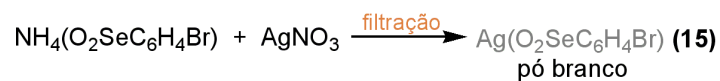
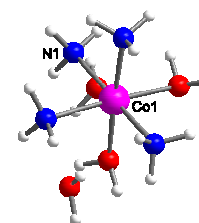
phyllo-poli-[[hexa(aqua- κ O)manganês(II)][dimanganês(II)hexa(μ -4-bromofenilseleninato- κ^2 O, O)]] (4)



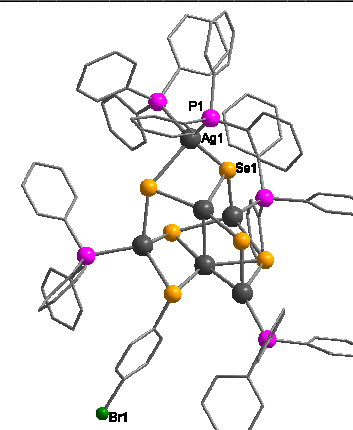
[[bis(aqua- κ O)tetraquis(amin- κ N)cobalto(II)]-bis(4-bromofenilseleninato)] diidratado (10)



Ácido 4-bromofenilselenínico (2)



[bis(4-bromofenilselenolato- κ^2 Se)tetraquis(4-bromofenilselenolato- κ^3 Se)bis(trifenilfosfina- κ P, P')tris(trifenilfosfina- κ P)hexaprata(I)] (16)



4.2. Discussão dos compostos PhSeO₂H (1) e *p*-BrC₆H₄SeO₂H (2)

4.2.1. Estudo espectroscópico

O novo pré-ligante ácido 4-bromofenilselenínico (2) foi preliminarmente caracterizado por espectroscopia de infravermelho e os resultados foram comparados com o estudo espectroscópico previamente realizado para o ácido fenilselenínico (1) (Figura 21). A análise comparativa dos espectros registrados revela que em geral os dois padrões de bandas são bastante similares. A presença de água anteriormente verificada por termogravimetria para o ácido fenilselenínico¹² pode ser verificada nos dois espectros em 3396,4 cm⁻¹, mas a banda é sobreposta àquela referente ao estiramento O–H dos ácidos. Interações do tipo ligações de hidrogênio em ambos os ácidos dão origem a bandas alargadas nos respectivos espectros, situadas em 2701,2 cm⁻¹, 2300,3 cm⁻¹ e 1650,0 cm⁻¹. A Tabela 10 resume as principais atribuições de bandas para os compostos (1) e (2), observadas nos espectros da Figura 21.^{39,40} No Anexo C encontram-se os espectros individuais de cada composto, na região de 4000 – 400 cm⁻¹.

Tabela 10. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho para os compostos (1) e (2).

Atribuição dos modos vibracionais	Número de onda (cm ⁻¹)	
	(1)	(2)
v O–H (ácido/água)	3396,4	3396,4
v C–H	3056,5	3075,5
	2701,2	2701,2
v O–H(...O) (ligações de hidrogênio)	2300,3	2300,3
	1650,0	1650,0
v C=C	1438,9 e 1478,7	1438,9, 1461,1 e 1478,7
δ C–H	1059,9	1058,3
v Se=O	824,7 e 789,2	825,9 e 791,4
v Se–O(H)	705,2	708,2

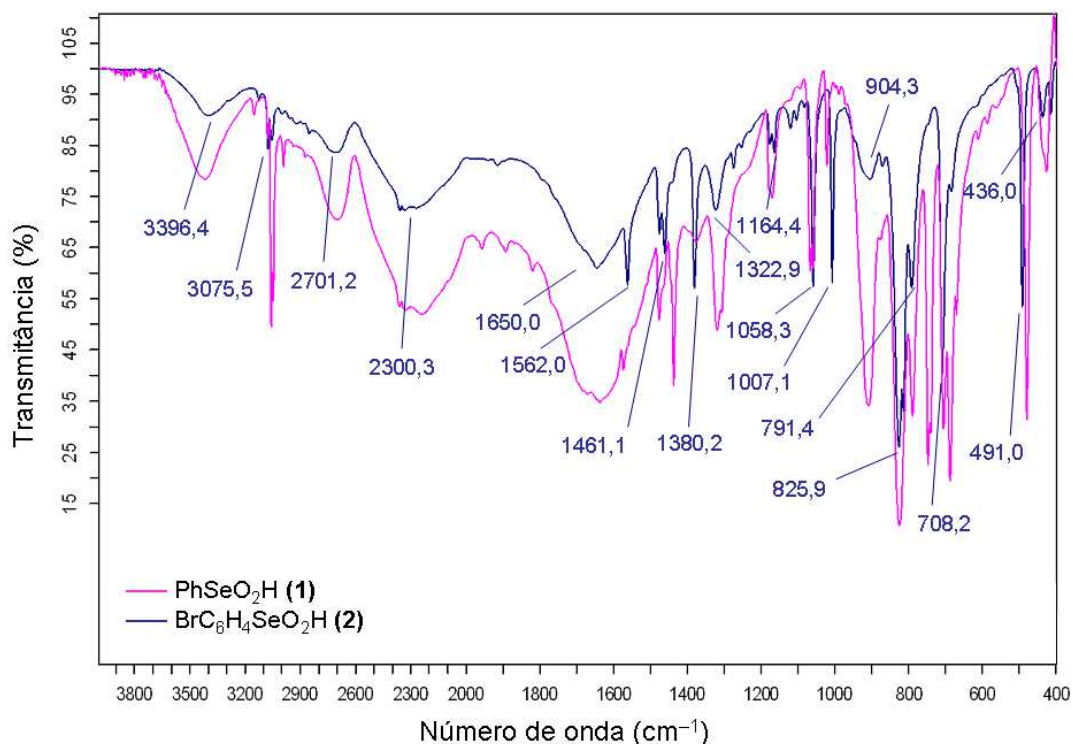
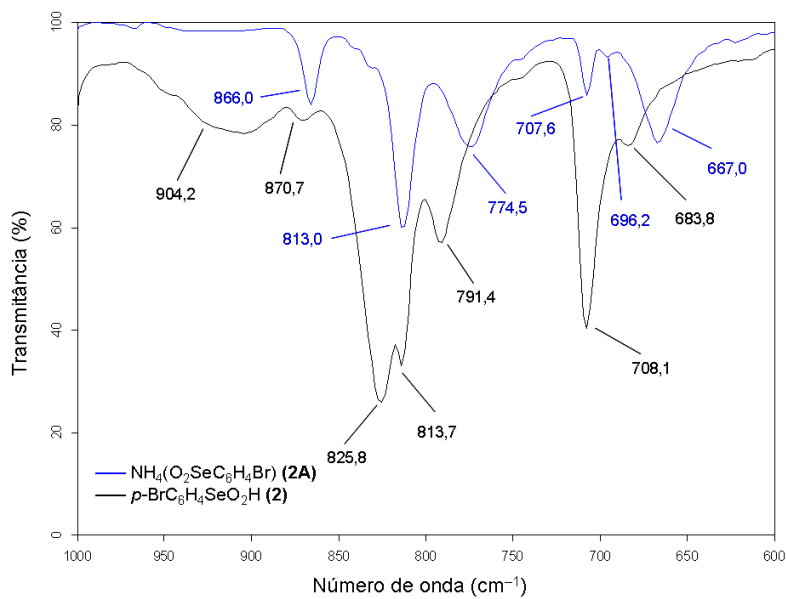
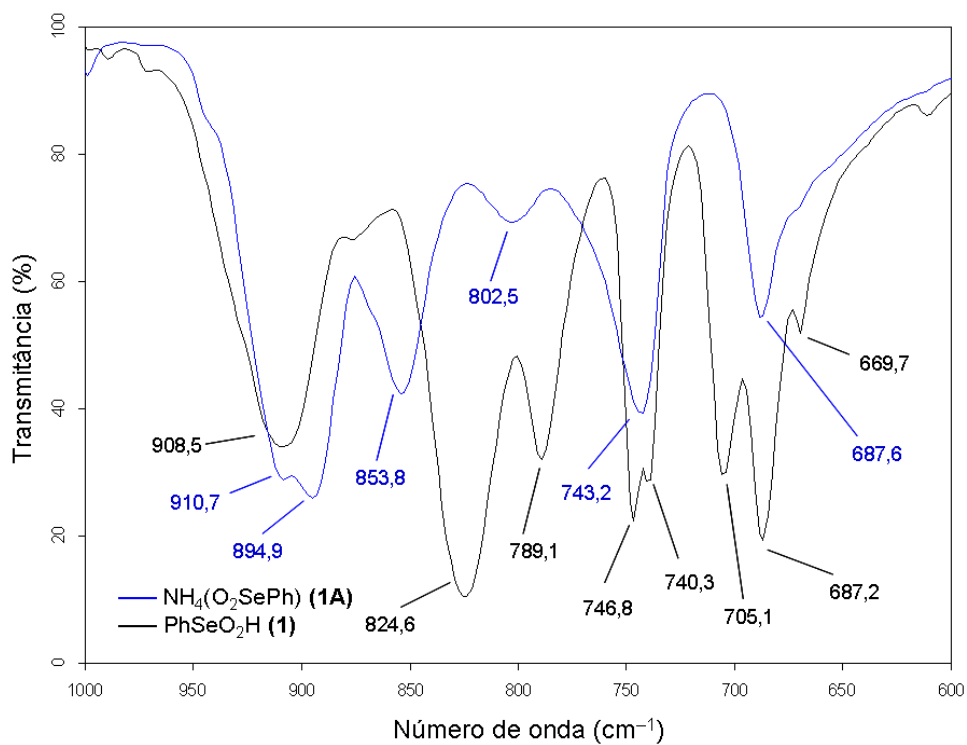


Figura 21. Espectros de infravermelho dos ácidos fenilselenínico **(1)** e 4-bromofenilselenínico **(2)**.

A banda referente ao estiramento $C_{ar}-Br$, no caso do composto **(2)** é reconhecidamente de difícil observação no espectro de infravermelho devido às interações com vibrações do anel aromático, assim como os demais estiramentos $C_{ar}-X$ em geral (onde X representa F, Cl ou I). Uma vibração do grupamento fenila que é sensível à presença do átomo de bromo e envolve o estiramento da ligação $C_{ar}-Br$ aparece descrita na literatura em uma faixa de número de onda que varia de $1073-1068\text{ cm}^{-1}$ para compostos substituídos na posição *para*.³⁹ Entretanto, os dados registrados (Figura 21) não evidenciam de uma forma conclusiva a presença do estiramento $C_{ar}-Br$ quando os espectros dos ácidos **(1)** e **(2)** são comparados por sobreposição. Na Figura 22 são mostradas ampliações da região espectral de $1000-600\text{ cm}^{-1}$ para uma melhor visualização das bandas referentes aos estiramentos $\nu_s Se-O$ e $\nu_{as} Se-O$ nos sais fenilseleninato de amônio **(1A)** e 4-bromofenilseleninato de amônio **(2A)**.⁴⁰



Bandas de absorção para os compostos **(1A)** e **(2A)** envolvendo estiramentos Se-O.⁴⁰

	(1A)	(2A)
ν_{as} Se-O	802,5	813,0
ν_s Se-O	743,2	774,5

Figura 22. Espectros de infravermelho dos sais de amônio **(1A)** e **(2A)** na região espectral de 1000–600 cm^{-1} .

4.2.2. Estruturas cristalinas

As estruturas moleculares de **(1)** e **(2)** consistem de uma unidade de ácido selenínico – formada por um átomo central de Se ligado a um grupamento hidroxila e duplamente ligado a um átomo de oxigênio – e ainda um grupamento fenila ligado ao átomo central de Se no caso de **(1)** ou um grupamento 4–bromofenil no caso de **(2)** (Figura 23). O par de elétrons isolado no centro de Se é estereoquimicamente ativo e confere ao grupamento ácido selenínico uma geometria trigonal piramidal característica, onde os ângulos ao redor do átomo de Se são muito menores do que o valor ideal esperado de $109,45^\circ$ devido ao efeito estérico promovido pelo par de elétrons isolado. A repulsão dos dipolos Se–O causam a abertura nos ângulos O–Se–O ($104,81(4)^\circ$ para **(1)**; $105,06(8)^\circ$ para **(2)**) relativamente aos ângulos C–Se–O. As distâncias Se–O claramente indicam as ligações Se–O(H) ($1,7421(7)$ Å para **(1)**; $1,7437(16)$ Å para **(2)**) e Se=O ($1,6723(8)$ Å para **(1)**; $1,6691(15)$ Å para **(2)**). Os parâmetros geométricos das unidades de ácido selenínico presentes em **(1)** e **(2)** praticamente não mostram diferenças entre si, considerando-se o efeito indutivo negativo do átomo de Br na posição *para* no pré-ligante **(2)**.

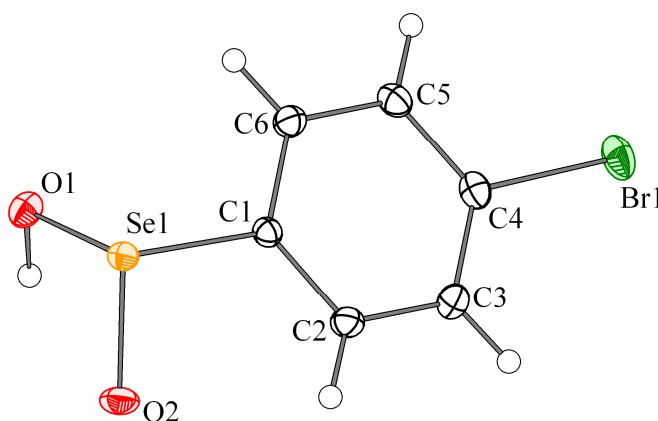


Figura 23. Projeção da unidade assimétrica do composto **(2)**. Probabilidade dos elipsóides: 50%.

As moléculas individuais de ambos os compostos **(1)** e **(2)** se encontram relacionadas por um eixo cristalográfico de rotação–translação de ordem 2 (eixo 2_1), que formam cadeias contínuas de ligações de hidrogênio do tipo $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{Se}-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{Se}$ na direção cristalográfica $[010]$ (Figura 24). As curtas distâncias $\text{Se}=\text{O}\cdots\text{O}-\text{Se}$ ($2,5266(10)$ Å em **(1)** e $2,531(2)$ Å em **(2)**) são um reflexo das fortes

ligações de hidrogênio devido ao grande momento de dipolo ao longo da ligação Se–O. Este grande momento de dipolo é um resultado da grande diferença de eletronegatividade entre os átomos de Se e O, $\chi_P(\text{Se}) = 2,4$ e $\chi_P(\text{O}) = 3,5$.⁴¹

Embora os arranjos de empacotamento sejam muito similares, as estruturas cristalinas de **(1)** e **(2)** não são isoestruturais. Este tipo de semelhança entre estruturas cristalinas de compostos distintos é chamada de “pseudo isomorfismo” e se encontra relatada na literatura para o caso do ácido 4-clorofenilselenínico.⁴² Para ambos os compostos **(1)** e **(2)**, o empacotamento forma um arranjo unidimensional onde as unidades de ácido selenínico se encontram dispostas paralelamente ao plano cristalográfico *bc* e os grupamentos fenila permanecem alinhados em camadas. Nenhuma interação do tipo $\pi \cdots \pi$ é evidente entre os grupamentos aromáticos, mas interações de halogênio existem entre os átomos de Br no composto **(2)** e interações do tipo Se $\cdots\pi$ são observadas em ambos os compostos **(1)** e **(2)**.

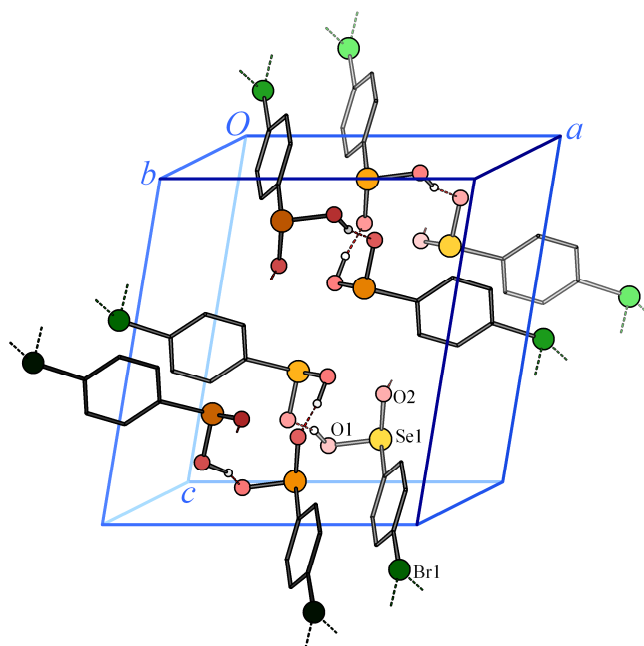


Figura 24. Projeção de empacotamento do composto **(2)** mostrando duas cadeias paralelas formadas na direção [010] através de interações do tipo ligações de hidrogênio.

No composto **(2)** as distâncias Br \cdots Br de 3,6393(4) Å na estrutura cristalina ficam dentro da soma dos respectivos raios de van der Waals, 3,90 Å, caracterizando as interações de halogênio.⁴¹ Os valores esperados para os ângulos

de interações de halogênio existentes entre duas unidades C–Br são de $\theta_1 = \theta_2$ ou $\theta_1 = 180^\circ$ e $\theta_2 = 90^\circ$, onde θ_1 representa o ângulo $R_1-X_1\cdots X_2$ e θ_2 representa o ângulo $X_1\cdots X_2-R_2$ para uma interação de halogênio entre dois grupos $R_1-X_1\cdots X_2-R_2$.²⁴ Para o composto **(2)**, $\theta_1 = 152,67(6)^\circ$ e $\theta_2 = 83,40(6)^\circ$, correspondendo ao segundo caso. Ácidos selenínicos análogos contendo F e Cl não apresentam esse tipo de interação devido ao menor tamanho desses átomos: as distâncias Cl \cdots Cl, por exemplo, são iguais a 3,68 Å, um valor ligeiramente maior do que a soma dos raios de van der Waals dos átomos de cloro (3,60 Å).^{42,43} Devido à distribuição anisotrópica do potencial eletrostático, os átomos de cloro, bromo e iodo mostram um caráter “anfifílico”: funcionam como sítios eletrofílicos, formando interações nos pólos ou como sítios nucleofílicos, formando interações na região equatorial (Figura 25).²⁵

O ângulo formado entre as ligações C5–C4–Br1 é de $117,66(16)^\circ$, demonstrando uma pronunciada distorção na direção da interação de halogênio. Já o ângulo oposto formado entre as ligações C3–C4–Br1 apresenta um valor ligeiramente maior, igual a $120,26(17)^\circ$. Estes valores de ângulos entre ligações C–C–Br são diferentes da média encontrada no C.S.D. para compostos similares contendo grupamentos aril–Br ($119,3(1,1)^\circ$, 2882 compostos encontrados e 4102 fragmentos aril–Br observados).¹⁵ O comprimento da ligação C4–Br1 é aproximadamente igual ao valor médio encontrado em compostos similares ($1,899(15)$ Å) e o ângulo C3–C4–C5 de $121,1(2)^\circ$ é estatisticamente equivalente à média encontrada para os mesmos três átomos de carbono no banco de dados ($121,4(1,2)^\circ$). Comparada com a média, a unidade aril–Br não sofre distorções adicionais, com exceção da alteração verificada no ângulo C–C–Br devido à interação de halogênio entre os átomos de Br.

As interações Se $\cdots\pi$, $3,3989(2)$ Å para **(1)** e $3,4720(3)$ Å para **(2)** entre o átomo de Se e o centro do anel aromático e as distâncias curtas Se \cdots C_{ar} (C5, $3,3990(10)$ Å para **(1)** e C4, $3,5916(2)$ Å para **(2)**) são menores do que a soma dos raios de van der Waals destes átomos ($3,70$ Å).⁴³ O átomo de Se se encontra quase que centrado sobre o anel aromático (Figura 25) – o ângulo entre a normal ao plano formado pelos átomos de carbono e o vetor do átomo de Se ao centro do anel é de apenas $11,81(2)^\circ$ para **(1)** e $7,25(5)^\circ$ para **(2)**. A interação Se $\cdots\pi$ ocorre basicamente devido à atração eletrostática entre a nuvem π do grupamento fenila e o átomo eletropositivo de Se, pois o seu par de elétrons isolado não participa de ligações.

Muito tem sido publicado sobre interações $X\cdots\pi$, onde X representa um átomo de halogênio⁴⁴ (Figura 25) ou Te.^{45,46} Conforme a estrutura de **(2)**, as interações halogênio $\cdots\pi$ são altamente direcionais e influenciam de forma decisiva no empacotamento das moléculas. Os resultados cristalográficos referentes ao empacotamento de **(2)** sugerem ainda que existe relação entre as interações $\text{Se}\cdots\pi$ e $\text{Br}\cdots\pi$. Entretanto, existem poucas publicações relatando interações do tipo $\text{Se}\cdots\pi$.⁴⁷ Uma busca no C.S.D. por estruturas similares contendo Se, retornou 138 compostos contendo 154 fragmentos apresentando interações $\text{Se}\cdots\pi$. A distância média encontrada do átomo de Se ao centro do grupamento fenila foi de 3,69(17) Å, variando de 3,303 Å até 3,996 Å.¹⁵

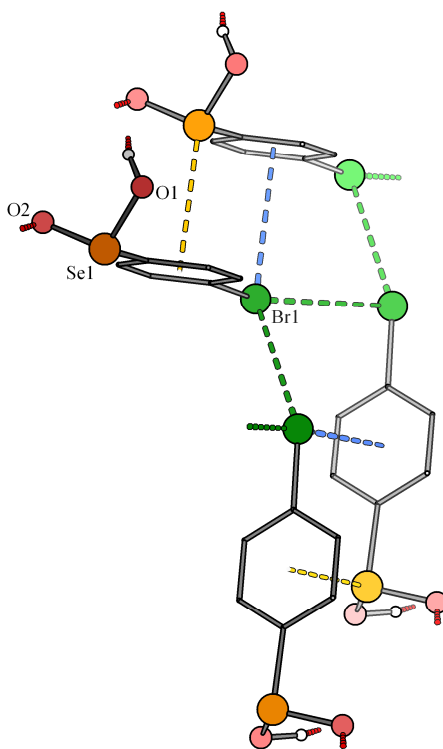


Figura 25. Projeção do composto **(2)** evidenciando interações de halogênio entre os átomos de bromo (linhas tracejadas verdes). São verificadas também interações do tipo $\text{Se}\cdots\pi$ (linhas tracejadas amarelas) entre os átomos de selênio com o sistema eletrônico π de grupamentos fenila vizinhos e ainda interações semelhantes do tipo $\text{Br}\cdots\pi$ (linhas tracejadas azuis).

4.3. Discussão dos compostos *phyllo*-poli-[Mn(OH₂)₆][Mn₂-μ-(O₂SePh)₆] (3) e *phyllo*-poli-[Mn(OH₂)₆][Mn₂-μ-(O₂SeC₆H₄Br)₆] (4)

4.3.1. Estudo espectroscópico

A avaliação dos espectros de infravermelho dos complexos de coordenação foi baseada na sobreposição dos mesmos com os espectros dos sais de amônio (Figura 26). Uma análise detalhada das bandas de absorção será feita apenas para o caso do complexo *phyllo*-poli-[Mn(OH₂)₆][Mn₂-μ-(O₂SePh)₆] (3) (Tabela 11). Para

Tabela 11. Principais bandas de absorção observadas na região do infravermelho para o composto (3).^{39,40}

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição dos modos vibracionais
3289,0	v O-H (água)
3055,2	v C-H
1439,0	v C=C
1069,0	δ C-H
688,4 e 420,9	δ C=C (fora do plano)
802,6	v _{as} Se-O
755,6	v _s Se-O

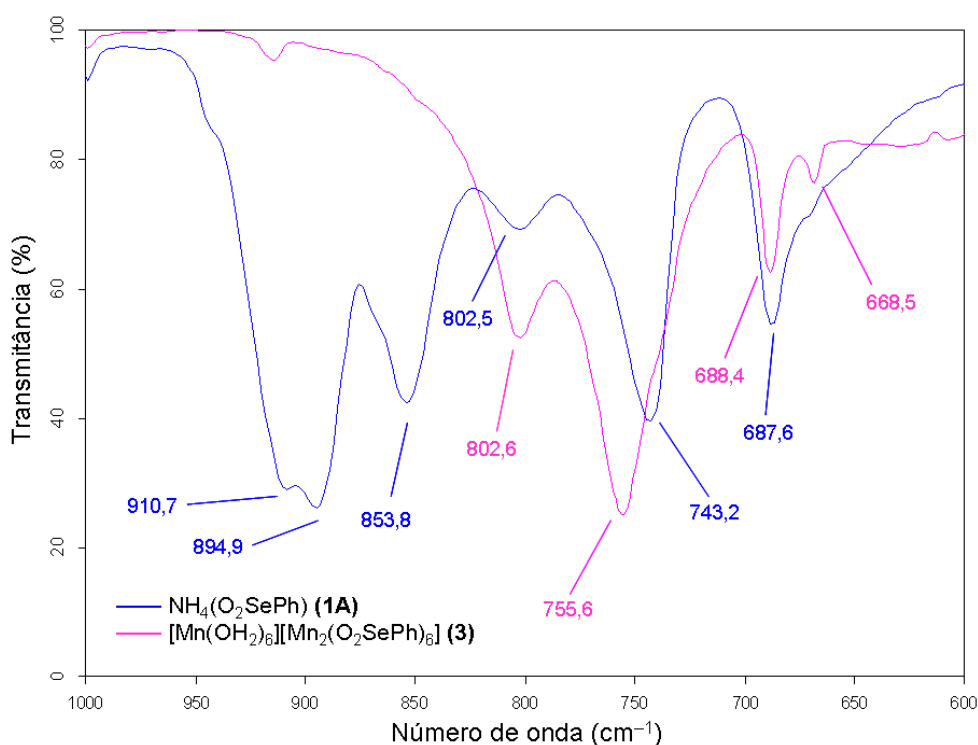


Figura 26. Espectros de infravermelho dos compostos (1A) e (3) na região de 1000–600 cm⁻¹.

os demais complexos será feita uma descrição geral, utilizando-se como referência os dados registrados para o complexo **(3)**. Os espectros obtidos para as amostras na forma de pó e na forma cristalina são praticamente idênticos, conforme evidencia a comparação mostrada na Figura 27.

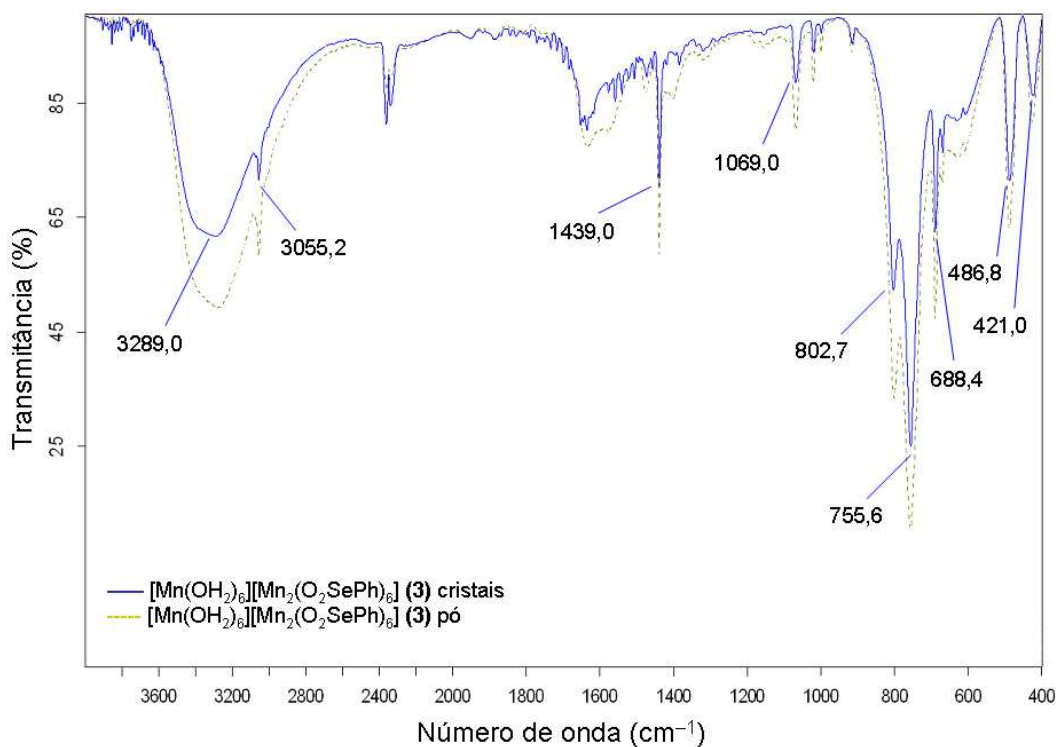


Figura 27. Espectros de infravermelho do complexo **(3)** na forma de pó e na forma de cristais.

Conforme anteriormente discutido na comparação realizada entre os ácidos selenínicos utilizados neste trabalho, o composto *phyllo*-poli- $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{Mn}_2-\mu-(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_6]$ (**4**) apresenta bandas na região do infravermelho muito semelhantes às aquelas observadas no espectro do ácido 4-bromofenilselenínico e do respectivo sal de amônio (Figura 28). A região de maior diferenciação entre os espectros sobrepostos situa-se na faixa que varia de 600–950 cm^{-1} , atribuída às combinações de modos vibracionais envolvendo os átomos de Se, O e os grupamentos fenila ($\nu_s\text{Se}-\text{O}$: 813,0 cm^{-1} e $\nu_{as}\text{Se}-\text{O}$: 798,2 cm^{-1}).⁴⁰ A discussão realizada anteriormente para o espectro de infravermelho do ácido 4-bromofenilselenínico é válida também para este caso, no que diz respeito às atribuições das bandas pertinentes aos grupamentos fenila e aos modos vibracionais associados às ligações C–Br. Assim

como para o composto **(3)**, os espectros registrados para o composto **(4)** na forma de pó e na forma cristalina são praticamente indistinguíveis (Figura 29). As ligações de hidrogênio promovem um alargamento nas bandas de absorção na região próxima de 1400 cm^{-1} .

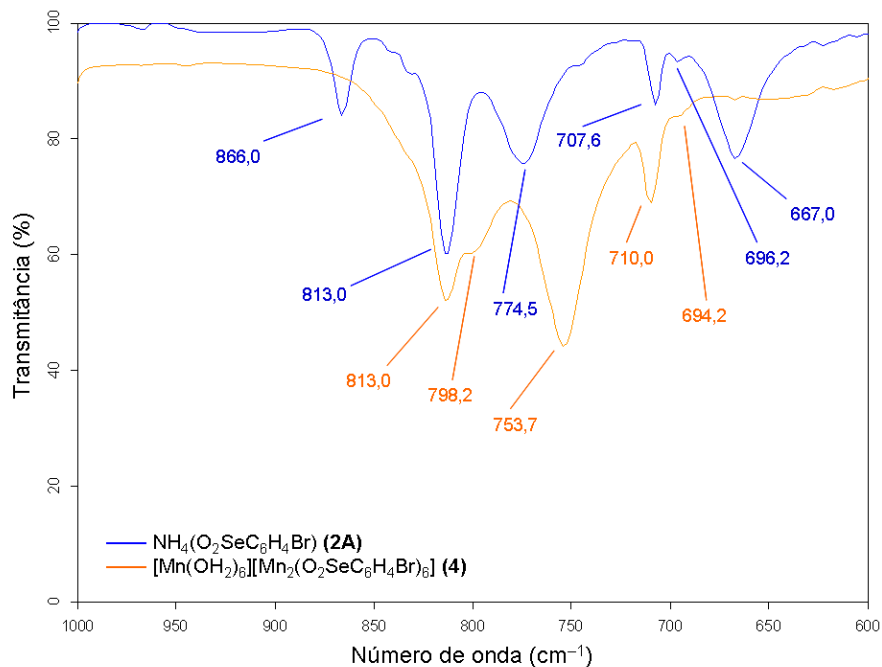


Figura 28. Espectros de infravermelho dos compostos **(2A)** e **(4)** na região de $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

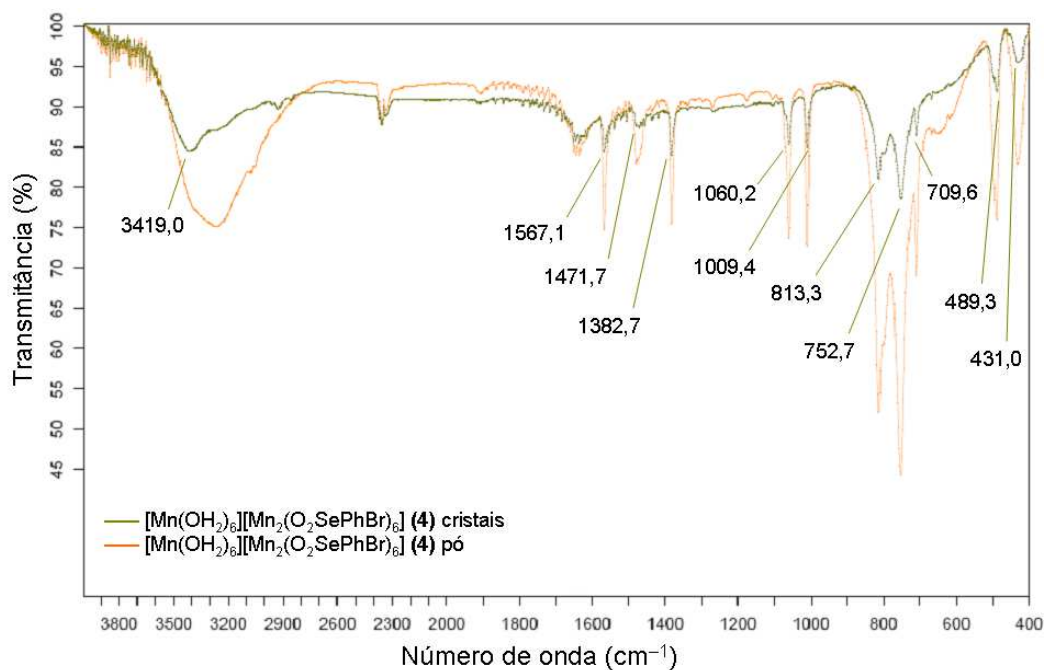


Figura 29. Espectros de infravermelho do complexo **(4)** na forma de pó e na forma de cristais.

4.3.2. Análise termogravimétrica

Para os compostos **(3)** e **(4)** submetidos à análise térmica, o conteúdo de moléculas de água presente foi confirmado (Figuras 30 e 31). As perdas de massa de 7,39% para o composto **(3)** e 5,24% para o composto **(4)** são referentes às moléculas de água coordenadas do cátion $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (valores calculados iguais a 7,71% e 5,76%, respectivamente). Estes resultados estão de acordo com os dados cristalográficos obtidos por difração de raios-X em monocristal. Em ambos os casos, a decomposição e saída dos ligantes ocorre logo acima de 200 °C. Em **(3)**, a perda de massa total observada nas quedas 2, 3 e 4 é igual a 72,18% e se relaciona com a decomposição e saída do ligante fenilseleninato (valor calculado igual a 73,66%). O termograma de **(4)** sugere a saída do ligante 4-bromofenilseleninato através das quedas 2 e 3, que representam juntas 76,51% de perda de massa (valor calculado igual a 80,64%).

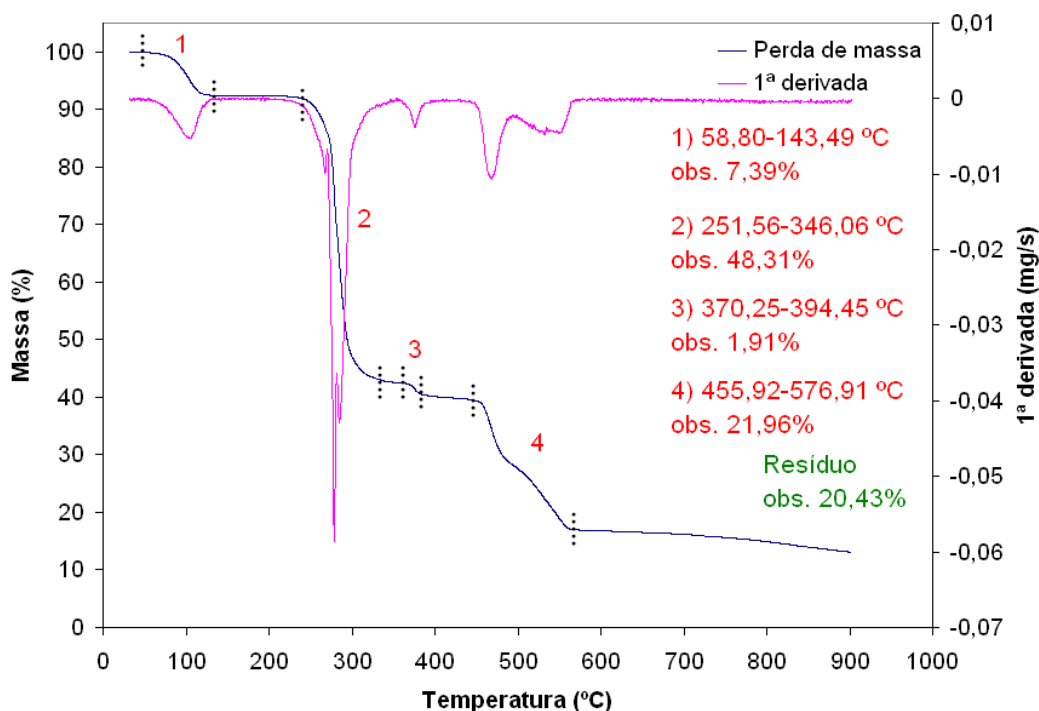


Figura 30. Termograma obtido para o composto **(3)**.

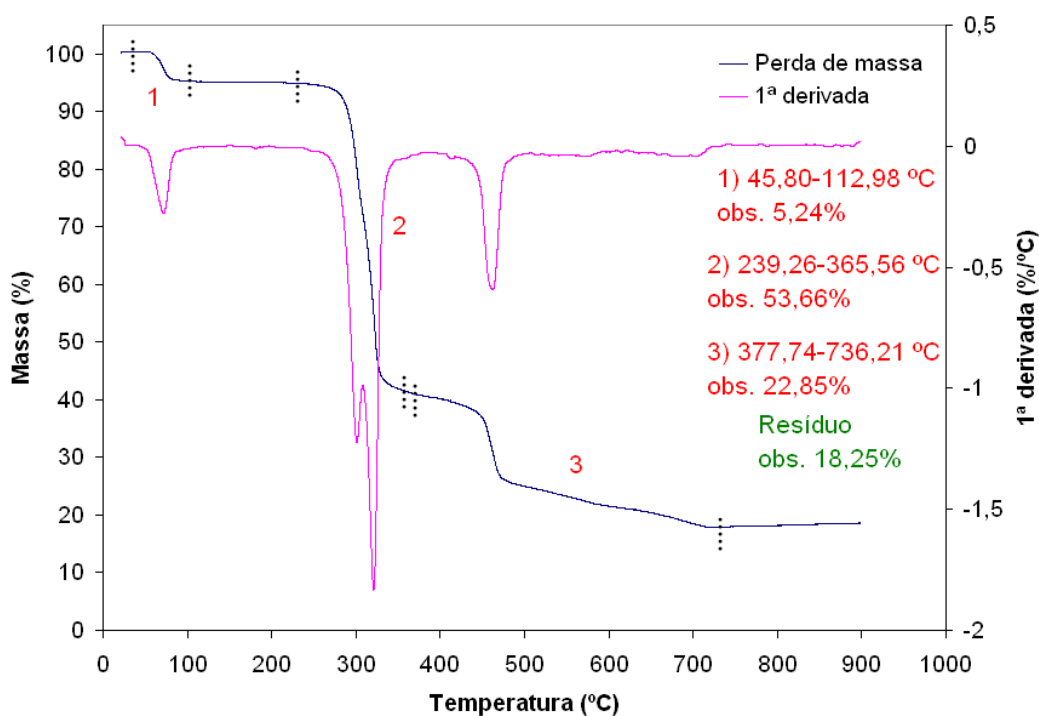


Figura 31. Termograma obtido para o composto (4).

Embora seja possível extrair informações importantes dos termogramas, a análise da primeira derivada em vários casos mostra claramente a presença de mais de um processo ocorrendo em uma mesma perda de massa. Por esse motivo, apenas a análise das quedas referentes ao conteúdo de água, amônia ou de solventes de cristalização foi considerada separadamente. Para a caracterização completa dos produtos de saída torna-se necessário o acoplamento do equipamento de análise térmica com outra técnica, como espectroscopia de infravermelho ou espectrometria de massas. Neste trabalho as amostras não foram submetidas à análise por termogravimetria acoplada, pois a análise térmica foi realizada apenas como uma caracterização complementar às outras técnicas. Uma outra possibilidade a ser considerada é a análise dos materiais residuais da análise térmica por difração de raios-X em pó, que também não foi realizada em nenhum dos casos devido à quantidade muito pequena de material obtida após o processo de decomposição térmica.

4.3.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld

Nas Figuras 32 e 33 encontram-se mostrados os difratogramas de raios-X em pó experimental e simulado para os complexos **(3)** e **(4)**. A simulação foi realizada utilizando-se o programa TOPAS³⁵ a partir dos dados coletados por difração de raios-X em monocristal. A partir do refinamento dos dados obtidos com o pó dos compostos **(3)** e **(4)** empregando-se o método de Rietveld,³⁶ foram obtidos novos parâmetros de cela unitária compatíveis àqueles determinados com o monocristal (Tabelas 12 e 13). A diferença observada nas intensidades se deve principalmente a orientação preferencial dos cristalitos presentes no pó da amostra, sendo que esse efeito foi minimizado ao máximo possível.

O pico 1 não foi incluído no refinamento uma vez que possui elevada intensidade e devido ao efeito da orientação preferencial dos cristalitos na amostra, o valor dessa intensidade não é correto. Este fato causou um erro significativo durante o refinamento dos demais picos de mais baixa intensidade quando o pico 1 foi considerado, mesmo utilizando-se a opção disponível no software que auxilia no tratamento da orientação preferencial. O pico número 6 também se mostrou afetado pelo efeito da orientação preferencial, optando-se por corrigir sua intensidade utilizando esta opção no próprio software TOPAS³⁵, não sendo possível excluir o pico do refinamento devido a sua posição no difratograma.

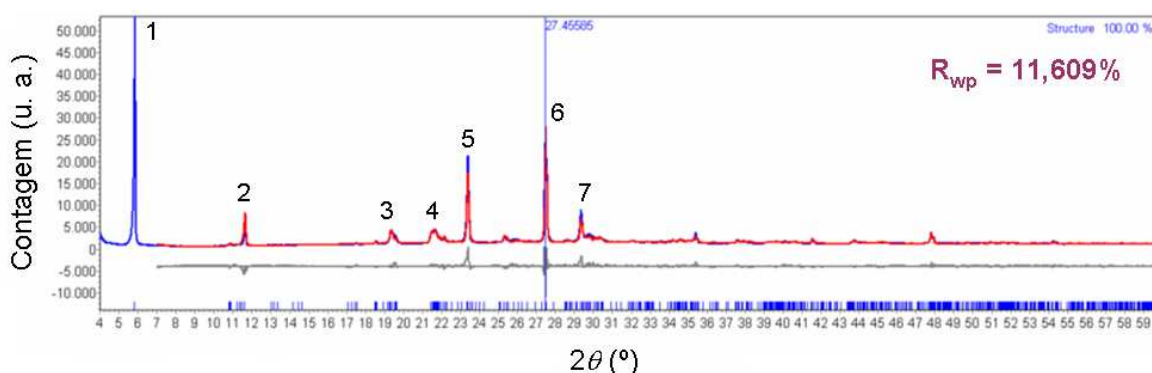


Figura 32. Difratograma de raios-X em pó para o complexo **(3)** (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis).

Tabela 12. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(3)**.

Difração de raios-X em monocristal (100 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 9,490(2) \text{ \AA}$	$a = 9,5483(9) \text{ \AA}$
$b = 9,4984(16) \text{ \AA}$	$b = 9,5850(8) \text{ \AA}$
$c = 15,772(3) \text{ \AA}$	$c = 16,0368(10) \text{ \AA}$
$\alpha = 74,275(5)^\circ$	$\alpha = 73,767(6)^\circ$
$\beta = 88,565(7)^\circ$	$\beta = 89,176(6)^\circ$
$\gamma = 60,028(4)^\circ$	$\gamma = 60,077(6)^\circ$
$V = 1175,0(4) \text{ \AA}^3$	$V = 1207,48(20) \text{ \AA}^3$

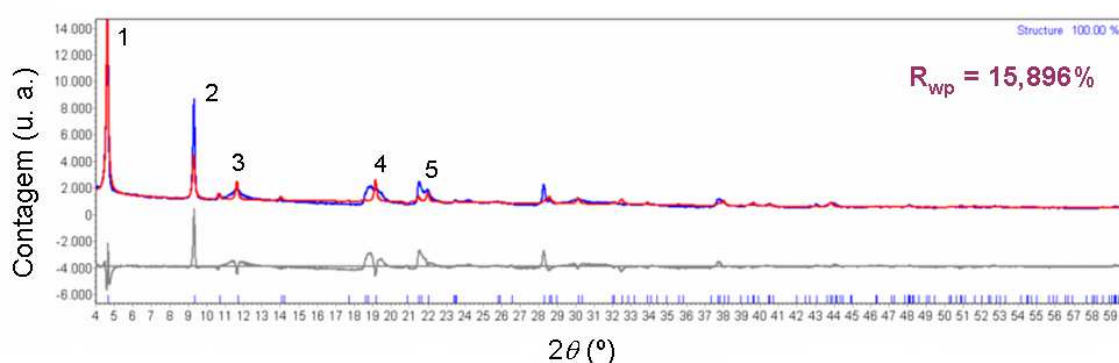


Figura 33. Difratograma de raios-X em pó para o complexo **(4)** (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis).

Tabela 13. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(4)**.

Difração de raios-X em monocristal (298 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 9,5507(2) \text{ \AA}$	$a = 9,5299(12) \text{ \AA}$
$c = 18,954(6) \text{ \AA}$	$c = 18,893(7) \text{ \AA}$
$V = 1497,32(6) \text{ \AA}^3$	$V = 1492,97(39) \text{ \AA}^3$

Além de comprovar a identidade de fases existente entre os cristais e os pós, a técnica de difração de raios-X em pó comprova a distância entre dois planos de átomos ou camadas adjacentes. Esta distância é calculada fazendo-se uso da lei de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$. Com o auxílio do programa TOPAS³⁵ foi feita a indexação dos difratogramas (Tabelas 14 e 15), considerando-se para tanto, apenas os picos com intensidades significativas para a discussão. Basicamente, são dois os objetivos

dos experimentos de difração de raios-X em pó: auxiliar na caracterização dos polímeros de coordenação cujas estruturas cristalinas não foi possível elucidar; e comparação com os dados obtidos a partir do monocristal empregando o refinamento de Rietveld.³⁶

Tabela 14. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ (°) e de d_{hkl} (Å) para o composto **(3)** e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.

Pico	$2\theta_{hkl}$ (°) calc.	d_{hkl} (Å) calc.	$2\theta_{hkl}$ (°) obs.	d_{hkl} (Å) obs.	h k l
1	5,8011	15,2225	5,8680	15,0482	0 0 1
2	11,6171	7,6113	11,6300	7,5989	0 0 2
3	19,3892	4,5743	19,4140	4,5686	2 1 1
4	21,6127	4,1085	21,6000	4,1109	2 0 -1
5	23,6256	3,7628	23,6300	3,7620	0 -1 3
6	27,5248	3,2380	27,4840	3,2427	1 1 -4
7	29,4123	3,0343	29,4090	3,0346	2 3 0

Tabela 15. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ (°) e de d_{hkl} (Å) para o composto **(4)** e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.

Pico	$2\theta_{hkl}$ (°) calc.	d_{hkl} (Å) calc.	$2\theta_{hkl}$ (°) obs.	d_{hkl} (Å) obs.	h k l
1	4,658	18,9545	4,6544	18,9700	0 0 1
2	9,324	9,4773	9,3272	9,4741	0 0 2
3	11,664	7,5808	11,6221	7,6080	-1 1 -1
4	19,151	4,6307	19,1704	4,6260	1 -2 1
5	21,981	4,0405	21,9722	4,0421	-2 0 1

4.3.4. Estruturas cristalinas

Os cristais em forma de placas incolores do composto **(3)** cristalizam no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P-1$.⁴⁸ Trata-se de placas finas e curvadas que caracterizam estes cristais como de baixa qualidade, dificultando a obtenção dos dados para a elucidação estrutural e apresentando um difratograma com picos difusos e com posições determinadas de maneira pouco precisa. Cristais do composto **(4)** são muito semelhantes aos anteriores e apresentam o mesmo tipo de dificuldade quanto à análise da estrutura por difração de raios-X. Neste caso a cristalização ocorre no sistema cristalino trigonal, grupo espacial $P-3$.⁴⁸ Do ponto de vista estrutural, esse polímero de coordenação apresenta grande similaridade com o polímero **(3)**. Cristalograficamente, entretanto, a presença do átomo de bromo na

coordenação octaédrica ao redor do centro metálico Mn1, formando uma estrutura aniônica do tipo $[\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_6]^{2-}$. O tamanho dos elipsóides dos átomos de carbono e bromo no composto **(4)** é anormal, mas não se deve à desordem, que ocorreu na estrutura de **(3)**. Pode ser atribuído à baixa qualidade do cristal analisado, existindo a possibilidade de geminação. No total, três cristais foram analisados (cada coleta de dados exigiu cerca de 30 horas) e todos apresentaram o mesmo tipo de problema cristalográfico, optando-se então pela estrutura que apresentou os menores índices finais de discordância.

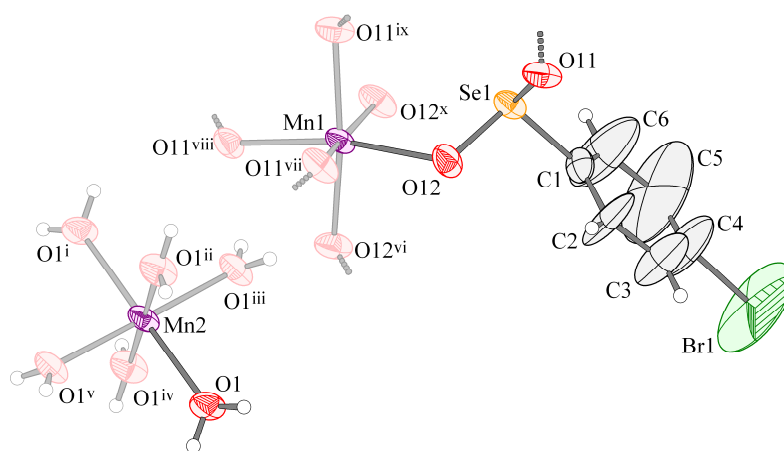


Figura 35. Conteúdo da unidade assimétrica do complexo **(4)**. As partes com cores mais claras são geradas por simetria. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: $i-x, -y, -z$, $ii-y, -x+y, -z$, $iii-x+y, -x, z$, $iv-y, x-y, z$, $v-x-y, x, -z$, $vi-1-y, x-y, z$, $vii-y, 1-x+y, -z$, $viii-x-y, -1+x, -z$, $ix-2-x, 1-y, -z$, $x1-x+y, 1-x, z$.

No polímero de coordenação **(3)** os centros metálicos de Mn^{II} apresentam-se em um ambiente de coordenação octaédrico. Conforme a Tabela 16, a unidade octaédrica contendo o átomo Mn1 apresenta uma distorção geométrica maior do que a unidade octaédrica que contém o átomo Mn2, sendo esta última quase regular, com ângulos O–Mn2–O bastante próximos de 90° e de 180° .

O comprimento das ligações Mn1–O em **(3)** situa-se na faixa que varia de $2,160(10)$ – $2,215(10)$ Å. Já para os comprimentos das ligações Mn2–O a variação dos valores foi menor, situando-se dentro da faixa de $2,157(10)$ – $2,171(10)$ Å. Estas duas faixas de valores observadas para o comprimento das ligações Mn–O são próximas do valor médio de $2,13(11)$ Å verificado no C.S.D.¹⁵ (760 compostos contendo Mn^{II} em um ambiente de coordenação octaédrico, totalizando 4554

observações no total) e do valor da soma dos raios covalentes para Mn e O (2,12 Å).²⁷

As ligações Se–O no composto **(3)** apresentam um comprimento que varia dentro da faixa de 1,676(9)–1,695(11) Å, que é uma faixa de valores muito próxima daqueles observados para compostos similares (aproximadamente 1,680 Å).¹² As diferenças nos comprimentos das ligações Se–O situam-se dentro da faixa do erro experimental esperado e são indicativas da deslocalização da carga negativa no ligante.

Tabela 16. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o polímero de coordenação **(3)**.

Mn(1)-O(31) ^{iv}	2,160(10)	O(31) ^{iv} -Mn(1)-O(21) ⁱⁱ	168,8(4)
Mn(1)-O(21) ⁱⁱ	2,169(10)	O(11) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-O(22)	166,3(4)
Mn(1)-O(11) ⁱⁱⁱ	2,176(10)	O(12)-Mn(1)-O(32)	165,8(3)
Mn(1)-O(12)	2,185(10)	O(12)-Mn(1)-O(22)	88,6(4)
Mn(1)-O(22)	2,188(10)	O(22)-Mn(1)-O(32)	84,1(4)
Mn(1)-O(32)	2,215(10)	O(11) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-O(32)	89,4(4)
Mn(2)-O(23A)	2,157(10)	O(21) ⁱⁱ -Mn(1)-O(32)	88,5(4)
Mn(2)-O(23A) ⁱ	2,157(10)	O(31) ^{iv} -Mn(1)-O(32)	99,1(4)
Mn(2)-O(22A) ⁱ	2,171(10)	O(31) ^{iv} -Mn(1)-O(12)	93,1(4)
Mn(2)-O(22A)	2,171(10)	O(21) ⁱⁱ -Mn(1)-O(12)	80,6(4)
Mn(2)-O(21A)	2,170(11)	O(11) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-O(12)	100,2(4)
Mn(2)-O(21A) ⁱ	2,170(11)	O(31) ^{iv} -Mn(1)-O(22)	90,0(4)
		O(21) ⁱⁱ -Mn(1)-O(22)	99,0(4)
Se(1)-O(12)	1,678(10)	O(31) ^{iv} -Mn(1)-O(11) ⁱⁱⁱ	79,1(4)
Se(1)-O(11)	1,686(11)	O(21) ⁱⁱ -Mn(1)-O(11) ⁱⁱⁱ	92,8(4)
Se(2)-O(21)	1,682(10)		
Se(2)-O(22)	1,687(9)	O(23A)-Mn(2)-O(23A) ⁱ	180,0(6)
Se(3)-O(32)	1,676(9)	O(22A) ⁱ -Mn(2)-O(22A)	180,0(6)
Se(3)-O(31)	1,695(11)	O(21A)-Mn(2)-O(21A) ⁱ	180,0(9)
		O(23A)-Mn(2)-O(22A) ⁱ	90,9(4)
		O(23A) ⁱ -Mn(2)-O(22A) ⁱ	89,1(4)
		O(23A)-Mn(2)-O(22A)	89,1(4)
		O(23A) ⁱ -Mn(2)-O(22A)	90,9(4)
		O(23A)-Mn(2)-O(21A)	88,6(4)
		O(23A) ⁱ -Mn(2)-O(21A)	91,4(4)
		O(22A) ⁱ -Mn(2)-O(21A)	92,6(4)
		O(22A)-Mn(2)-O(21A)	87,4(4)
		O(23A)-Mn(2)-O(21A) ⁱ	91,4(4)
		O(23A) ⁱ -Mn(2)-O(21A) ⁱ	88,6(4)
		O(22A) ⁱ -Mn(2)-O(21A) ⁱ	87,4(4)
		O(22A)-Mn(2)-O(21A) ⁱ	92,6(4)
		O(12)-Se(1)-O(11)	105,4(5)
		O(21)-Se(2)-O(22)	105,2(5)
		O(32)-Se(3)-O(31)	105,1(5)

Simetria: ⁱ1-x, 1-y, -z; ⁱⁱ2-x, 1-y, -z; ⁱⁱⁱ2-x, 2-y, -z e ^{iv}1-x, 2-y, -z.

Em ambos os compostos **(3)** e **(4)**, observa-se que em média, os valores dos comprimentos das ligações Mn–O são um pouco maiores do que soma dos raios covalentes para ligações Mn–O (2,12 Å). Dependendo do caso, valores que excedem a soma dos raios covalentes podem ser indicativos de uma interação e não de uma ligação entre os átomos envolvidos. Para os polímeros **(3)** e **(4)**, as direções e os ângulos dos comprimentos envolvidos são compatíveis com ligações. Segundo os dados cristalográficos, as diferenças nos comprimentos Mn–O possuem relação com os diferentes sistemas de ligações de hidrogênio formados que apresentam intensidades diferentes em cada uma das estruturas determinadas. Devido à simetria trigonal, existe apenas um comprimento Mn–O na estrutura de **(4)**, sendo os demais valores equivalentes (Tabela 17).

Tabela 17. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o polímero de coordenação **(4)**.

Mn(2)-O(1) ⁱ	2,163(5)	O(1) ⁱ -Mn(2)-O(1)	180,0(4)
Mn(2)-O(1)	2,163(5)	O(1) ⁱ -Mn(2)-O(1) ⁱⁱ	92,0(2)
Mn(2)-O(1) ⁱⁱ	2,163(5)	O(1)-Mn(2)-O(1) ⁱⁱ	88,0(2)
Mn(2)-O(1) ⁱⁱⁱ	2,163(5)	O(1) ⁱ -Mn(2)-O(1) ⁱⁱⁱ	92,0(2)
Mn(2)-O(1) ^{iv}	2,163(5)	O(1)-Mn(2)-O(1) ⁱⁱⁱ	88,0(2)
Mn(2)-O(1) ^v	2,163(5)	O(1) ⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ⁱⁱⁱ	88,0(2)
Mn(1)-O(11) ^{vi}	2,189(5)	O(1) ⁱ -Mn(2)-O(1) ^{iv}	88,0(2)
Mn(1)-O(11) ^{vii}	2,189(5)	O(1)-Mn(2)-O(1) ^{iv}	92,0(2)
Mn(1)-O(11) ^{viii}	2,189(5)	O(1) ⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ^{iv}	92,0(2)
Mn(1)-O(12) ^{ix}	2,194(5)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ^{iv}	180,0(5)
Mn(1)-O(12)	2,194(5)	O(1) ⁱ -Mn(2)-O(1) ^v	88,0(2)
Mn(1)-O(12) ^x	2,194(5)	O(1)-Mn(2)-O(1) ^v	92,0(2)
O(11)-Mn(1) ^{vi}	2,189(5)	O(1) ⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ^v	180,0(4)
		O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ^v	92,0(2)
Se(1)-O(12)	1,679(5)	O(1) ^{iv} -Mn(2)-O(1) ^v	88,0(2)
Se(1)-O(11)	1,681(5)	O(11) ^{vi} -Mn(1)-O(11) ^{vii}	90,7(2)
		O(11) ^{vi} -Mn(1)-O(11) ^{viii}	90,7(2)
		O(11) ^{vii} -Mn(1)-O(11) ^{viii}	90,7(2)
		O(11) ^{vi} -Mn(1)-O(12) ^{ix}	81,3(2)
		O(11) ^{vii} -Mn(1)-O(12) ^{ix}	99,0(2)
		O(11) ^{viii} -Mn(1)-O(12) ^{ix}	167,40(18)
		O(11) ^{vi} -Mn(1)-O(12)	99,0(2)
		O(11) ^{vii} -Mn(1)-O(12)	167,40(17)
		O(11) ^{viii} -Mn(1)-O(12)	81,3(2)
		O(12) ^{ix} -Mn(1)-O(12)	90,4(2)
		O(11) ^{vi} -Mn(1)-O(12) ^x	167,40(17)
		O(11) ^{vii} -Mn(1)-O(12) ^x	81,3(2)
		O(11) ^{viii} -Mn(1)-O(12) ^x	99,0(2)
		O(12) ^{ix} -Mn(1)-O(12) ^x	90,4(2)
		O(12)-Mn(1)-O(12) ^x	90,4(2)
		O(12)-Se(1)-O(11)	105,2(3)
Simetria: ⁱ -x, -y, -z, ⁱⁱ -x+y, -x, z, ⁱⁱⁱ -y, x-y, z, ^{iv} y, -x+y, -z, ^v x-y, x, -z, ^{vi} 2-x, 1-y, -z, ^{vii} x-y, -1+x, -z, ^{viii} y, 1-x+y, -z, ^{ix} 1-x+y, 1-x, z, ^x 1-y, x-y, z.			

Os grupamentos fenila dos ligantes fenilseleninato no composto **(3)** apresentam desordem posicional, conforme é mostrado na projeção da Figura 36. A desordem foi resolvida satisfatoriamente conforme descrito com detalhes na parte experimental. Nesse caso, mesmo com a utilização de baixa temperatura (100 K) não se verificou uma redução no efeito da desordem. Este fato é indicativo de que a desordem dos grupamentos fenila tem uma forte relação com o empacotamento das moléculas no estado sólido. O composto **(4)**, embora estruturalmente análogo ao composto **(3)**, não apresenta nenhum tipo de desordem cristalográfica.

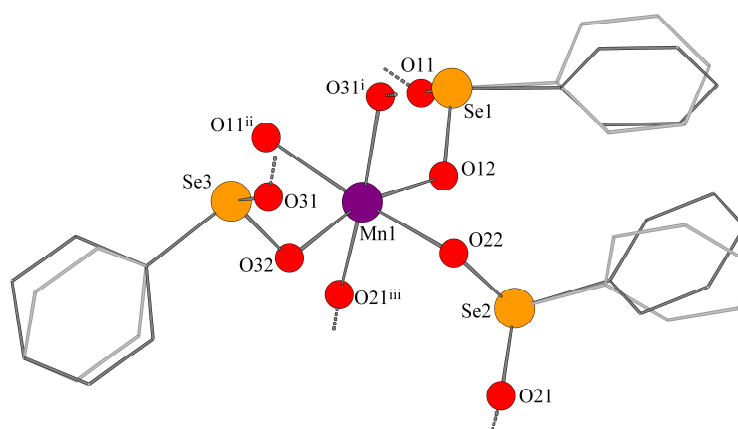


Figura 36. Projeção de parte da estrutura de **(3)** evidenciando a desordem nas posições dos grupamentos fenila. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza. Simetria: ⁱ1-x, 2-y, -z, ⁱⁱ2-x, 2-y, -z, ⁱⁱⁱ2-x, 1-y, -z.

O polímero de coordenação **(3)** possui uma estrutura bidimensional que se expande no plano cristalográfico *ab*. Em ambas as direções [100] e [010] o ligante fenilseleninato atua como pontes duplas entre os centros metálicos de Mn^{II} formando uma estrutura aniônica do tipo $[\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{SePh})_6]_n^{2-}$. Nesse esqueleto aniônico polimérico existem cavidades que são preenchidas por cátions $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (Figura 37). Os cátions $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ encontram-se ligados ao esqueleto aniônico através de interações do tipo ligações de hidrogênio (Tabela 18) que ocorrem entre as moléculas de água coordenadas ao átomo de Mn^{II} e os átomos de oxigênio do ligante fenilseleninato (Figura 38 à esquerda), sendo o diâmetro interno aproximado das cavidades igual a 8,1864(20) Å (Figura 38 à direita). As ligações de hidrogênio existentes na estrutura de **(3)** podem ser classificadas em moderadas (com $d(\text{H}\cdots\text{A}) \sim 1,5\text{--}2,2$ Å) e fracas (com $d(\text{H}\cdots\text{A}) \sim 2,2\text{--}3,2$ Å).²³

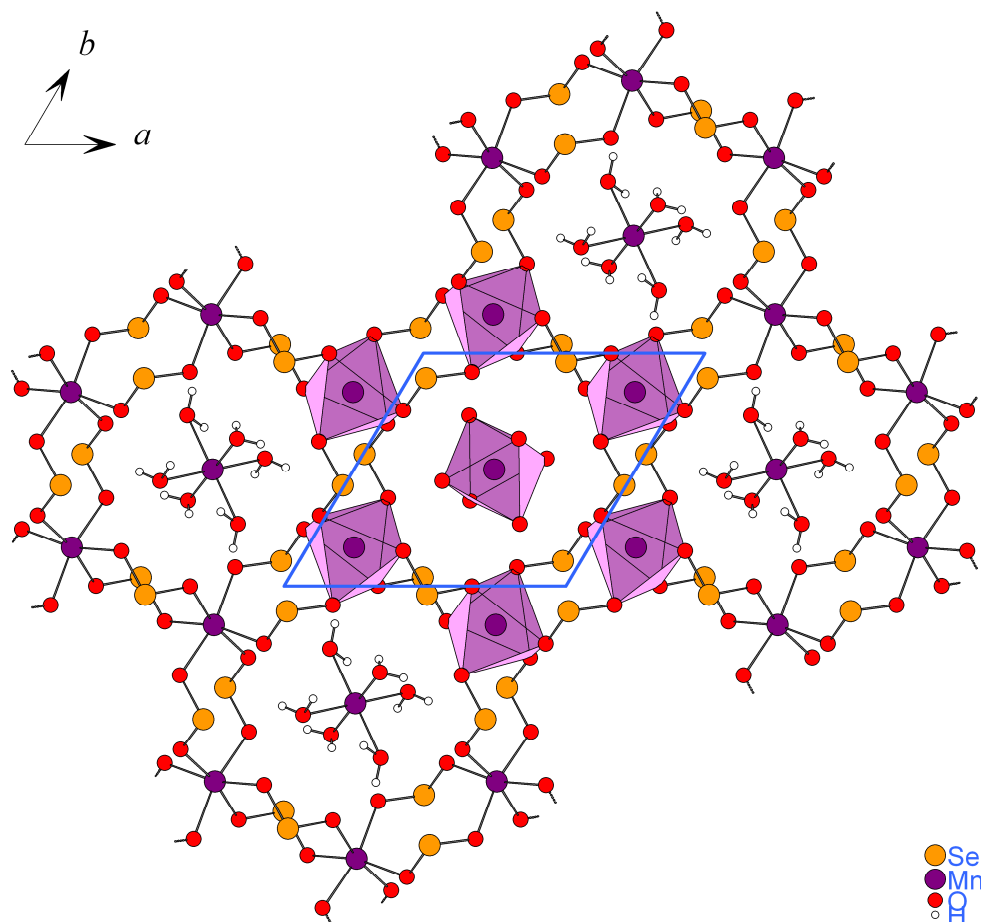


Figura 37. Projeção da estrutura polimérica do complexo bidimensional **(3)** no plano cristalográfico ab . Os grupamentos fenila perpendiculares ao plano ab e as interações do tipo ligações de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.

Tabela 18. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto **(3)**.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
O(22A)-H(221) \cdots O(22)	0,82(5)	2,02(14)	2,759(14)	150(21)
O(22A)-H(222) \cdots O(31)	0,831(16)	2,66(14)	3,338(15)	140(18)
O(21A)-H(211) \cdots O(12) ⁱ	0,97(18)	2,2(2)	2,998(15)	136(16)
O(21A)-H(212) \cdots O(21) ⁱⁱ	0,831(16)	2,42(15)	2,822(13)	111(12)
O(23A)-H(231) \cdots O(11) ⁱⁱⁱ	0,823(14)	2,29(9)	3,023(14)	149(15)
O(23A)-H(232) \cdots O(31) ⁱⁱ	0,823(14)	2,61(16)	3,037(13)	114(13)

Simetria: ⁱ $-1+x, y, z$, ⁱⁱ $1-x, 1-y, -z$, ⁱⁱⁱ $2-x, 1-y, -z$.

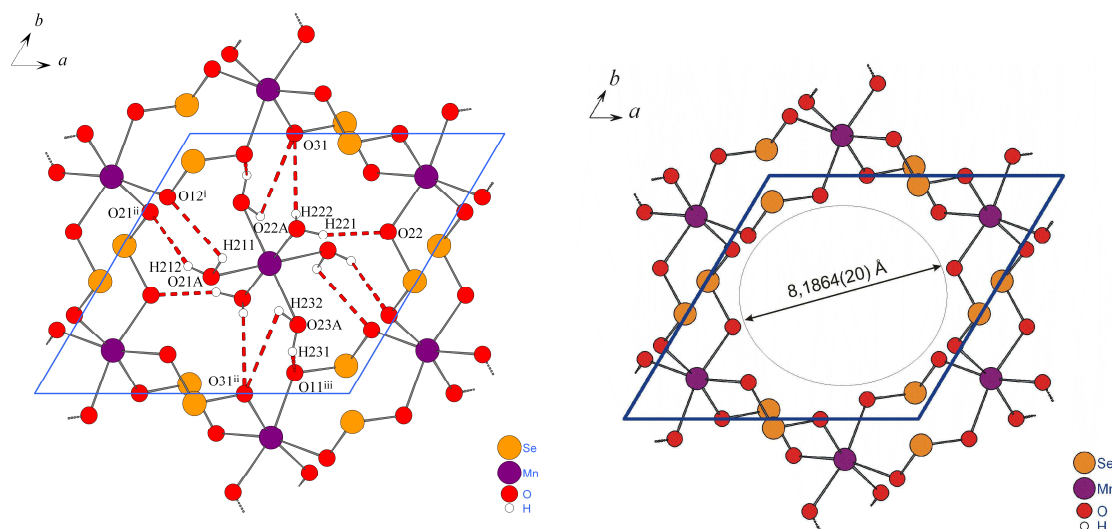


Figura 38. Projeções das cavidades presentes no composto **(3)**: à esquerda evidenciando o cátion $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ realizando interações do tipo ligações de hidrogênio; à direita exibindo apenas a cavidade sem preenchimento. Em ambas as projeções os grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

Embora o complexo **(4)** evidencie mais alta simetria quando comparado com o complexo **(3)**, ambas as estruturas são análogas, conforme mostrado na projeção da Figura 39. No entanto, são importantes as seguintes distinções entre as duas estruturas cristalinas: devido à simetria trigonal de **(4)**, verifica-se a formação de um arranjo em que cada centro metálico de Mn^{II} se encontra situado sobre um eixo de rotação ternário; o sistema supramolecular de ligações de hidrogênio formado em **(4)** se apresenta bastante semelhante àquele observado na estrutura de **(3)**, não se verificando porém a presença de ligações de hidrogênio bifurcadas (Tabela 19); as cavidades presentes em **(4)** apresentam um diâmetro interno de aproximadamente $7,7021 \text{ \AA}$, um valor menor do que aquele observado para as cavidades presentes em **(3)**. As ligações de hidrogênio presentes em **(4)** podem ser classificadas como moderadas (com $d(\text{H}\cdots\text{A}) \sim 1,5\text{--}2,2 \text{ \AA}$).²³

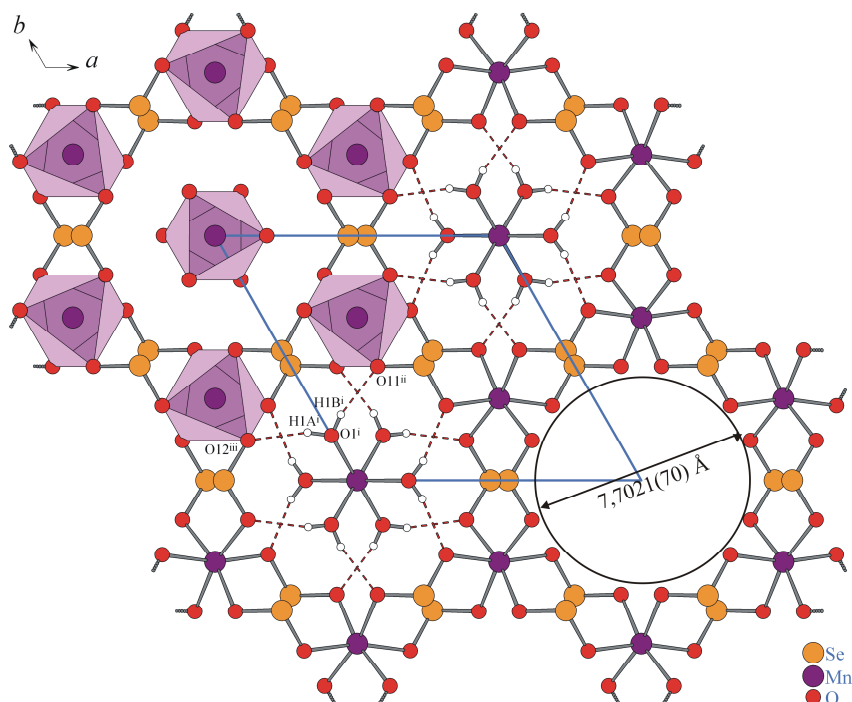


Figura 39. Projeção da estrutura polimérica do complexo bidimensional **(4)** no plano cristalográfico ab . Os grupamentos fenila perpendiculares ao plano ab foram omitidos por motivo de clareza. Simetria: i $x, y, 1+z$; ii $1-y, x-y, 1+z$; iii $-x+y, 1-x, 1+z$.

Tabela 19. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto **(4)**.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
O(1)-H(1A) \cdots O(12) ⁱ	0,820	2,030	2,817	160,74
O(1)-H(1B) \cdots O(11) ⁱⁱ	0,820	2,072	2,812	149,93

Simetria: ⁱ $-x+y, -x+1, z$; ⁱⁱ $-y+1, x-y, z$.

A análise do empacotamento na estrutura cristalina do composto **(3)** revela que os canais preenchidos por cátions $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ na direção $[001]$ são coincidentes com dois centros de face da cela unitária (Figura 40, projeção da esquerda). A distância interplanar observada entre duas camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico ab (Figura 40, projeção da direita) é de $15,5093(17)$ Å, um valor muito próximo àquele verificado para o comprimento do eixo cristalográfico c , $15,772(3)$ Å. Este valor foi comprovado através da análise por difração de raios-X em pó, da qual se obteve um pico no difratograma com um valor de $2\theta = 5,8525^{\circ}$ ($d = 15,0886$ Å). O espaço existente entre as lâminas inorgânicas adjacentes é preenchido pelos grupamentos fenila provenientes do ligante fenilseleninato.

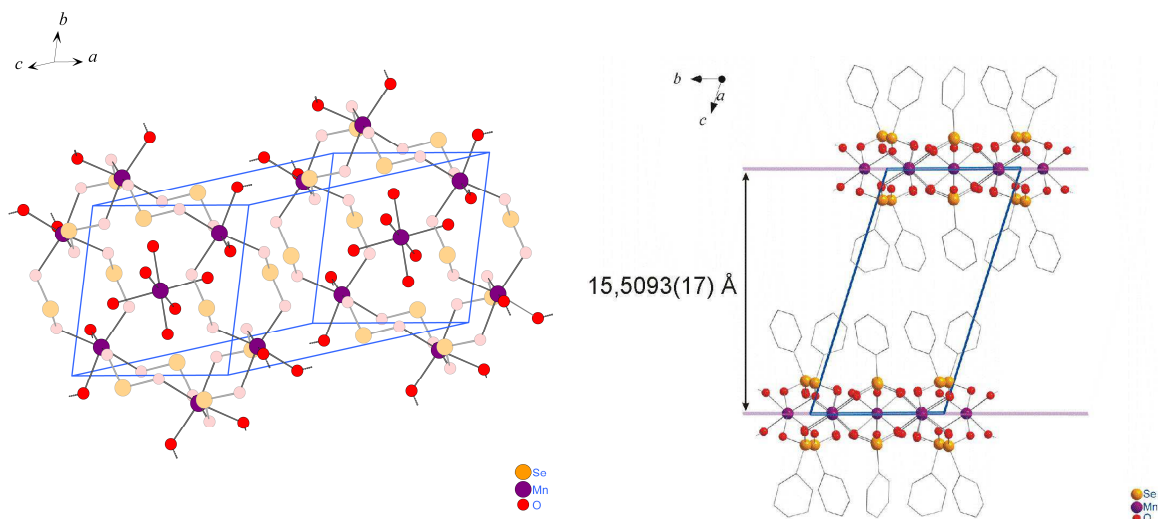


Figura 40. Projeções de empacotamento do composto **(3)** na cela unitária triclinica (à esquerda) e dos grupamentos fenila situados entre duas camadas inorgânicas adjacentes (à direita). Na figura situada à esquerda os grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

A estrutura do complexo **(4)** apresenta um empacotamento das moléculas distinto do arranjo observado no caso do complexo **(3)** (Figura 41, projeção da esquerda), onde os cátions $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ encontram-se localizados nos vértices da cela unitária, sendo esses coincidentes com os canais existentes na direção $[001]$. As camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico ab são separadas por uma distância interplanar de $18,9545(6) \text{ \AA}$ (Figura 41, projeção da direita), que foi confirmada pela técnica de difração de raios-X em pó através de um pico com elevada intensidade situado em $2\theta = 4,6544^\circ$ ($d = 18,9700 \text{ \AA}$). Essa distância é significativamente maior do que aquela verificada na estrutura do complexo **(3)** devido a presença dos átomos de bromo que são bastante volumosos e ocupam um razoável espaço interlamelar extra.

Interações de halogênio no composto **(4)** são responsáveis pelo crescimento da estrutura em uma terceira dimensão, na direção cristalográfica $[001]$. Essas interações entre os átomos de bromo envolvem uma distância $\text{Br}\cdots\text{Br}$ de $3,80 \text{ \AA}$, um valor que se situa abaixo da soma dos raios de van der Waals desses átomos ($3,90 \text{ \AA}$).⁴¹

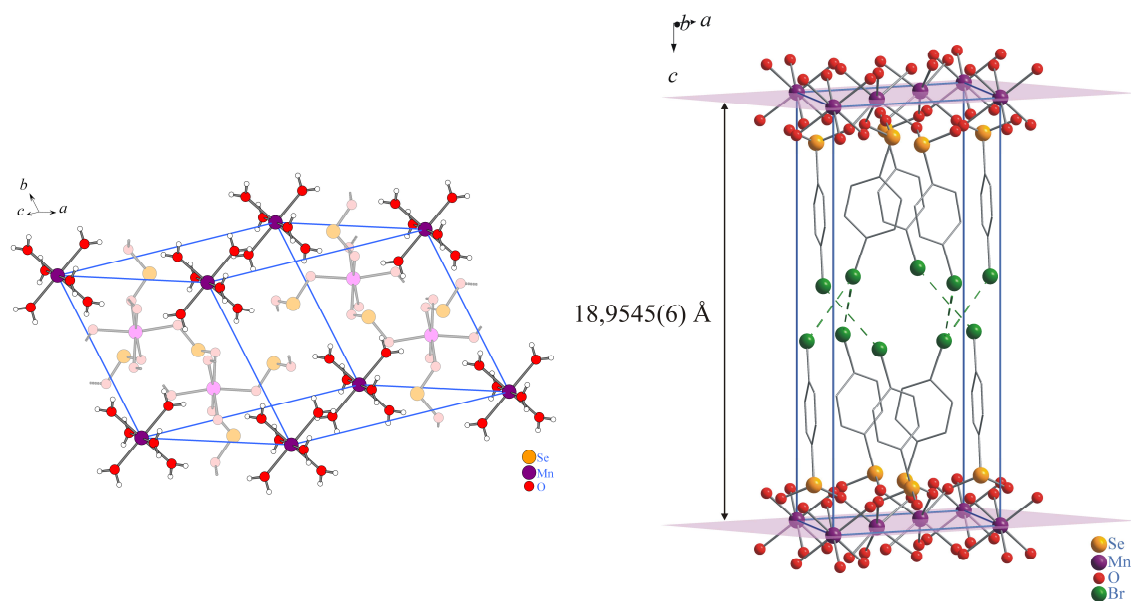


Figura 41. Projeções de empacotamento do composto **(4)** na cela unitária trigonal (à esquerda) e dos grupamentos fenila situados entre duas camadas inorgânicas adjacentes (à direita). Na figura situada à esquerda os grupamentos fenila foram omitidos por motivo de clareza.

Compostos estruturalmente semelhantes à **(3)** e **(4)** não são comuns na literatura. Um exemplo recentemente publicado se refere à estrutura cristalina do composto $[\text{Na}_3\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_6\text{-O})(\text{thme})_4(\text{PhCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{OH}$ mostrada na Figura 42, onde

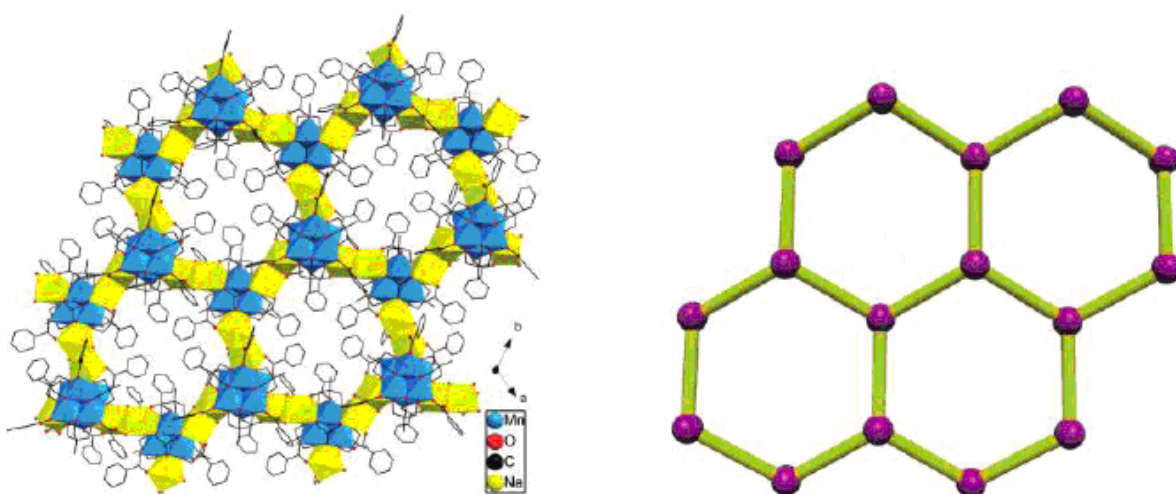


Figura 42. Estrutura do composto $[\text{Na}_3\text{Mn}^{\text{III}}_6(\mu_6\text{-O})(\text{thme})_4(\text{PhCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{OH}$; empacotamento dos grupamentos fenila (à esquerda) e topologia (6, 3) (à direita).⁴⁹

thme representa o ligante 1,1,1-tris(hidróximetil)-metano.⁴⁹ Esse composto apresenta um sistema cristalino romboédrico, grupo espacial $R\bar{3}$ e evidencia uma topologia de rede (6, 3), formando estruturas hexagonais que lembram muito a arquitetura dos favos de mel construídos pelas abelhas. No caso dos compostos **(3)** e **(4)**, esses “favos” se encontram preenchidos pelos cátions complexos $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

Comparativamente, o polímero de coordenação de seleninato de cádmio(II) sintetizado anteriormente, apresenta os centros metálicos conectados por um sistema de pontes duplas do ligante fenilseleninato bastante similar àquele verificado nas estruturas dos compostos **(3)** e **(4)** (Figura 43, à esquerda). Entretanto, um dos sítios de coordenação no metal Cd(II) é ocupado por uma molécula de amônia e o sistema cristalino é monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$. O empacotamento deste composto no estado sólido e a distância interplanar (Figura 43, à direita) são muito semelhantes àqueles verificados na estrutura cristalina do composto **(3)**.²⁰

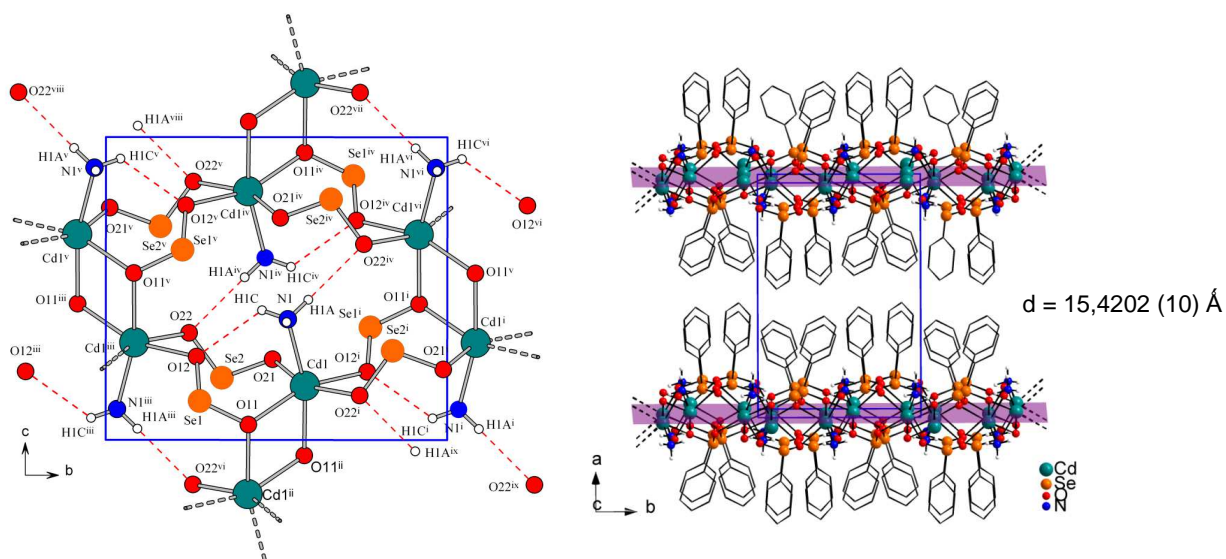


Figura 43. Projeções do *catena*-poli-[[*amin-κN*]cádmio(II)]-bis(*μ*-fenilseleninato-*κ*²O,*O*); ligações de hidrogênio (à esquerda) e distância interplanar (à direita). Simetria: ⁱ2-*x*, 1/2+*y*, 1/2-*z*, ⁱⁱ2-*x*, 1-*y*, -*z*, ⁱⁱⁱ2-*x*, -1/2+*y*, 1/2-*z*, ^{iv}2-*x*, 1-*y*, 1-*z*, ^v*x*, 1/2-*y*, 1/2+*z*, ^{vi}*x*, 3/2-*y*, 1/2+*z*, ^{vii}2-*x*, -1/2+*y*, 3/2-*z*, ^{viii}2-*x*, 1/2+*y*, 3/2-*z*, ^{ix}*x*, 3/2-*y*, -1/2+*z*, ^x*x*, 1/2-*y*, -1/2+*z*.²⁰

4.4. Discussão dos compostos *phyllo*-poli-[Co- μ -(O₂SePh)₂(OH₂)₂] (5), *phyllo*-poli-[Ni- μ -(O₂SePh)₂(OH₂)₂] (6), [Co(OH₂)₆](O₃SePh)₂ (7) e [Ni(OH₂)₆](O₃SePh)₂ (8)

Os compostos *phyllo*-poli-[Co- μ -(O₂SePh)₂(OH₂)₂] (5), *phyllo*-poli-[Ni- μ -(O₂SePh)₂(OH₂)₂] (6), [Co(OH₂)₆](O₃SePh)₂ (7) e [Ni(OH₂)₆](O₃SePh)₂ (8) serão discutidos em conjunto pelo motivo de apresentarem determinadas características comuns. Os compostos (5) e (6) foram caracterizados sob a forma de pós, uma vez que não foi possível a obtenção de monocristais para proceder a elucidação das respectivas estruturas. Os compostos (7) e (8) foram obtidos em suas formas cristalinas a partir dos filtrados das reações de obtenção de (5) e (6) respectivamente.

A formação dos compostos (7) e (8) ocorre através da oxidação do ligante fenilseleninato para fenilselenonato, que foi preliminarmente confirmada através de espectroscopia de infravermelho. Os dados espectroscópicos sugerem que a evaporação lenta destas soluções na presença de oxigênio em conjunto com a utilização de metais catalíticos como Co^{II} e Ni^{II} conduza a reações de oxidação, conforme é mostrado de uma maneira genérica na Figura 44. Apesar da escassa literatura envolvendo selenonatos, oxidações como essa encontram-se descritas para os ligantes similares sulfinatos.⁵⁰ Ácidos selenínicos são comumente oxidados utilizando peróxido de hidrogênio concentrado ou solução aquosa de permanganato de potássio.⁷

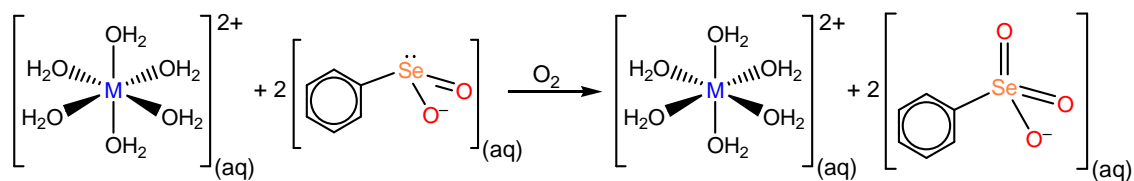


Figura 44. Proposta de processo de oxidação do ligante fenilseleninato para fenilselenonato na presença de ar durante a formação dos cristais dos compostos (7) e (8).

4.4.1. Estudo espectroscópico

A discussão do espectro de infravermelho realizada para o complexo **(3)** e as respectivas atribuições das bandas de absorção podem ser consideradas para o caso dos complexos **(5)** e **(6)** (Figura 45). A análise dos espectros desses compostos

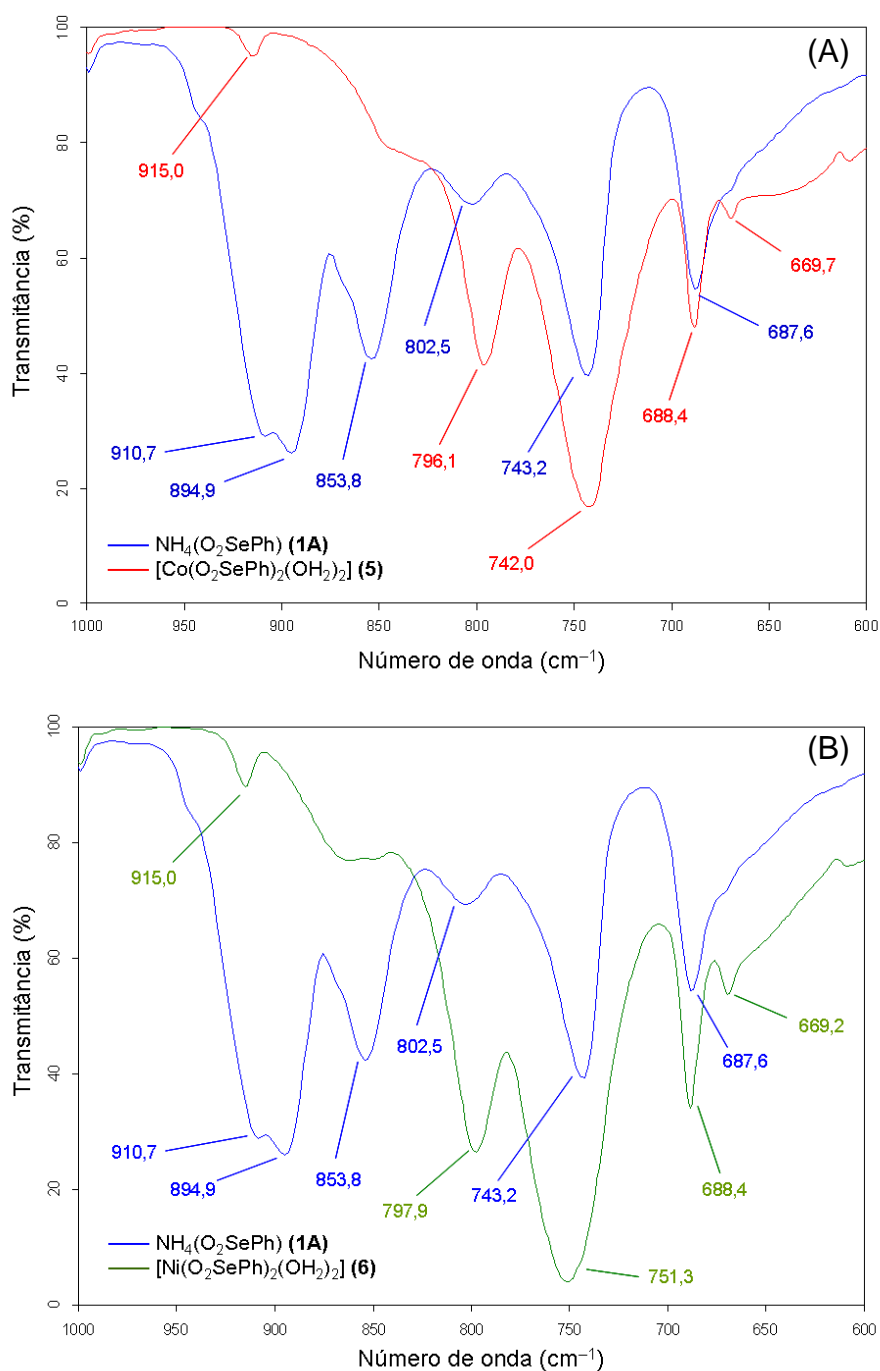


Figura 45. Espectros de infravermelho dos complexos **(5)** (A) e **(6)** (B) comparados com o composto **(1A)** na região de 1000-600 cm^{-1} .

mostra um padrão de bandas muito similar, sendo que a análise por difração de raios-X em pó foi necessária para complementar o estudo de infravermelho. Os estiramentos simétrico e assimétrico são encontrados em números de onda semelhantes: $\nu_s\text{O-Se-O}$: $742,0\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{as}\text{O-Se-O}$: $796,1\text{ cm}^{-1}$ para **(5)**; $\nu_s\text{O-Se-O}$: $751,3\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{as}\text{O-Se-O}$: $797,9\text{ cm}^{-1}$ para **(6)**.⁴⁰

A comparação entre os espectros dos compostos **(1A)** e fenilselenonato de potássio **(1B)** (Figura 46) revela similaridade entre os padrões de bandas registrados. A oxidação do grupamento seleninato promoveu o desaparecimento da banda de estiramento assimétrico Se–O ($802,5\text{ cm}^{-1}$) observada no sal **(1A)**, sendo que as demais bandas permanecem quase que inalteradas. Os sal de potássio **(1B)** é obtido diretamente da reação⁷ e devido à semelhança com o sal de amônio **(1A)**, seu espectro de infravermelho pode ser utilizado para comparação com os selenonatos **(7)** e **(8)**. De acordo com a análise dos monocristais, os compostos **(7)** e **(8)** são isoestruturais, apresentando os mesmos parâmetros de cela e os respectivos espectros de infravermelho são praticamente idênticos. Essa informação é suportada pela análise de difração de raios-X em pó. Sobreposições do espectro do sal **(1B)** com os espectros dos compostos **(7)** e **(8)** são mostradas na Figura 47, respectivamente. A presença de água coordenada é evidenciada nos espectros através da banda de absorção referente ao estiramento O–H situada a $3362,3\text{ cm}^{-1}$.

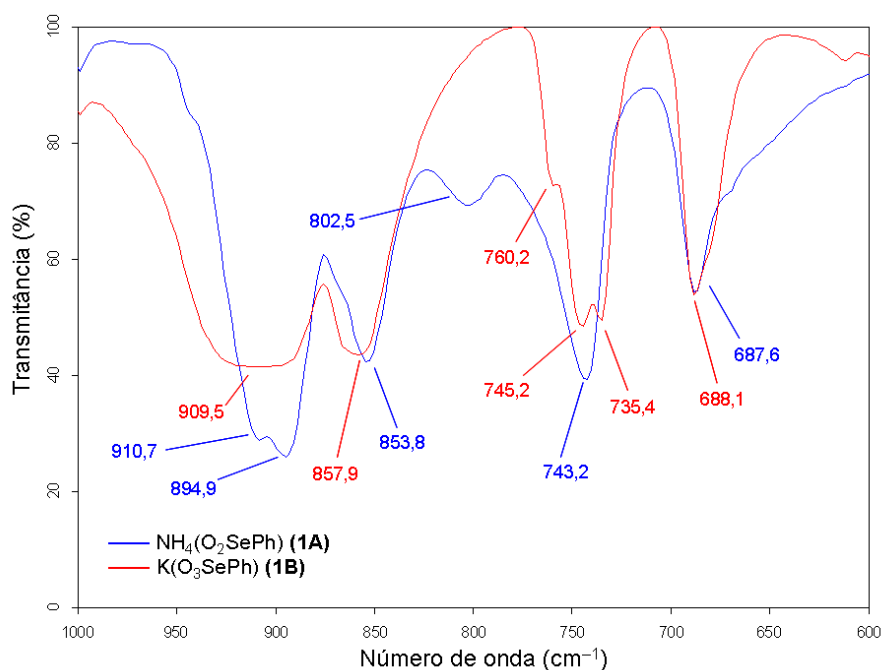


Figura 46. Espectros de infravermelho de **(1A)** e **(1B)** na região de $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

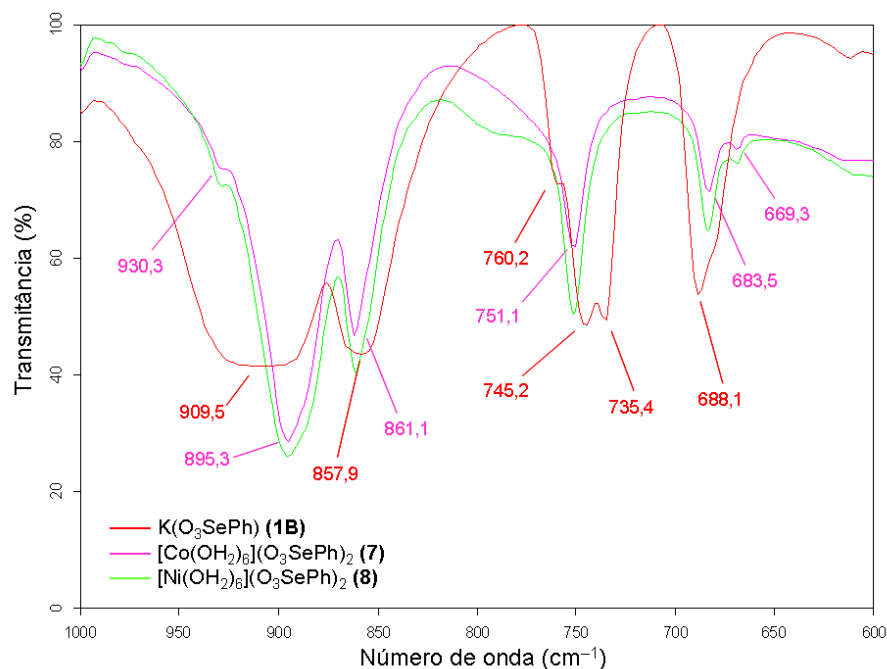


Figura 47. Espectros de infravermelho dos compostos **(1B)**, **(7)** e **(8)**. As bandas identificadas na cor rosa também são válidas para o composto **(8)**.

4.4.2. Análise termogravimétrica

A análise térmica realizada para os compostos **(5)**, **(6)**, **(7)** e **(8)** forneceu como resultado os termogramas mostrados nas Figuras 48–51, todos exibindo três perdas de massa. Para os seleninatos **(5)** e **(6)**, a elevada faixa de temperatura em que ocorre a saída das duas moléculas de água é indicativa da coordenação das mesmas aos centros metálicos de Co^{II} (99,87–166,30 °C) e Ni^{II} (111,89–201,07 °C), respectivamente. A decomposição e saída do ligante fenilseleninato ocorre nos estágios 2 e 3, que juntos correspondem a uma perda de massa total de 72,69% para **(5)** e 87,96% no caso de **(6)** (valores calculados iguais a 73,05% e a 92,35%, respectivamente). Com relação a essas duas perdas de massa, os resultados sugerem que o composto **(5)** é termicamente mais estável, uma vez que o processo de decomposição se inicia a temperatura de aproximadamente 270 °C, em comparação com cerca de 227 °C verificado para o composto **(6)**. O resultado obtido para **(6)** é o único no qual se observou ausência total de material residual após a decomposição térmica.

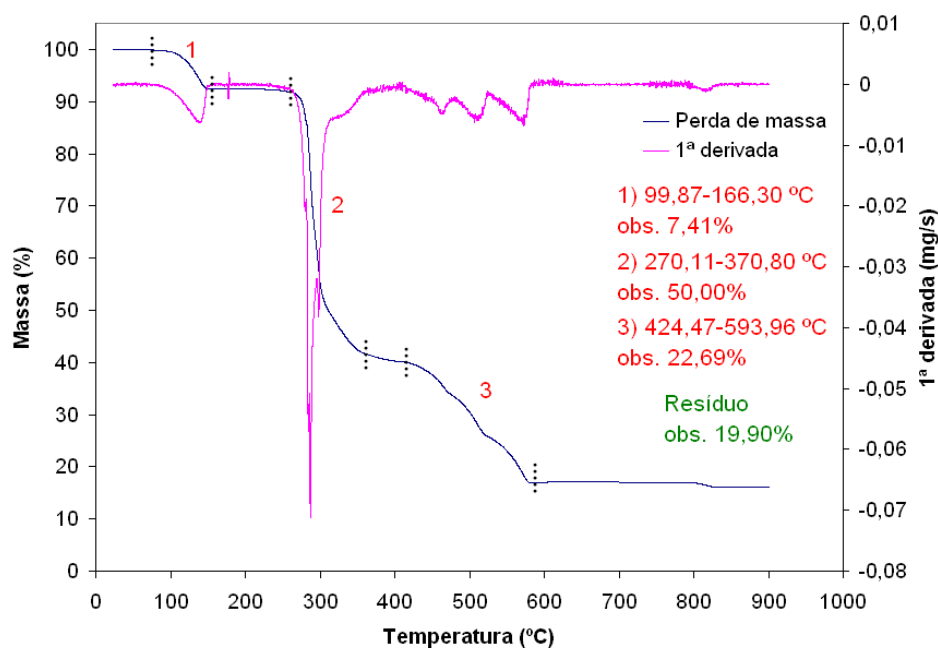


Figura 48. Termograma obtido para o composto **(5)**. Valor calculado para $2\text{H}_2\text{O}$: 7,68%.

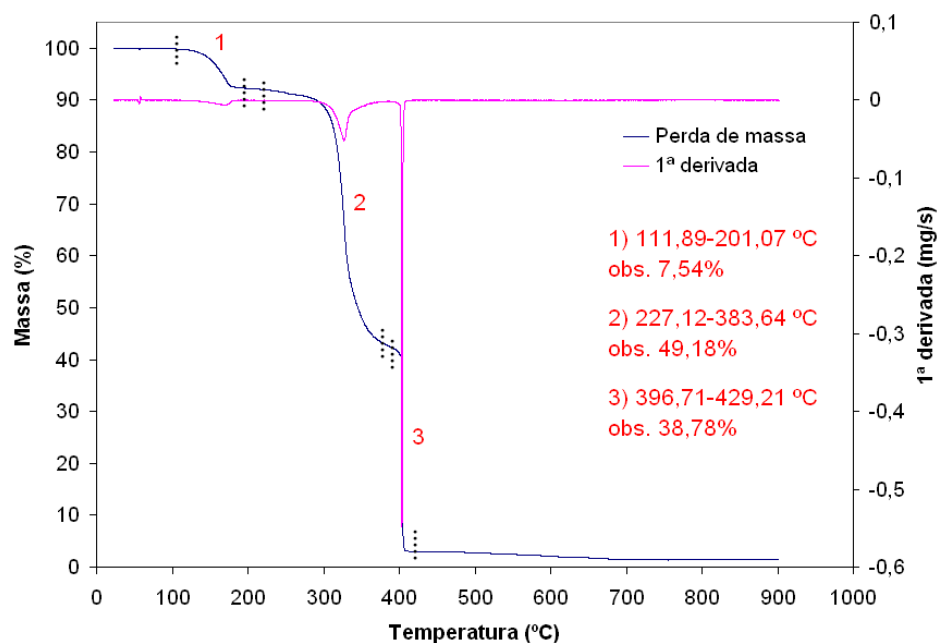


Figura 49. Termograma obtido para o composto **(6)**. Valor calculado para $2\text{H}_2\text{O}$: 7,68%.

Para os selenonatos **(7)** e **(8)**, os termogramas revelam a saída das moléculas de água coordenadas dos cátions $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ nas faixas de temperatura 74,64–174,27 °C e 78,08–187,61 °C, respectivamente. A perda do ânion fenilselenonato é evidenciada pelas perdas de massa 2 e 3, que juntas

representam 64,80% para **(7)** e 63,23% no caso de **(8)** (valores calculados iguais a 67,26% e 68,20%, respectivamente).

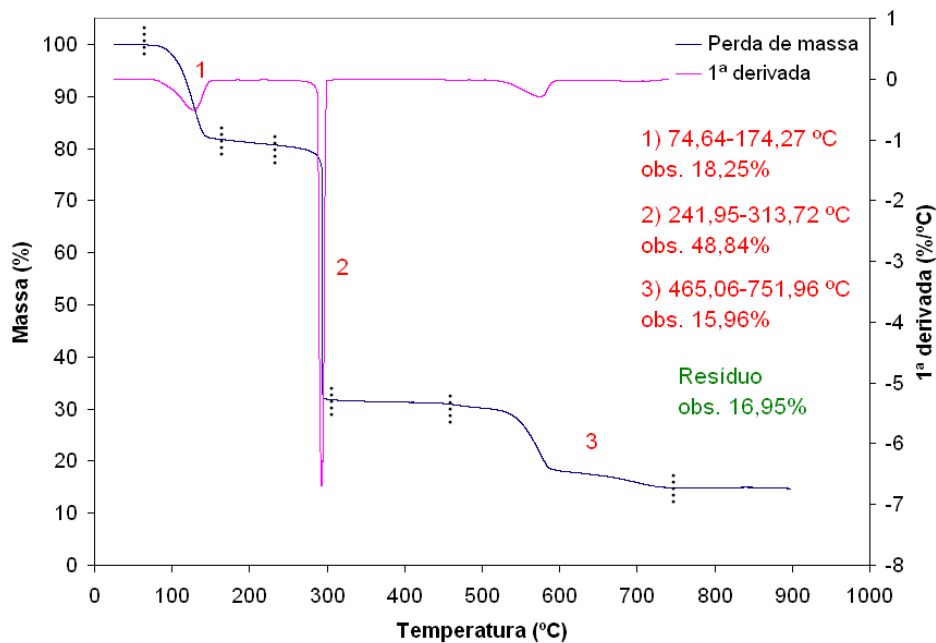


Figura 50. Termograma obtido para o composto **(7)**. Valor calculado para $6\text{H}_2\text{O}$: 18,79%.

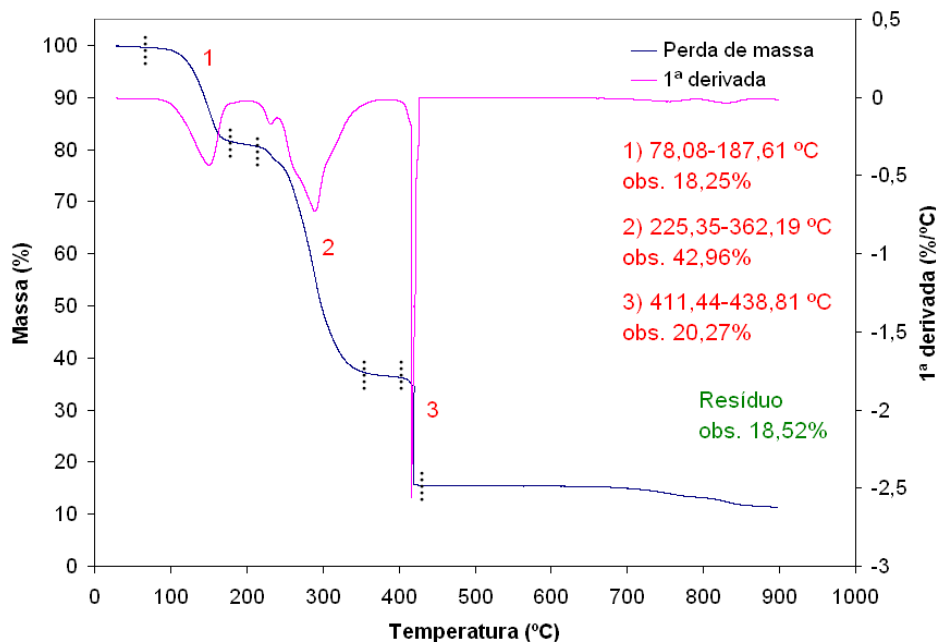


Figura 51. Termograma obtido para o composto **(8)**. Valor calculado para $6\text{H}_2\text{O}$: 18,79%.

4.4.3. Difração de raios-X em pó

Como não foi possível a obtenção de cristais dos compostos **(5)** e **(6)** devido as suas baixas solubilidades, procedeu-se a análise dos pós através da técnica de difração de raios-X para pós. Inicialmente, os dados obtidos por termogravimetria, espectroscopia de infravermelho e análise elementar sugeriam que os compostos **(5)** e **(6)** fossem isoestruturais. Entretanto, os difratogramas obtidos a partir dos pós são completamente distintos, indicando a presença de estruturas cristalinas contendo simetrias diferentes (Figura 52). Comparando-se os resultados, o pico de mais alta intensidade no difratograma do composto **(5)** apresenta um valor de $2\theta = 5,9078^\circ$, que indica que o composto **(5)** é um polímero de coordenação bidimensional cuja distância interplanar entre duas camadas adjacentes é igual a 14,9475 Å. Esta mesma observação é válida para o composto **(6)**, que apresenta uma distância interlamelar ligeiramente maior de 15,0415 Å ($2\theta = 5,871^\circ$). Reunindo-se os valores de distância interplanar com os dados espectroscópicos e termogravimétricos, é possível propor que as estruturas cristalinas de **(5)** e **(6)** apresentam os respectivos centros metálicos de Co^{II} e Ni^{II} conectados através de pontes formadas pelo ligante fenilseleninato. Em ambos os casos, duas moléculas de água completam as esferas de coordenação octaédricas. Na literatura, um composto com estrutura cristalina similar a essa se encontra descrito.⁵¹

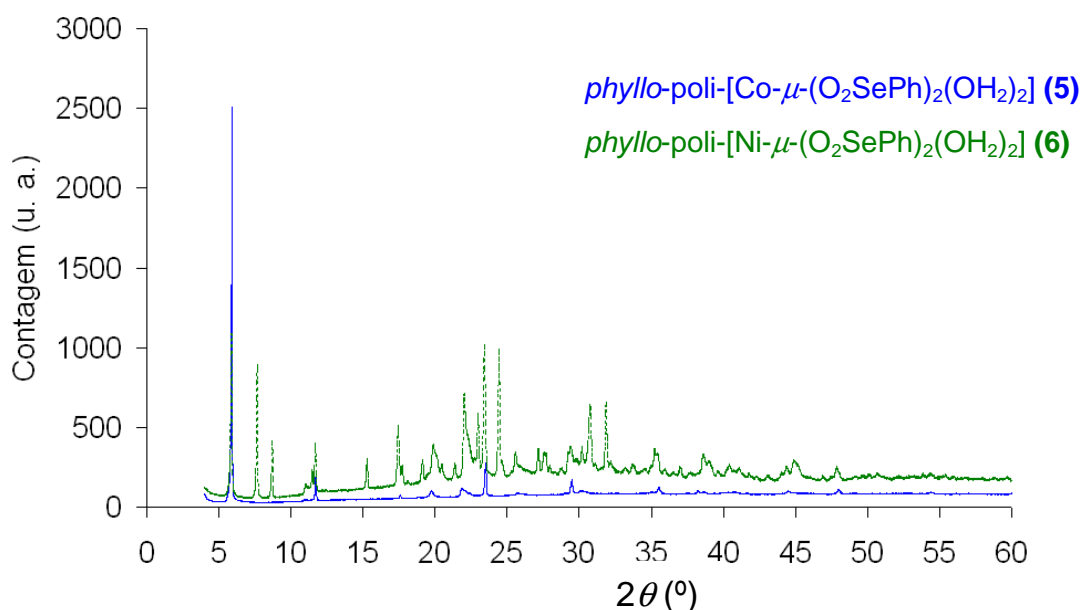


Figura 52. Difratogramas de raios-X em pó para os polímeros de coordenação **(5)** e **(6)**. A intensidade do difratograma de **(6)** foi multiplicada por um fator de 3,5.

Devido aos compostos **(7)** e **(8)** serem isoestruturais, foram obtidos difratogramas praticamente idênticos (Figuras 53 e 54). No difratograma do composto **(7)** verifica-se a presença do pico de maior intensidade em $2\theta = 7,7805^\circ$ ($d = 11,3537 \text{ \AA}$). Já para o composto **(8)** o pico de maior intensidade se localiza em $2\theta = 7,8249^\circ$ ($d = 11,2894 \text{ \AA}$). O refinamento dos difratogramas compostos **(7)** e **(8)** foi realizado com o auxílio do programa TOPAS,³⁵ empregando-se o método de Rietveld³⁶ e evidenciou que os dados são compatíveis com aqueles obtidos a partir da análise de um monocristal das amostras, conforme se pode verificar nas Tabelas 20 e 21. Os picos apontados por asteriscos são indicativos de contaminação com os seleninatos **(5)** e **(6)** e por esta razão não são visíveis nos difratogramas simulados a partir dos dados obtidos com os monocristais dos compostos **(7)** e **(8)**. A indexação de alguns dos picos mais intensos presentes em cada difratograma foi realizada com o auxílio do programa TOPAS (Tabelas 22 e 23).³⁵ No caso do refinamento do composto **(8)**, optou-se por manter o pico 1 no processo, uma vez que a remoção do mesmo não ocasionou nenhuma melhora no valor de R_{wp} .

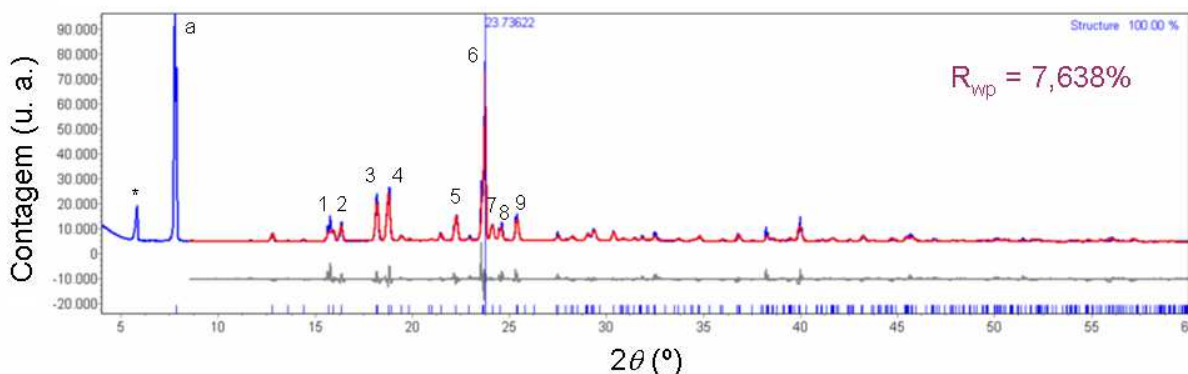


Figura 53. Difratograma de raios-X em pó para o complexo **(7)** (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis); o símbolo * representa uma contaminação com o seleninato **(5)** e o pico (a) não foi incluído no refinamento pelo mesmo motivo já descrito anteriormente; o pico 6 teve sua intensidade corrigida.

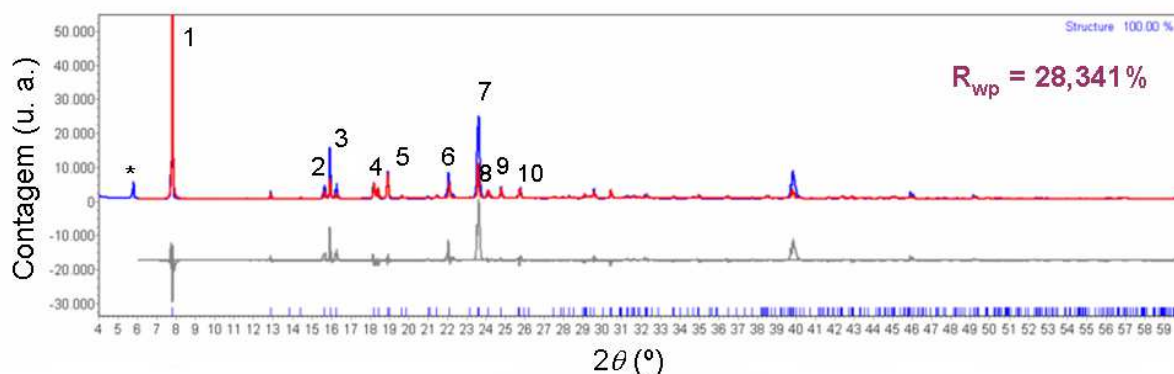


Figura 54. Difratoograma de raios-X em pó para o complexo **(8)** (linha azul); difratoograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis); o símbolo * representa uma contaminação com o seleninato **(6)**.

Tabela 20. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(7)**.

Difração de raios-X em monocristal (100 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 6,9829(10) \text{ \AA}$	$a = 7,0518(7) \text{ \AA}$
$b = 6,3739(10) \text{ \AA}$	$b = 6,3952(8) \text{ \AA}$
$c = 22,4643(3) \text{ \AA}$	$c = 22,6902(16) \text{ \AA}$
$\beta = 97,883(10)^\circ$	$\beta = 96,058(8)^\circ$
$V = 990,40(2) \text{ \AA}^3$	$V = 1017,57(19) \text{ \AA}^3$

Tabela 21. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(8)**.

Difração de raios-X em monocristal (100 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 6,9021(10) \text{ \AA}$	$a = 6,9743(5) \text{ \AA}$
$b = 6,3357(10) \text{ \AA}$	$b = 6,3740(4) \text{ \AA}$
$c = 22,4937(5) \text{ \AA}$	$c = 22,7963(14) \text{ \AA}$
$\beta = 97,935(10)^\circ$	$\beta = 97,054(7)^\circ$
$V = 974,22(3) \text{ \AA}^3$	$V = 1003,28(5) \text{ \AA}^3$

Tabela 22. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto (7) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.

Pico	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) calc.	d_{hkl} (\AA) calc.	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) obs.	d_{hkl} (\AA) obs.	h k l
a	7,8302	11,2818	7,7805	11,3537	0 0 2
1	15,6973	5,6409	15,6548	5,6561	0 0 4
2	15,9169	5,5635	15,7723	5,6142	0 1 2
3	18,1939	4,8721	18,1816	4,8753	0 1 3
4	18,7640	4,7253	18,8280	4,7094	1 1 0
5	22,2548	3,9914	22,2951	3,9842	1 0 -5
6	23,6397	3,7606	23,5683	3,7718	0 0 6
7	23,6678	3,7562	23,7446	3,7442	1 -1 -4
8	24,5391	3,6247	24,6261	3,6121	1 0 5
9	25,4149	3,5018	25,4096	3,5025	1 1 4

Tabela 23. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto (8) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa selecionados.

Pico	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) calc.	d_{hkl} (\AA) calc.	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) obs.	d_{hkl} (\AA) obs.	h k l
1	7,931	11,1392	7,8249	11,2894	0 0 2
2	15,900	5,5696	15,9446	5,5539	0 0 4
3	16,081	5,5072	16,1197	5,4940	0 1 2
4	18,393	4,8199	18,4054	4,8165	0 1 3
5	19,084	4,6468	18,9308	4,6840	1 1 0
6	22,243	3,9935	22,0644	4,0254	1 0 -5
7	23,739	3,7451	23,6220	3,7634	0 0 6
8	23,947	3,7131	23,7326	3,7461	1 -1 -4
9	24,403	3,6446	24,4146	3,6429	1 0 5
10	25,301	3,5172	25,2810	3,5200	1 1 4

4.4.4. Estruturas cristalinas

A unidade assimétrica das estruturas dos compostos (7) e (8) é composta por um ânion fenilselenonato e metade de um cátion $[M(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, onde M representa Co^{II} ou Ni^{II} . Os átomos metálicos se localizam sobre centros de inversão cristalográficos e as esferas de coordenação octaédricas são completadas por simetria através da geração de três moléculas de água adicionais (Figura 55). Os ânions fenilselenonato atuam em ambos os compostos como contra-íons, participando de ligações de hidrogênio com as seis moléculas de água coordenadas (Tabelas 24 e 25). Todas as ligações de hidrogênio podem ser classificadas como moderadas, apresentando $d(\text{H}\cdots\text{A}) \sim 1,5\text{--}2,2 \text{ \AA}$.²³ O ânion fenilselenonato apresenta sua carga negativa deslocalizada entre os três átomos de oxigênio, tornando difícil o deslocamento das moléculas de água coordenadas aos centros metálicos.

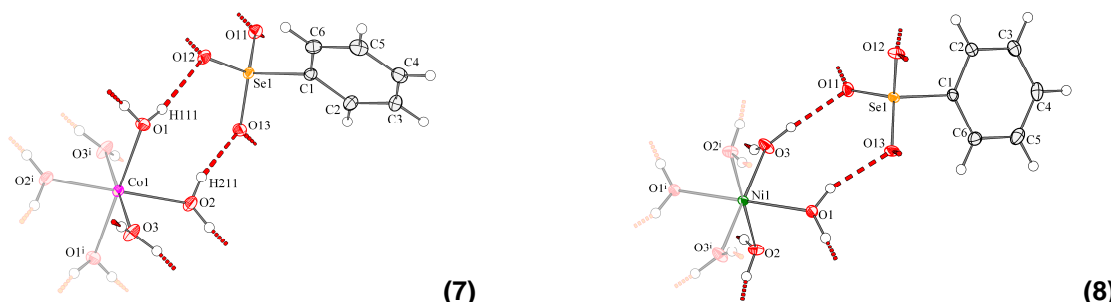


Figura 55. Projeções moleculares dos compostos **(7)** e **(8)** mostrando as unidades assimétricas. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: $i-x, 2-y, -z$ para **(7)** e $i-1-x, 1-y, -z$ para **(8)**.

Tabela 24. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes entre o ânion fenilselenonato e o cátion complexo $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\angle(\text{DHA})$
O(2)-H(21) \cdots O(13) ⁱ	0,828(9)	1,890(8)	2,7085(16)	169,5(19)
O(1)-H(11) \cdots O(11) ⁱⁱ	0,777(8)	2,000(7)	2,7730(16)	173,6(14)
O(3)-H(32) \cdots O(11)	0,784(8)	1,938(8)	2,7184(16)	173(2)
O(2)-H(22) \cdots O(12) ⁱⁱⁱ	0,84	1,96	2,7688(15)	162,4
O(1)-H(12) \cdots O(12)	0,84	1,96	2,7481(16)	155,8
O(3)-H(31) \cdots O(13) ⁱⁱⁱ	0,84	1,93	2,7391(15)	162,1

Simetria: ⁱ1+x, 1+y, z; ⁱⁱx, 1+y, z; ⁱⁱⁱ1+x, y, z.

Tabela 25. Comprimentos (Å) e ângulos ($^{\circ}$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes entre o ânion fenilselenonato e o cátion complexo $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\angle(\text{DHA})$
O(2)-H(22) \cdots O(13) ⁱ	0,84	1,96	2,779(2)	163,8
O(3)-H(31) \cdots O(12) ⁱ	0,84	1,93	2,736(2)	161,2
O(1)-H(12) \cdots O(13)	0,84	1,97	2,754(2)	154,7
O(1)-H(11) \cdots O(11) ⁱⁱ	0,803(9)	1,995(8)	2,791(2)	170,9(18)
O(3)-H(32) \cdots O(11)	0,805(9)	1,916(9)	2,716(2)	173(3)
O(2)-H(21) \cdots O(12) ⁱⁱⁱ	0,824(9)	1,902(11)	2,712(2)	168(3)

Simetria: ⁱ1+x, y, z; ⁱⁱx, -1+y, z; ⁱⁱⁱ1+x, -1+y, z.

De acordo com o C.S.D.,¹⁵ o comprimento médio das ligações Co–O é de 2,09(3) Å (267 compostos similares encontrados contendo Co^{II} em um ambiente de coordenação octaédrico, 1602 observações de comprimentos de ligação Co–O). Para os comprimentos das ligações Ni–O, o valor médio é de 2,05(4) Å (217 compostos similares encontrados contendo Ni^{II} em um ambiente de coordenação octaédrico, 1302 observações de comprimentos de ligação Ni–O). Os dados contidos na Tabela 26 mostram que os comprimentos das ligações Co–O e Ni–O são muito próximos dos valores médios encontrados na literatura. Os comprimentos

Co–O e Ni–O são próximos das somas dos raios covalentes (1,99 Å e 1,94 Å, respectivamente), assim como foi verificado para os compostos **(3)** e **(4)**, podendo ser considerados como ligações.

Os cátions complexos apresentam geometrias de coordenação octaédricas praticamente regulares, com valores de ângulos muito próximos de 90° e 180°. No ânion fenilselenonato, os comprimentos das ligações Se–O e os ângulos formados entre o átomo de Se e os três átomos de O exibem valores muito próximos daqueles encontrados em compostos similares (aproximadamente 1,62 Å e cerca de 110°, respectivamente).¹²

Tabela 26. Comprimentos de ligações (Å) e ângulos (°) para o ânion fenilselenonato e para o cátion complexo $[M(OH_2)_6]^{2+}$, onde M = Co ou Ni.

O(11)-Se(1)	1,6346(10)	Se(1)-O(11)	1,6344(14)
O(12)-Se(1)	1,6289(11)	Se(1)-O(12)	1,6313(14)
O(13)-Se(1)	1,6333(10)	Se(1)-O(13)	1,6282(14)
Co(1)-O(1)	2,0783(12)	Ni(1)-O(1)	2,0570(14)
Co(1)-O(2)	2,0796(11)	Ni(1)-O(2)	2,0513(14)
Co(1)-O(3)	2,0585(11)	Ni(1)-O(3)	2,0206(15)
O(12)-Se(1)-O(13)	112,00(5)	O(13)-Se(1)-O(12)	111,92(7)
O(12)-Se(1)-O(11)	111,53(5)	O(13)-Se(1)-O(11)	111,50(7)
O(13)-Se(1)-O(11)	111,35(5)	O(12)-Se(1)-O(11)	111,32(8)
O(3)-Co(1)-O(3) ⁱ	180,00(7)	O(1) ⁱⁱ -Ni(1)-O(1)	180,00(7)
O(2) ⁱ -Co(1)-O(2)	180,00(5)	O(2)-Ni(1)-O(2) ⁱⁱ	180,00(10)
O(1)-Co(1)-O(1) ⁱ	180,00(5)	O(3)-Ni(1)-O(3) ⁱⁱ	180,00(9)
O(3)-Co(1)-O(2) ⁱ	90,39(5)	O(2)-Ni(1)-O(1)	92,11(6)
O(3) ⁱ -Co(1)-O(2) ⁱ	89,61(5)	O(3)-Ni(1)-O(2)	89,41(6)
O(3)-Co(1)-O(2)	89,61(5)	O(3) ⁱⁱ -Ni(1)-O(2)	90,59(6)
O(3) ⁱ -Co(1)-O(2)	90,39(5)	O(3)-Ni(1)-O(2) ⁱⁱ	90,59(6)
O(3)-Co(1)-O(1)	92,60(5)	O(3) ⁱⁱ -Ni(1)-O(2) ⁱⁱ	89,41(6)
O(3) ⁱ -Co(1)-O(1)	87,40(5)	O(3)-Ni(1)-O(1) ⁱⁱ	87,06(6)
O(2) ⁱ -Co(1)-O(1)	87,47(5)	O(3) ⁱⁱ -Ni(1)-O(1) ⁱⁱ	92,94(6)
O(2)-Co(1)-O(1)	92,53(5)	O(2)-Ni(1)-O(1) ⁱⁱ	87,89(6)
O(3)-Co(1)-O(1) ⁱ	87,40(5)	O(2) ⁱⁱ -Ni(1)-O(1) ⁱⁱ	92,11(6)
O(3) ⁱ -Co(1)-O(1) ⁱ	92,60(5)	O(3)-Ni(1)-O(1)	92,94(6)
O(2) ⁱ -Co(1)-O(1) ⁱ	92,53(5)	O(3) ⁱⁱ -Ni(1)-O(1)	87,06(6)
O(2)-Co(1)-O(1) ⁱ	87,47(5)	O(2) ⁱⁱ -Ni(1)-O(1)	87,89(6)

Simetria: ⁱ2-x, 2-y, -z, ⁱⁱ1-x, 1-y, -z.

A característica mais interessante nas estruturas cristalinas dos compostos **(7)** e **(8)** é a formação de uma rede bidimensional que se expande paralelamente ao plano cristalográfico *ab* (Figura 56, à esquerda). Os ânions fenilselenonato formam uma dupla camada que conecta os cátions complexos $[M(OH_2)_6]^{2+}$ da lâmina inorgânica através de interações do tipo ligações de hidrogênio nas direções [100] e [010]. Nessas direções é observada a formação de sistemas supramoleculares

constituídos por anéis de oito e de dez membros (Figura 56, à direita), que contribuem para a estabilidade dos compostos. A distância entre duas camadas adjacentes é de 11,0104(21) Å, um valor correspondente à aproximadamente metade do comprimento do eixo cristalográfico *c*, 22,4643(3) Å (Figura 57). O espaço existente entre essas camadas é preenchido pelos grupamentos fenila dos ânions fenilselenonato, que são separados por uma distância aproximada de 6,9829(30) Å (sendo considerado para a medida o centro dos grupamentos fenila).

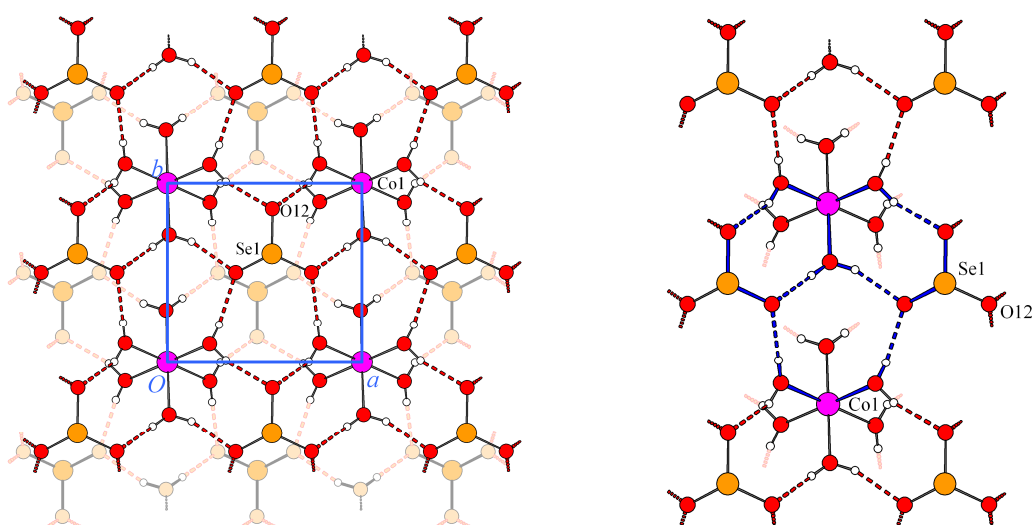


Figura 56. Rede bidimensional do composto **(7)** (à esquerda); detalhe destacando com cor azul os anéis de oito e de dez membros na estrutura de **(7)** (à direita).

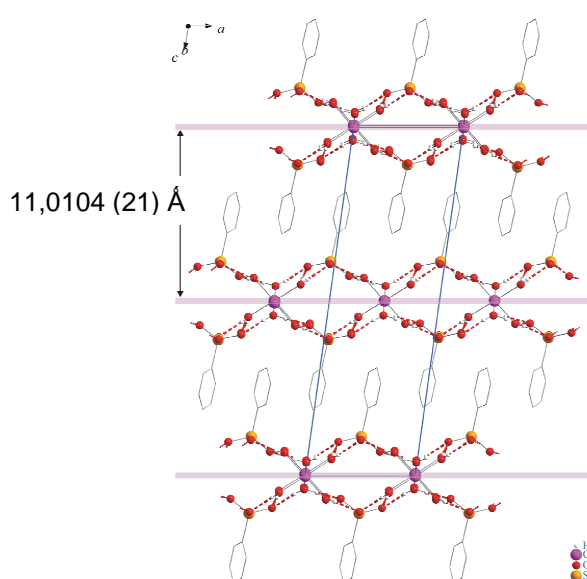


Figura 57. Projeção mostrando a estrutura em camadas do composto **(7)** e as interações do tipo ligações de hidrogênio na direção do eixo cristalográfico *a*.

4.5. Discussão dos compostos *phyllo*-poli-[Co- μ -(O₂SeC₆H₄Br)₂(OH₂)₂] (9) e [Co(OH₂)₂(NH₃)₄](O₂SeC₆H₄Br)₂·2H₂O (10)

Os compostos *phyllo*-poli-[Co- μ -(O₂SeC₆H₄Br)₂(OH₂)₂] (9) e [Co(OH₂)₂(NH₃)₄](O₂SeC₆H₄Br)₂·2H₂O (10) serão discutidos em conjunto, uma vez que o composto (10) é obtido a partir da dissolução do polímero de coordenação (9) em gotas de hidróxido de amônio concentrado. Apesar de o composto (9) ser obtido facilmente sob a forma de um pó com coloração rósea, verifica-se experimentalmente uma grande dificuldade na etapa de dissolução desse composto em hidróxido de amônio concentrado. Poucos cristais do composto (10) foram isolados em meio a um material gelatinoso (hidróxido metálico) com coloração marrom escura, com um rendimento bastante baixo. Os cristais de (10) apresentaram-se sob a forma de pequenas agulhas com coloração vermelha intensa. Aumentando-se a quantidade do composto (9), observa-se a formação apenas do hidróxido gelatinoso marrom e ausência completa de cristais. Dessa maneira, comparando-se os dois compostos, o elenco de análises selecionado para a caracterização do composto (10) se apresenta reduzido, dada a dificuldade na obtenção do mesmo em quantidades apreciáveis.

A utilização de outros solventes coordenantes como piridina, dimetilsulfóxido, *N,N*-dimetilformamida e tetrahydrofurano foi testada com o objetivo de dissolver o composto (9) para realizar a cristalização, verificando-se que o composto é insolúvel, mesmo em misturas desses solventes. Apenas após essas tentativas procedeu-se o uso de hidróxido de amônio concentrado, obtendo-se cristais do derivado (10).

4.5.1. Estudo espectroscópico

A análise do composto (9) por espectroscopia de infravermelho evidencia um padrão de bandas similar àquele observado para o sal de amônio do ácido 4-bromofenilselenínico, conforme é mostrado na sobreposição de espectros da Figura 58. A coordenação ao centro metálico de Co^{II} causa deslocamento significativo nos estiramentos ν_s Se-O (795,3 cm⁻¹) e ν_{as} Se-O (813,1 cm⁻¹) em comparação com as mesmas bandas no sal de amônio.⁴⁰ No espectro do composto (10), obtido a partir da dissolução do composto (9) em hidróxido de amônio concentrado, a banda

presente em número de onda de $3419,7\text{ cm}^{-1}$ caracteriza o estiramento da ligação N–H nas moléculas de amônia coordenadas ao centro metálico de Co^{II} (anexo C13).³⁹ A sobreposição dos espectros dos compostos **(9)** e **(10)** confirma a presença do ânion 4-bromofenilseleninato através da similaridade existente entre os padrões de bandas comparados.

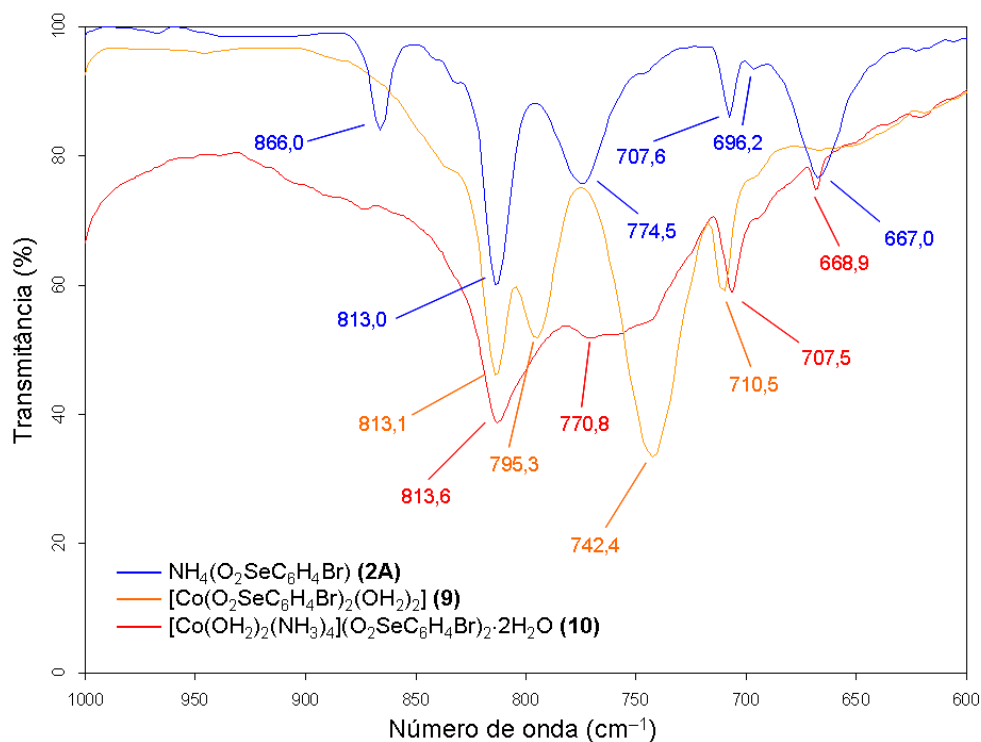


Figura 58. Espectros de infravermelho dos compostos **(2A)**, **(9)** e **(10)** comparados na região de $1000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

4.5.2. Análise termogravimétrica

O termograma obtido para o composto **(9)** apresenta uma perda de massa de 5,66% relativa a duas moléculas de água (valor calculado igual a 5,73%), na faixa de temperatura que varia de $68,18\text{--}112,98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 59). Apesar de ser uma faixa razoavelmente de temperatura baixa, a coloração rósea do sólido é indicativa de Co^{II} em um ambiente de coordenação octaédrico, sugerindo que as duas moléculas de água que são perdidas durante o aquecimento se encontram coordenadas ao centro metálico. O composto apresenta uma estabilidade térmica similar a do composto **(5)**, ocorrendo o início da decomposição do ligante 4-bromofenilseleninato a temperatura aproximada de $267\text{ }^{\circ}\text{C}$. O valor total para a perda de massa desse processo é de 77,34%, sendo que o valor calculado é de 72,98%.

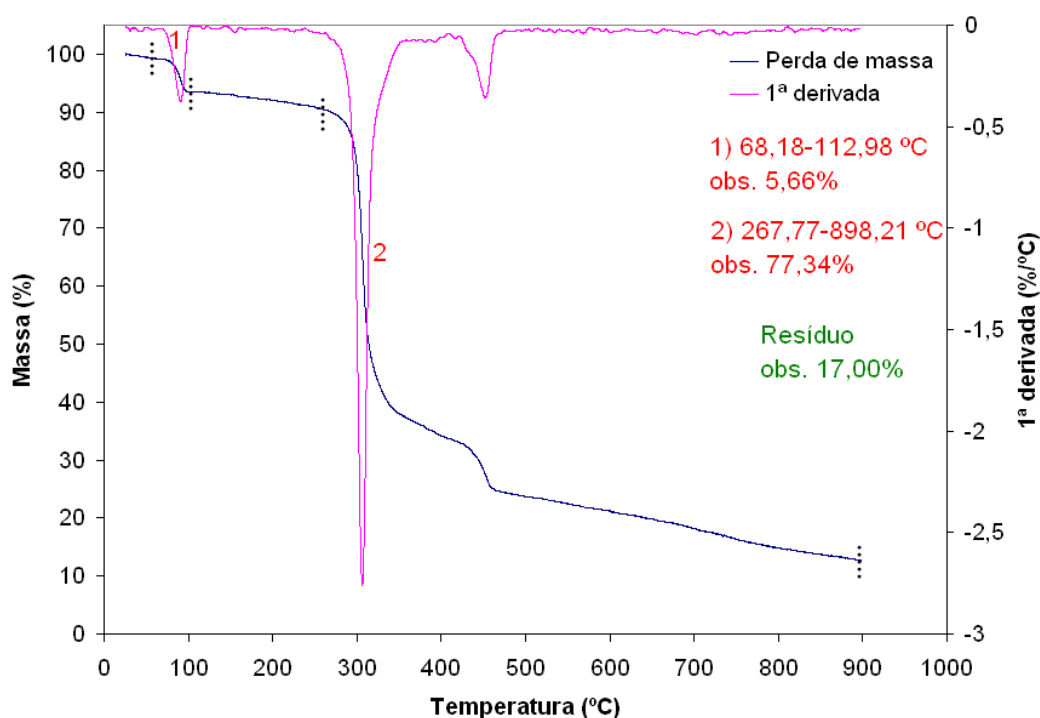


Figura 59. Termograma obtido para o composto **(9)**.

4.5.3. Difração de raios-X em pó

A análise do composto **(9)** por difração de raios-X em pó revela a formação provável de um polímero de coordenação bidimensional que apresenta uma distância interlamelar de 15,8360 Å ($2\theta = 5,5762^\circ$). Devido aos volumosos átomos de bromo na estrutura, essa distância entre camadas adjacentes é maior do que aquela verificada para o composto **(5)** (14,9475 Å, $2\theta = 5,9078^\circ$). Entretanto, a diferença de 0,8885 Å entre esses dois valores é muito menor do que a diferença observada quando os compostos de Mn^{II} **(3)** e **(4)** são comparados (3,4452 Å), possivelmente devido à efeitos de empacotamento no estado sólido. Em comparação com os dados registrados para o composto **(5)**, o difratograma coletado para **(9)** apresenta um maior número de picos, indicando uma simetria cristalina distinta (Figura 60). Em termos de estrutura, o conjunto de resultados sugere similaridade com os compostos **(5)** e **(6)**, onde os centros metálicos de Co^{II} são conectados pelo ligante 4-bromofenilseleninato e duas moléculas de água completam o ambiente de coordenação octaédrico.

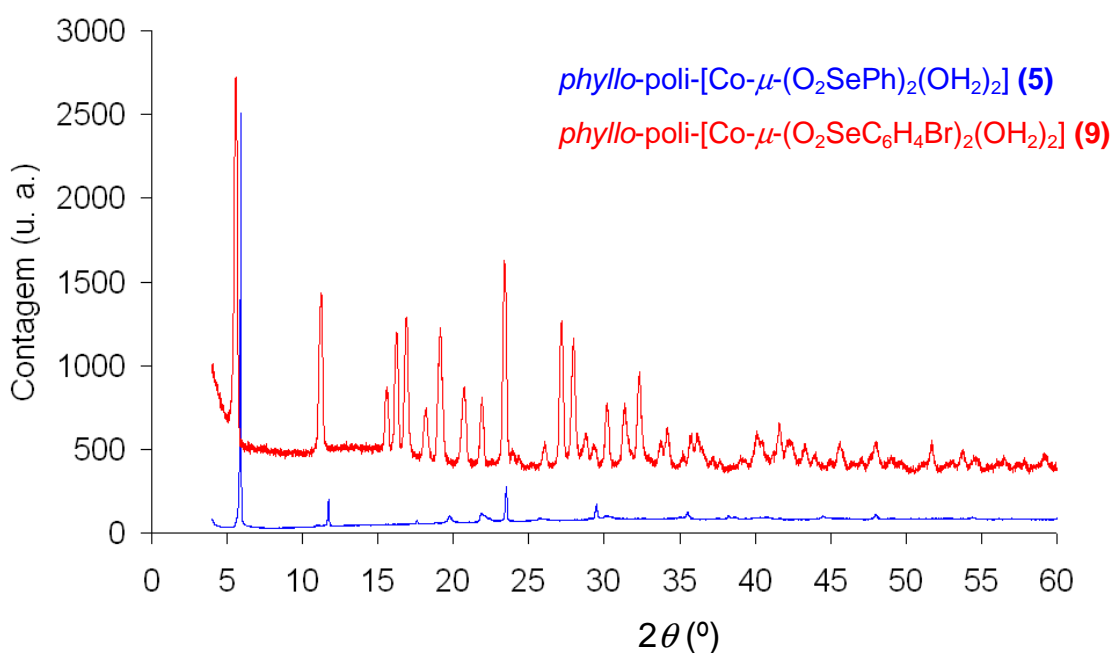


Figura 60. Difratogramas de raios-X em pó para o complexos **(5)** e **(9)**. A intensidade do difratograma de **(9)** foi dividida por um fator de 3,5.

4.5.4. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do composto **(10)** revela uma unidade assimétrica constituída por um cátion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$, um ânion 4-bromofenilseleninato e duas moléculas de água adicionais que atuam como solvato (Figura 61). O centro metálico de Co^{II} apresenta uma ocupância de 0,5, acarretando dessa maneira a

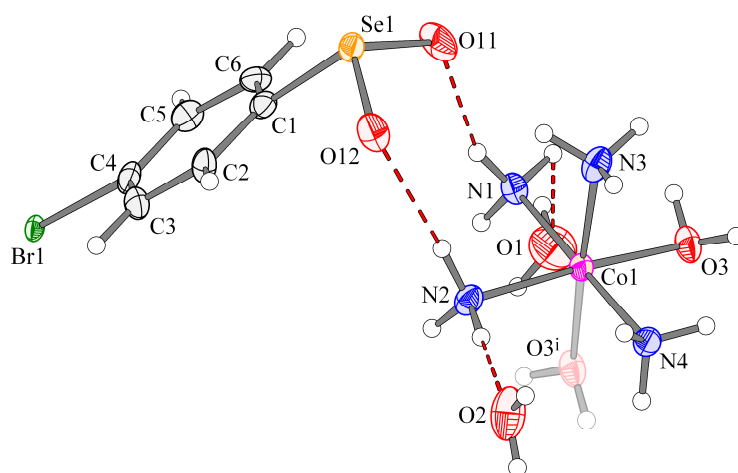


Figura 61. Unidade assimétrica de **(10)**. Simetria: $i^2-x, -y, 2-z$. Probabilidade dos elipsóides: 50%.

existência de apenas uma carga positiva no cátion octaédrico. Nesse cátion, se observa que todas as moléculas coordenadas ao centro metálico fazem parte da unidade assimétrica, com exceção da molécula de água que contém o átomo O3ⁱ, que é gerada por simetria através de um centro de inversão cristalográfico.

O comprimento da ligação Co–O no composto **(10)** é igual a 1,943(3) Å (Tabela 27), um valor que está abaixo do comprimento médio encontrado no C.S.D.,¹⁵ 2,04(12) Å (1206 observações de comprimentos de ligação Co–O obtidas). A busca realizada retornou 603 compostos similares contendo Co^{II} em um ambiente de coordenação octaédrico formado por quatro átomos de N e dois átomos de oxigênio. O comprimento da ligação Co–N situa-se na faixa que varia de 1,961(3)–1,980(3) Å, valores que também estão abaixo do comprimento médio encontrado no C.S.D.,¹⁵ 2,07(11) Å (2412 observações de comprimentos de ligação Co–N obtidas). Ambos os comprimentos Co–O e Co–N ficam abaixo das somas dos raios covalentes (1,99 Å e 2,01 Å, respectivamente), podendo ser considerados como ligações.

Conforme observações anteriores, no ânion 4-bromofenilseleninato, o comprimento das ligações Se–O é muito próximo do valor observado em compostos similares (aproximadamente 1,680 Å).¹² O valor do ângulo O–Se–O observado também se encontra dentro do esperado, sendo igual a aproximadamente 106°.

Tabela 27. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **(10)**.

Co(1)-O(3)	1,943(3)	O(3)-Co(1)-N(1)	88,91(12)
Co(1)-N(1)	1,961(3)	O(3)-Co(1)-N(4)	92,40(10)
Co(1)-N(4)	1,964(3)	N(1)-Co(1)-N(4)	176,91(16)
Co(1)-N(3)	1,973(3)	O(3)-Co(1)-N(3)	96,04(11)
Co(1)-N(2)	1,980(3)	N(1)-Co(1)-N(3)	88,91(11)
		N(4)-Co(1)-N(3)	88,17(11)
Se(1)-O(11)	1,672(3)	O(3)-Co(1)-N(2)	173,89(16)
Se(1)-O(12)	1,681(3)	N(1)-Co(1)-N(2)	89,88(10)
		N(4)-Co(1)-N(2)	89,11(12)
		N(3)-Co(1)-N(2)	89,92(11)
		O(11)-Se(1)-O(12)	106,07(15)

Simetria: $^i2-x, -y, 2-z$.

Tanto o ânion 4-bromofenilseleninato como as moléculas de água solvato participam em importantes interações do tipo ligações de hidrogênio com o cátion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$. De acordo com os dados da Tabela 28, as ligações de

hidrogênio podem ser classificadas como moderadas (com $d(H\cdots A) \sim 1,5\text{--}2,2 \text{ \AA}$) e fracas (com $d(H\cdots A) \sim 2,2\text{--}3,2 \text{ \AA}$).²³

Tabela 28. Comprimentos (\AA) e ângulos ($^\circ$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto **(10)**.

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	$\angle(DHA)$
O3-H3B \cdots O11 ⁱ	0,820	2,513	3,237	147,84
O3-H3A \cdots O12 ⁱⁱ	0,820	2,437	3,187	152,57
N1-H12 \cdots O11 ⁱⁱⁱ	0,910	2,219	3,127	175,56
N1-H11 \cdots O12 ⁱⁱ	0,910	2,105	3,011	173,13
N1-H13 \cdots O11	0,910	1,919	2,774	155,85
N3-H33 \cdots O11	0,910	2,420	3,198	143,45
N3-H32 \cdots N3 ⁱ	0,910	1,671	2,174	111,34
N3-H32 \cdots N4 ⁱ	0,910	2,301	3,042	138,35
N3-H32 \cdots O1 ⁱ	0,910	2,413	2,895	113,22
N3-H32 \cdots O2 ⁱ	0,910	2,474	3,196	136,56
N3-H31 \cdots O12 ^{iv}	0,910	2,240	3,140	170,07
N4-H41 \cdots O12 ^{iv}	0,910	2,137	2,879	138,13
N4-H41 \cdots O2 ^{iv}	0,910	2,430	3,100	130,58
N4-H43 \cdots O11 ⁱ	0,910	2,336	3,232	168,15
N4-H42 \cdots O12 ^v	0,910	1,992	2,899	174,79
N2-H23 \cdots O12	0,910	2,224	3,131	173,84
N2-H21 \cdots O2 ^{iv}	0,910	2,089	2,997	175,33
N2-H21 \cdots N3 ^{iv}	0,910	2,678	3,226	119,63
N2-H22 \cdots O12 ⁱⁱⁱ	0,910	2,234	3,142	175,99
O2-H2A \cdots O11	0,820	2,063	2,874	169,66
O2-H2B \cdots O1 ^{vi}	0,820	2,054	2,623	126,16
O1-H1B \cdots O12 ^v	0,820	2,330	2,799	116,95
O1-H1A \cdots O11	0,820	1,771	2,490	145,36
O1-H1A \cdots N3	0,820	2,503	2,895	110,59

Simetria: ⁱ $-x+2, -y+1, -z+2$; ⁱⁱ $x+1/2, -y+1, z$; ⁱⁱⁱ $x, y-1, z$; ^{iv} $-x+3/2, y, -z+2$; ^v $-x+3/2, y-1, -z+2$; ^{vi} $-x+2, -y, -z+2$.

As numerosas e complexas ligações de hidrogênio envolvendo as unidades catiônicas $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ e as moléculas de água que atuam como solvato (Figura 62, projeção da esquerda) podem ser observadas nas direções cristalográficas [100] e [010]. Essa extensa rede de interações supramoleculares interliga os cátions octaédricos, gerando uma estrutura bidimensional que se expande no plano cristalográfico *ab*. O ligante 4-bromofenilseleninato que atua como contra-íon na estrutura também possui um papel importante na geração das camadas bidimensionais, realizando ligações de hidrogênio com as moléculas de amônia coordenadas mais próximas.

Da mesma maneira que no composto **(4)**, os átomos de bromo presentes na molécula do ânion apresentam interações de halogênio que são responsáveis pela expansão da estrutura em uma terceira dimensão, na direção cristalográfica [001]

(Figura 62, projeção da direita). A distância entre duas camadas adjacentes é de quase 17 Å (aproximadamente a metade do comprimento do eixo cristalográfico *c*, um valor um pouco maior do que aqueles observados em compostos similares, devido ao espaço interlamelar ocupado pelos volumosos átomos de bromo.^{12,25}

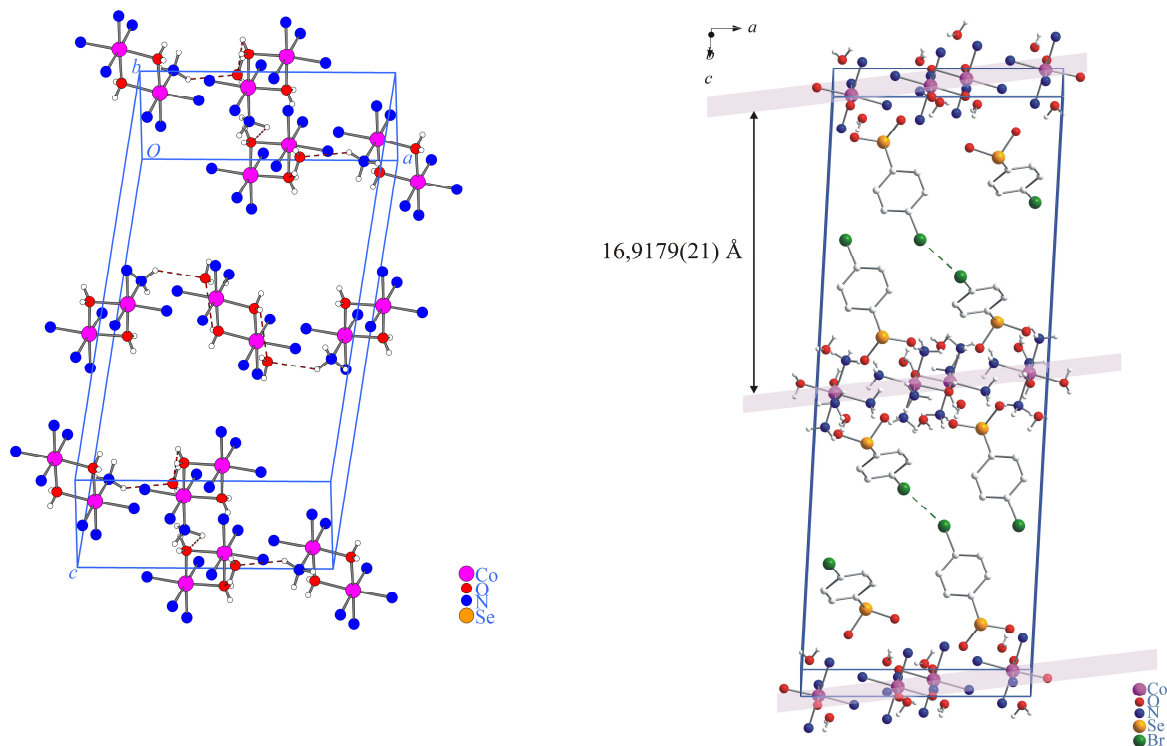


Figura 62. Interações do tipo ligações de hidrogênio interligando as estruturas catiônicas desordenadas e empacotamento das mesmas na cela unitária (projeção da esquerda); representação da distância interplanar existente na estrutura cristalina do composto **(10)** e das interações de halogênio (projeção da direita).

Assim como as unidades catiônicas, as moléculas do ânion 4-bromofenilseleninato apresentam um tipo de empacotamento distinto que é mostrado na projeção da Figura 63. Este arranjo preferencial onde as moléculas do ligante se encontram dispostas perpendicularmente umas às outras de maneira alternada é formado devido à existência de três tipos de interações diferentes: $\text{Br}\cdots\text{Br}$, $\text{Br}\cdots\pi$ e $\text{Se}\cdots\pi$. A distância compreendida entre os átomos de bromo é de 3,6276(7) Å, caracterizando as interações de halogênio por ser um valor menor do que a soma dos raios de van der Waals dos átomos envolvidos, 3,90 Å.⁴¹ Já as distâncias envolvendo os átomos de Br e Se com relação ao centro dos grupamentos fenila são iguais a 3,6256(5) Å e a 3,4539(4) Å, respectivamente,

caracterizando as interações destes dois átomos com os sistemas π de elétrons dos grupamentos aromáticos próximos.^{44,47}

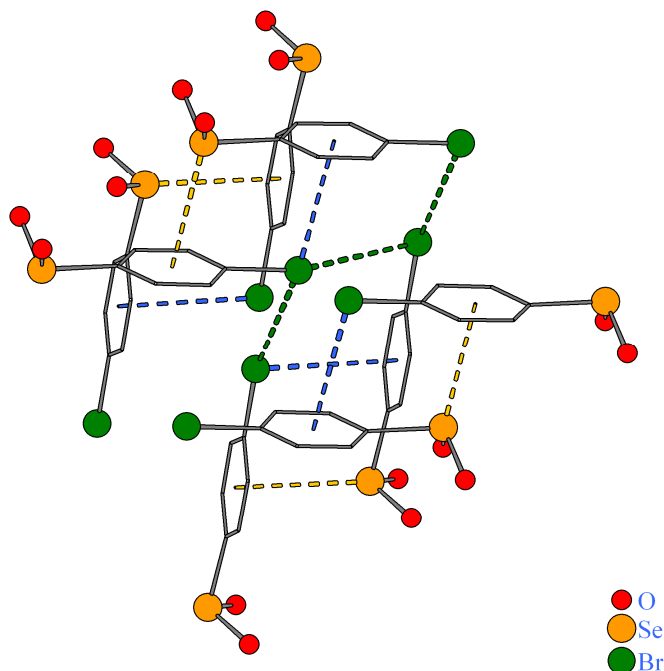


Figura 63. Interações do tipo Br...Br (tracejado em cor verde), Br... π (tracejado em cor azul) e Se... π (tracejado em cor amarela) observadas entre as moléculas do ligante 4-bromofenilseleninato.

4.6. Discussão do composto $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ (**11**)

4.6.1. Estudo espectroscópico

A dissolução do polímero de coordenação (**6**) em hidróxido de amônio concentrado formou uma solução com coloração azul intensa, verificando-se o desaparecimento rápido e completo do sólido com coloração verde. Os cristais azuis pálidos do composto $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ (**11**) com a forma de pequenas placas foram submetidos à análise por espectroscopia de infravermelho (Figura 64). Os espectros registrados para os compostos (**6**) e (**11**) evidenciam bandas presentes em números de onda bastante semelhantes. As bandas situadas em aproximadamente 3370 cm^{-1} e 3329 cm^{-1} caracterizam os estiramentos das ligações N–H das moléculas de NH_3 coordenadas ao centro metálico de Ni^{II} . Uma banda nova e intensa presente em aproximadamente 1240 cm^{-1} é relacionada com o

movimento de deformação existente nas ligações N–H e as bandas referentes aos estiramentos $\nu_{as}\text{Se–O}$ e $\nu_s\text{Se–O}$ são observadas em 813,5 e 741,6 cm^{-1} , respectivamente.^{39,40}

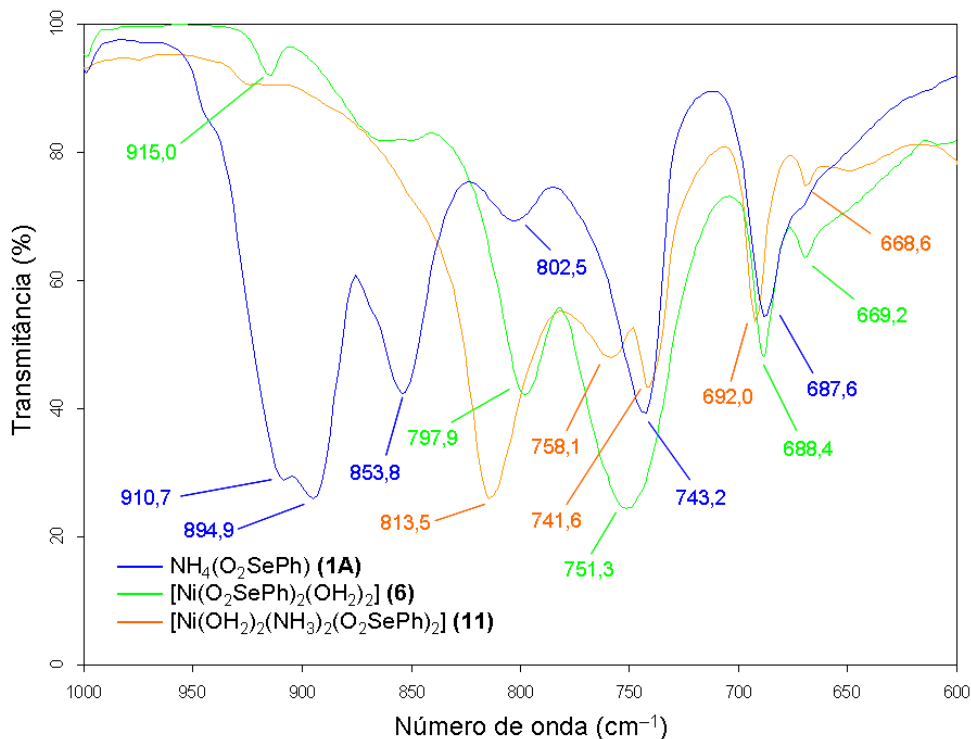


Figura 64. Espectros de infravermelho dos compostos **(1A)**, **(6)** e **(11)** comparados na região de 1000–600 cm^{-1} .

4.6.2. Análise termogravimétrica

O termograma obtido para o composto **(11)** (Figura 65) apresenta uma perda de massa de 13,04% (valor calculado igual a 13,87%) na faixa de temperatura que varia de 75,37–153,42 $^{\circ}\text{C}$, podendo ser atribuída à perda das duas moléculas de água e das duas moléculas de amônia que se encontram coordenadas ao centro metálico de Ni^{II} , de acordo com os dados cristalográficos. O resultado indica uma perda simultânea, não sendo possível identificar cada uma das perdas separadamente. A decomposição e perda das moléculas do ligante fenilseleninato ocorre nos estágios 2, 3 e 4 na faixa de temperatura que varia de 253,08–758,28 $^{\circ}\text{C}$, sendo que o percentual total de perda de massa envolvido nessas três quedas é de 62,46% (valor calculado igual a 58,84%).

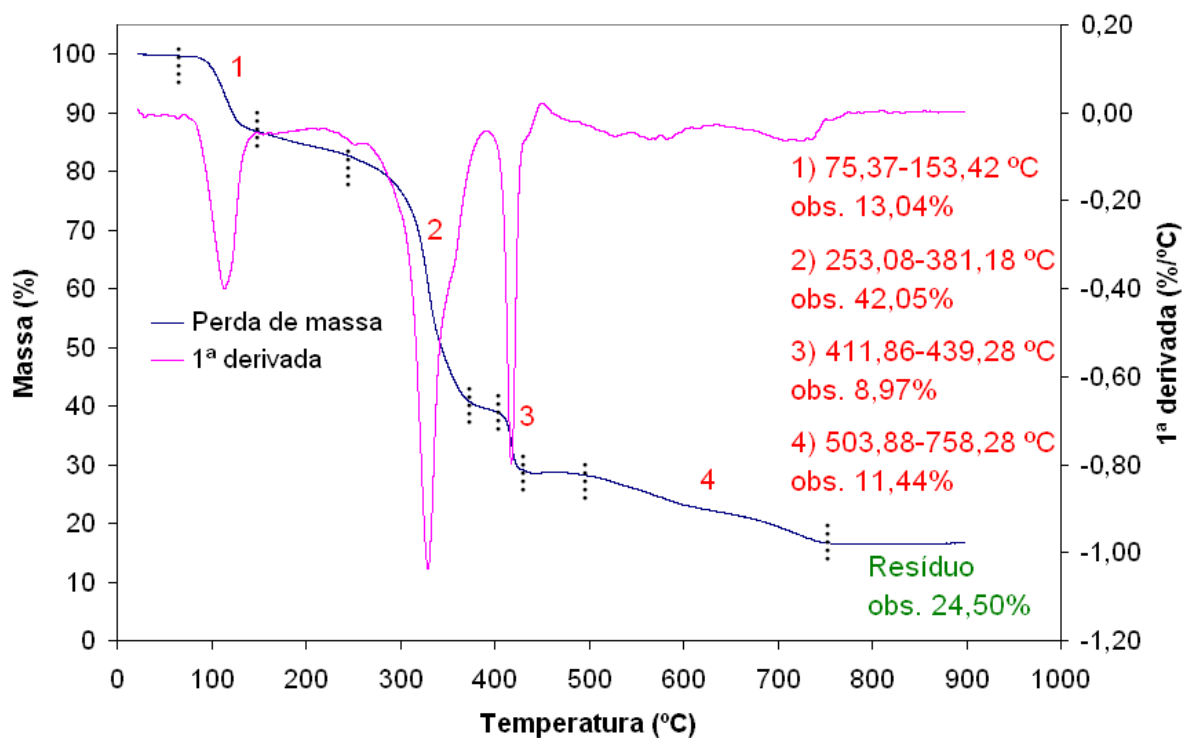


Figura 65. Termograma obtido para o composto **(11)**.

4.6.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld

O método de Rietveld³⁶ foi aplicado aos dados coletados para o complexo **(11)** através de difração de raios-X em pó (Figuras 66). O difratograma obtido foi

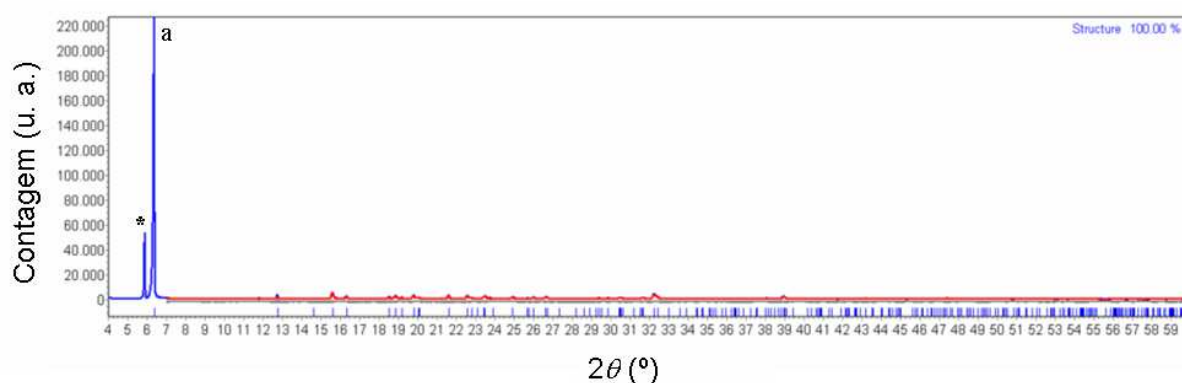


Figura 66. Difratograma de raios-X em pó para o complexo **(11)** (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis); (*) impureza composta pelo seleninato **(6)**; (a) pico não considerado no refinamento.

submetido ao refinamento considerando-se os dados utilizados para a determinação da estrutura cristalina. Na Figura 67 é mostrada em detalhe a região do difratograma que apresenta picos com intensidades reduzidas.

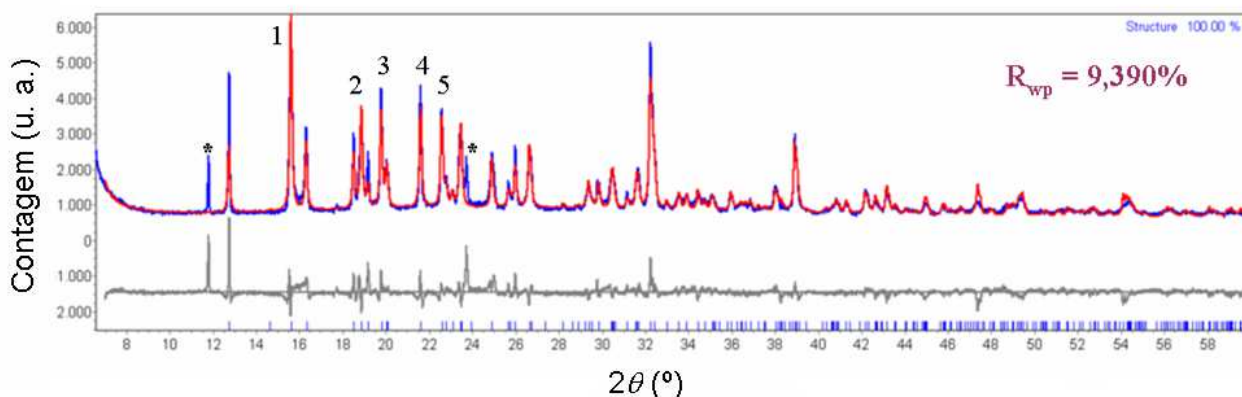


Figura 67. Parte do difratograma de raios-X em pó para o complexo **(11)** (linha azul) mostrando em detalhe a região de baixa intensidade; difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis); (*) impureza composta pelo seleninato **(6)**.

A correlação entre os difratogramas experimental e simulado é satisfatória, sendo que os parâmetros de cela obtidos a partir do pó são muito próximos dos valores determinados com o monocristal (Tabela 29). Alguns picos com intensidades significativas foram selecionados e indexados com o auxílio do programa TOPAS,³⁵ com o objetivo de comprovar as posições dos picos observados e calculados (Tabela 30).

Tabela 29. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(11)**.

Difração de raios-X em monocristal (298 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 13,92(3) \text{ \AA}$	$a = 13,8936(6) \text{ \AA}$
$b = 5,11(1) \text{ \AA}$	$b = 5,1002(3) \text{ \AA}$
$c = 12,15(3) \text{ \AA}$	$c = 12,1163(9) \text{ \AA}$
$\beta = 93,58(4)^\circ$	$\beta = 93,404(4)^\circ$
$V = 863(3) \text{ \AA}^3$	$V = 857,05(9) \text{ \AA}^3$

Tabela 30. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto (**11**) e índices de Miller para os picos com intensidade significativa.

Pico	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) calc.	d_{hkl} (\AA) calc.	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) obs.	d_{hkl} (\AA) obs.	h k l
a	6,3678	13,8691	6,3686	13,8673	1 0 0
1	15,6214	5,6681	15,6128	5,6712	1 0 -2
2	18,8680	4,6995	18,8478	4,7045	0 1 1
3	19,7905	4,4824	19,7787	4,4851	1 -1 -1
4	21,6119	4,1086	21,6036	4,1102	2 1 0
5	22,5913	3,9327	22,5621	3,9377	2 -1 -1

4.6.4. Estrutura cristalina

O conteúdo da unidade assimétrica do composto (**11**) é formado por uma molécula do ligante fenilseleninato, uma molécula de água e uma molécula de amônia, todas coordenadas ao centro metálico de Ni^{II} . O metal se encontra localizado sobre um centro de inversão cristalográfica e o ambiente de coordenação octaédrico é completado através da geração de moléculas ligantes adicionais por simetria (Figura 68).

A análise da estrutura cristalina do composto (**11**) revela que o mesmo é isoestrutural ao complexo $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ determinado anteriormente (Figura 68). Embora esse último composto tenha sido dissolvido também em hidróxido de amônio concentrado, não se observou a coordenação de moléculas de amônia ao centro metálico de Mg^{II} .¹² No composto (**11**) as duas moléculas de amônia coordenadas se apresentam localizadas em posição *trans* uma em relação a outra.

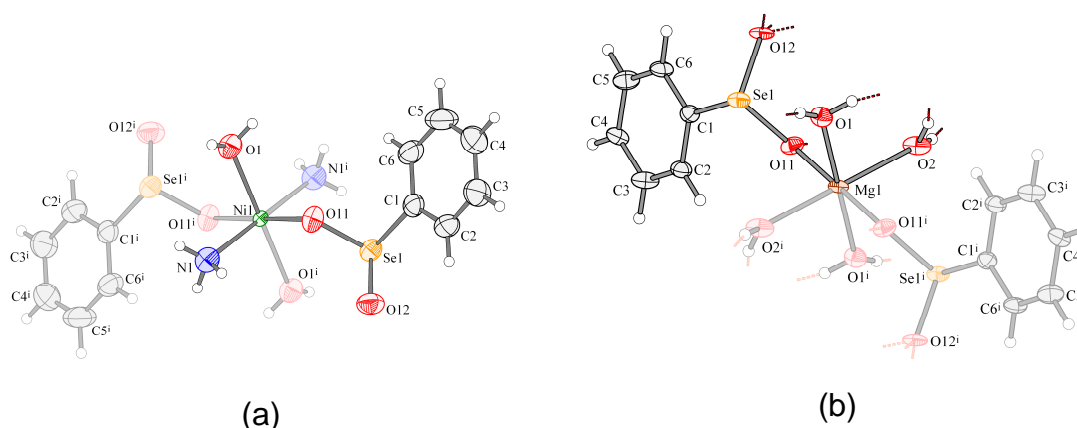


Figura 68. (a) projeção da unidade assimétrica do complexo (**11**). Simetria: $i-x, -y, -z$, (b) projeção da unidade assimétrica do complexo $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_4(\text{O}_2\text{SePh})_2]$.¹² Simetria: $i2-x, -y, -z$. As partes geradas por simetria são identificadas com cores mais claras. Probabilidade dos elipsóides: 50%.

Diferentemente da estrutura do composto **(10)**, o ligante fenilseleninato coordena-se ao centro metálico de Ni^{II}, exibindo um modo de coordenação monodentado.

O composto similar a **(11)** [Cu(OH₂)₂(NH₃)₂(O₂SePh)₂] foi sintetizado anteriormente e teve sua estrutura cristalina determinada a 100 K. Embora a estrutura seja semelhante à de **(11)**, o sistema cristalino é ortorrômbico, com grupo espacial *Pca*2₁. Na esfera de coordenação octaédrica mostrada na projeção da Figura 69, verifica-se que as ligações Cu–O nas posições axiais são aproximadamente 0,428 Å mais longas do que as ligações Cu–O situadas nas posições equatoriais, refletindo a presença do efeito Jahn-Teller.⁸

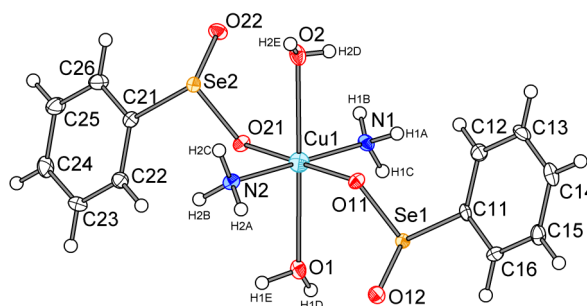


Figura 69. Projeção da unidade assimétrica do composto [Cu(OH₂)₂(NH₃)₂(O₂SePh)₂].⁸

No octaedro formado por quatro ligações Ni–O e por duas ligações Ni–N, o comprimento das últimas é igual ao valor médio encontrado no C.S.D.,¹⁵ 2,08(5), tendo sido localizados 1579 compostos similares apresentando Ni^{II} em um ambiente de coordenação octaédrico (3158 ligações Ni–N observadas). Em contrapartida, os comprimentos das ligações Ni–O listados na Tabela 31 são ligeiramente maiores do que o valor médio verificado no banco de dados, 2,07(6) (6316 ligações Ni–O observadas). Os comprimentos Ni–O e Ni–N são muito próximos dos valores das respectivas somas dos raios covalentes (1,94 Å e 1,96 Å), o que permite considerá-los como ligações no composto **(11)**. A diferença verificada nos comprimentos das ligações Se–O permitem identificar a posição da ligação dupla Se=O mais curta envolvendo o átomo O12.

Os ângulos observados na unidade octaédrica mostram que o poliedro formado é praticamente regular, exibindo valores que apresentam desvios muito pequenos daqueles esperados iguais a 90° e 180°. Em comparação com os

compostos discutidos anteriormente, o ângulo formado pelos átomos O–Se–O no ligante revela uma abertura um pouco maior, variando de cerca de 106° para mais de 107° (Tabela 31).

Tabela 31. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) selecionados para o composto (11).

Ni(1)-N(1) ⁱ	2,080(5)	N(1) ⁱ -Ni(1)-N(1)	180,0(2)
Ni(1)-N(1)	2,080(5)	N(1) ⁱ -Ni(1)-O(11)	90,6(2)
Ni(1)-O(11)	2,093(4)	N(1)-Ni(1)-O(11)	89,4(2)
Ni(1)-O(11) ⁱ	2,093(4)	N(1) ⁱ -Ni(1)-O(11) ⁱ	89,4(2)
Ni(1)-O(1)	2,111(4)	N(1)-Ni(1)-O(11) ⁱ	90,6(2)
Ni(1)-O(1) ⁱ	2,111(4)	O(11)-Ni(1)-O(11) ⁱ	180,00(19)
		N(1) ⁱ -Ni(1)-O(1)	88,16(19)
Se(1)-O(12)	1,673(4)	N(1)-Ni(1)-O(1)	91,84(19)
Se(1)-O(11)	1,704(3)	O(11)-Ni(1)-O(1)	90,59(17)
		O(11) ⁱ -Ni(1)-O(1)	89,41(17)
		N(1) ⁱ -Ni(1)-O(1) ⁱ	91,84(19)
		N(1)-Ni(1)-O(1) ⁱ	88,16(19)
		O(11)-Ni(1)-O(1) ⁱ	89,41(17)
		O(11) ⁱ -Ni(1)-O(1) ⁱ	90,59(17)
		O(1)-Ni(1)-O(1) ⁱ	180,00(15)
		O(12)-Se(1)-O(11)	107,29(17)

Simetria: ⁱ–x, –y, –z.

As unidades moleculares $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ formam um arranjo cristalográfico no qual se encontram interligadas através de interações do tipo ligações de hidrogênio moderadas, apresentando $d(\text{H}\cdots\text{A}) \sim 1,5\text{--}2,2 \text{ \AA}$ (Tabela 32).²³ Observa-se a reprodução dessas unidades moleculares através de eixos de rotação–translação de ordem dois (eixos 2_1), que permitem a rotação em um ângulo de 180° e a posterior translação por meia unidade na cela unitária (Figura 70, projeção à esquerda).

As interações supramoleculares ocorrem tanto intermolecularmente como intramolecularmente. Um dos átomos de oxigênio do ligante fenilseleninato realiza ligações de hidrogênio com as moléculas de água e de amônia pertencentes à unidade molecular vizinha, na direção cristalográfica [001]. Esse mesmo tipo de interação ocorre na direção [010], dando origem a camadas bidimensionais paralelas ao plano cristalográfico *bc*. A distância que separa as camadas adjacentes é de 13,92 Å, que é um valor igual ao comprimento do eixo cristalográfico *a* (Figura 70, projeção à direita). Essa distância interplanar é confirmada pela técnica de difração

de raios-X em pó, que forneceu um valor bastante próximo de 13,8673 Å ($2\theta = 6,3686^\circ$).

Tabela 32. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) das interações do tipo ligações de hidrogênio presentes na estrutura do composto (11).

D-H \cdots A	d(D-H)	d(H \cdots A)	d(D \cdots A)	\angle (DHA)
O1-H1A \cdots O11 ⁱ	0,820	1,927	2,729	165,79
O1-H1B \cdots O12 ⁱⁱ	0,820	1,961	2,744	159,59
N1-H1D \cdots O12 ⁱⁱⁱ	0,835	2,186	2,952	152,36

Simetria: ⁱ $-x, -y+1, -z$; ⁱⁱ $x, -y+1/2, z-1/2$; ⁱⁱⁱ $-x, y-1/2, -z+1/2$.

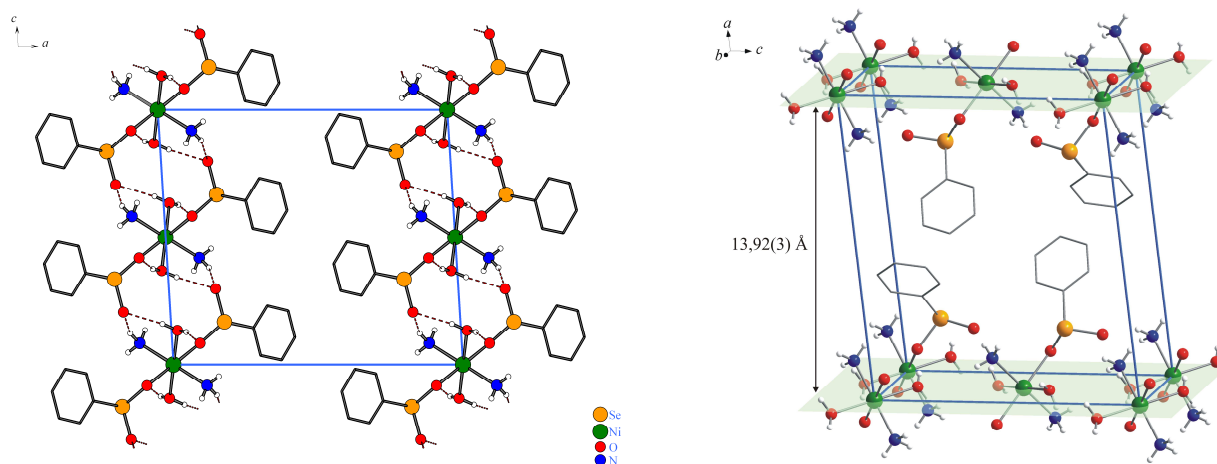


Figura 70. Projeção do empacotamento das unidades moleculares (à esquerda); distância existente entre as camadas adjacentes paralelas ao plano bc (à direita).

As espécies moleculares $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ apresentam interações do tipo $\text{Se}\cdots\pi$, onde a distância do átomo de selênio até o centro do grupamento fenila é de 3,757 Å. Interações como essas apresentam um valor médio de distância igual a 3,69 (17) Å na literatura envolvendo átomos de Se (138 estruturas encontradas contendo 154 fragmentos com interações $\text{Se}\cdots\pi$, cujas distâncias variam de 3,303–3,996 Å).¹⁵ Esse tipo de interação é importante para explicar em parte o empacotamento adotado pelas espécies moleculares na cela unitária, bem como a orientação preferencial axial verificada para as moléculas do ligante fenilseleninato, conforme é mostrado na projeção da Figura 71.

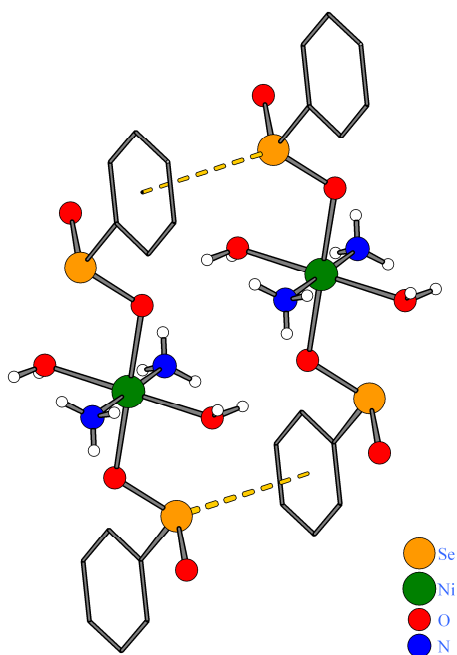


Figura 71. Interações do tipo $\text{Se}\cdots\pi$ existentes entre os átomos de selênio e os sistemas de elétrons π dos grupamentos fenila.

4.7. Discussão do composto *phyllo*-poli- $[\text{Pb}-\mu-(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ (**12**)

4.7.1. Estudo espectroscópico

A análise do composto *phyllo*-poli- $[\text{Pb}-\mu-(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ (**12**) por espectroscopia de infravermelho revela um espectro contendo relativamente poucas bandas (Figura 72). Neste caso, observam-se bandas situadas na faixa de $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, destacando-se os estiramentos $\nu_{\text{as}}\text{Se-O}$ ($783,2\text{ cm}^{-1}$) e $\nu_{\text{s}}\text{Se-O}$ ($742,5\text{ cm}^{-1}$).⁴⁰ Diferentemente dos demais compostos de fenilseleninato, o polímero (**12**) apresenta um padrão de bandas bastante diferenciado nessa região, quando se compara com os dados obtidos para o sal de amônio do ácido fenilselenínico. A banda larga situada na região próxima de 3440 cm^{-1} se deve a água residual presente no brometo de potássio utilizado para análise e deve ser desconsiderada, já que o composto (**12**) não apresenta moléculas de água na estrutura cristalina.

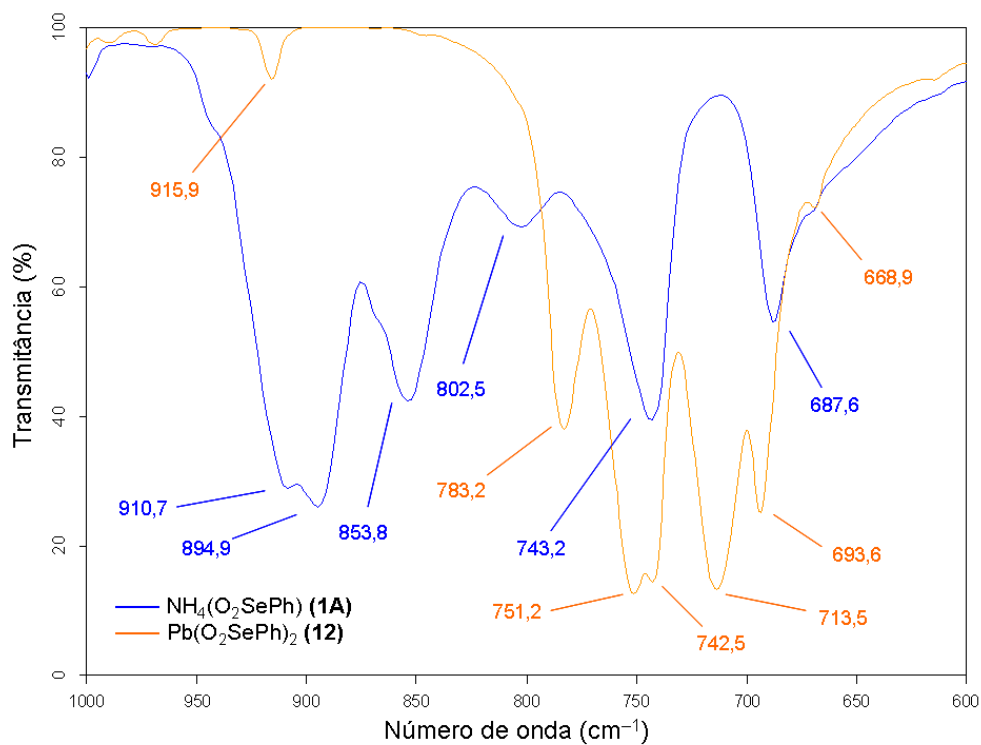


Figura 72. Espectros de infravermelho dos compostos **(1A)** e **(12)** na região de 1000–600 cm^{-1} .

A espectroscopia de infravermelho também foi utilizada para comprovar a identidade existente entre o pó e os cristais do composto **(12)** (Figura 73). A

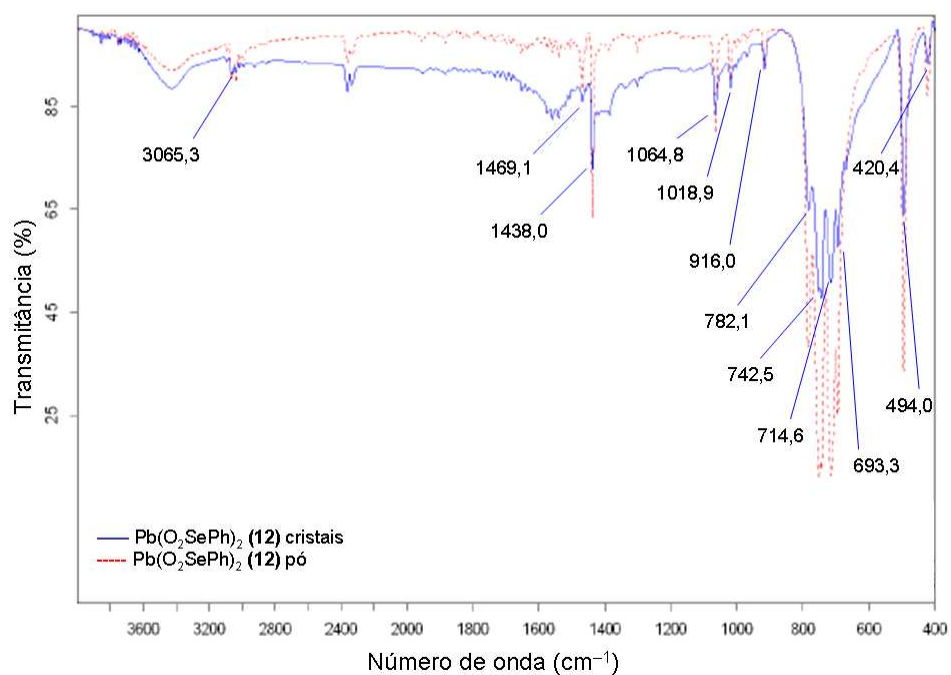


Figura 73. Espectros de infravermelho do complexo **(12)** na forma de pó e na forma de cristais.

sobreposição dos espectros comprova que os cristais incolores obtidos no filtrado são do mesmo composto que precipita na forma de um pó branco. Neste caso apenas uma parte do produto precipita imediatamente, devido à saturação da solução, da mesma forma que foi verificado para os compostos **(3)** e **(4)**.

4.7.2. Análise termogravimétrica

De todas as amostras submetidas à análise térmica, o composto **(12)** revelou o padrão de decomposição mais simples, exibindo apenas uma perda de massa no termograma (Figura 74), correspondente a 42,34% (valor calculado igual a 39,95%). Este percentual se refere à decomposição do ligante fenilseleninato, sendo que o resultado indica que o polímero de coordenação é termicamente estável até a temperatura de aproximadamente 274 °C. Em acordo com as demais análises e diferentemente de todos os outros compostos, o termograma de **(12)** confirma a ausência de solvente de cristalização ou de moléculas de água coordenadas ao centro metálico de Pb^{II}.

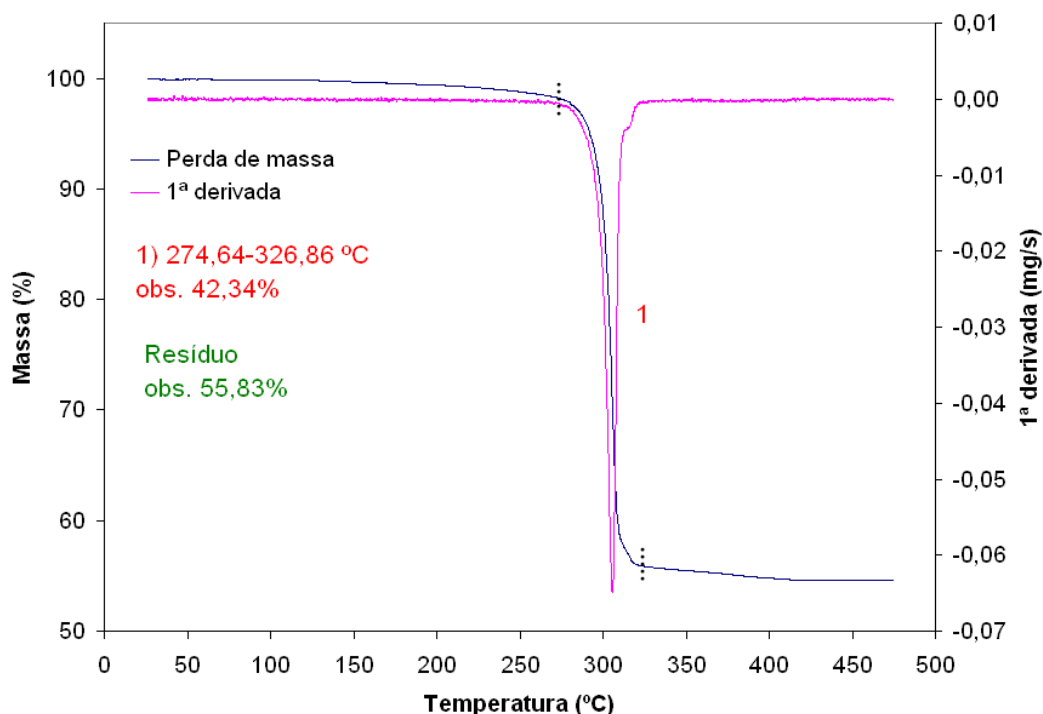


Figura 74. Termograma obtido para o composto **(12)**.

4.7.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld

Uma vez que a estrutura cristalina do composto **(12)** foi elucidada por difração de raios-X em monocristal, um estudo mais detalhado do composto na forma de pó foi realizado empregando-se o método de Rietveld. Na Figura 75 encontram-se mostrados os difratogramas de raios-X em pó experimental e simulado para o polímero de coordenação **(12)**. A partir do refinamento dos dados obtidos com o pó desse composto, foram obtidos novos parâmetros de cela unitária compatíveis àqueles determinados com o monocristal, conforme é mostrado na Tabela 33. Alguns picos com intensidades significativas foram indexados com o auxílio do programa TOPAS³⁵ para uma melhor comparação entre os difratogramas observado e calculado (Tabela 34).

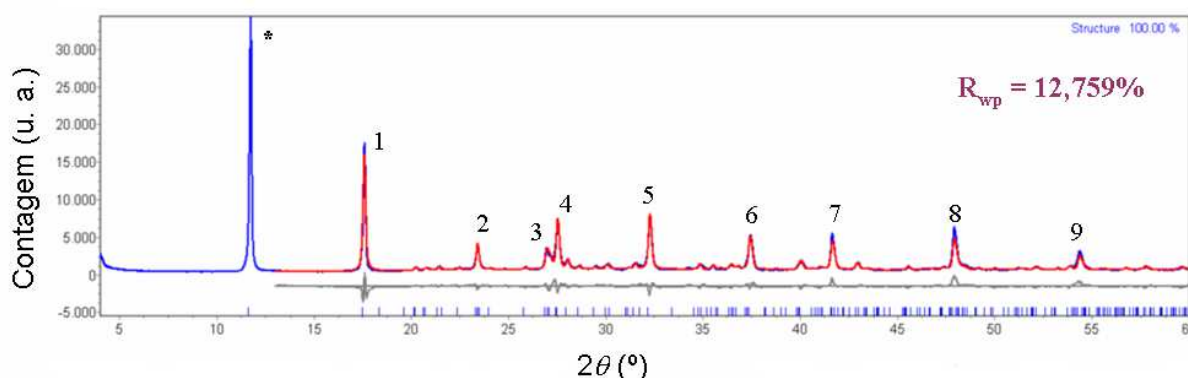


Figura 75. Difratograma de raios-X em pó para o complexo **(12)** (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis); (*) aponta o pico que não foi incluído no refinamento.

Tabela 33. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(12)**.

Difração de raios-X em monocristal (100 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 9,0140(3) \text{ \AA}$	$a = 9,0611(10) \text{ \AA}$
$b = 4,8547(1) \text{ \AA}$	$b = 4,8952(4) \text{ \AA}$
$c = 30,1584(10) \text{ \AA}$	$c = 30,4397(12) \text{ \AA}$
$\beta = 92,836(2)^\circ$	$\beta = 92,685(6)^\circ$
$V = 1318,12(7) \text{ \AA}^3$	$V = 1348,71(19) \text{ \AA}^3$

Tabela 34. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto **(12)** e índices de Miller para os picos com intensidade significativa.

Pico	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) calc.	d_{hkl} (\AA) calc.	$2\theta_{hkl}$ ($^{\circ}$) obs.	d_{hkl} (\AA) obs.	h k l
*	11,6320	7,6016	11,7511	7,5248	0 0 4
1	17,4858	5,0677	17,6036	5,0341	0 0 6
2	23,4985	3,7829	23,4192	3,7955	1 -1 -4
3	27,0710	3,2912	26,9860	3,3014	2 1 1
4	27,4567	3,2458	27,5482	3,2353	1 1 6
5	32,1661	2,7806	32,2855	2,7705	0 1 9
6	37,3710	2,4044	37,4744	2,3980	3 1 4
7	41,5463	2,1719	41,6495	2,1667	0 0 14
8	48,0653	1,8914	47,9444	1,8959	2 -2 -8
9	54,2590	1,6892	54,3591	1,6864	0 0 18

4.7.4. Estrutura cristalina

Na estrutura cristalina do composto **(12)** a cela unitária é composta por quatro fórmulas elementares. Cada fórmula elementar é constituída por um ligante fenilseleninato e por metade do cátion Pb^{II} . Os centros metálicos de Pb^{II} encontram-se situados sobre os eixos cristalográficos de rotação–translação de ordem 2 (2_1). Na Figura 76 é mostrada uma projeção da unidade assimétrica do composto **(12)**, evidenciando o átomo de Pb^{II} coordenado por seis átomos de oxigênio provenientes do ligante fenilseleninato. Apenas um destes átomos de oxigênio pertence à unidade assimétrica, sendo os demais gerados por simetria.

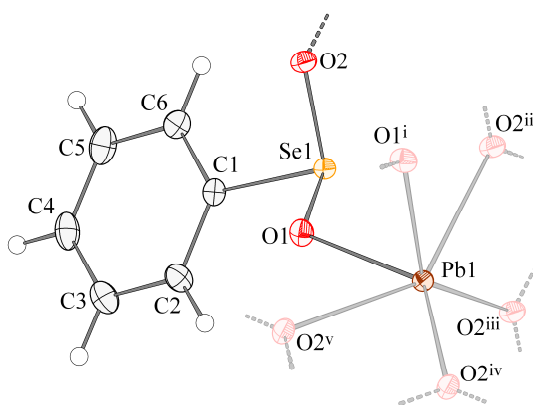


Figura 76. Projeção da unidade assimétrica do composto **(12)**. Os átomos gerados por simetria são mostrados com cores mais claras. Probabilidade dos elipsóides: 50%. Simetria: i $1/2-x, y, 1-z$, ii $1-x, -y, 1-z$, iii $x, -1+y, z$, iv $1/2-x, -1+y, 1-z$ e v $-1/2+x, -y, z$.

No composto **(12)**, o centro metálico de Pb^{II} possui um número de coordenação igual a seis. Entretanto para efeito da determinação da geometria de coordenação é necessário levar em consideração o par de elétrons isolado do elemento Pb. Este par de elétrons é responsável pela distorção observada na geometria octaédrica verificada no composto **(12)**, conforme se encontra ilustrado na projeção situada na Tabela 35.

O comprimento das ligações Pb–O situa-se na faixa que varia de 2,375(2)–2,8544(19) Å, valores um pouco menores do que a média observada para compostos similares contendo Pb^{II} que apresentam um número de coordenação igual a seis (2,56(16) Å, 25 compostos encontrados, 144 observações no total) buscados no C.S.D.¹⁵ Em geral, os comprimentos das ligações Pb–O são próximos ao valor da soma dos raios covalentes (2,20 Å). Os comprimentos de 2,8544 Å se encontram bastante afastados da soma dos raios covalentes, devido ao efeito da geometria octaédrica hemidirecional adotada pelo centro metálico. No ligante fenilseleninato, os comprimentos das ligações Se–O observados são muito próximos do valor médio que foi verificado para os compostos anteriormente discutidos (aproximadamente 1,68 Å). De acordo com a Tabela 35, o valor do ângulo da ligação O–Se–O se encontra significativamente abaixo do esperado (cerca de 106°) quando comparado com os compostos relatados anteriormente.¹²

Tabela 35. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o polímero de coordenação **(12)**.

Pb(1)-O(1)	2,375(2)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1)	92,79(11)
Pb(1)-O(1) ⁱ	2,375(2)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	73,75(7)
Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	2,4925(19)	O(1)-Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	80,09(7)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2,8544(19)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(2) ^v	80,09(7)
Pb(1)-O(1) ^{iv}	2,8544(19)	O(1)-Pb(1)-O(2) ^v	73,75(7)
Pb(1)-O(2) ^v	2,4925(19)	O(2) ⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ^v	141,75(10)
Se(1)-O(2)	1,689(2)	O(2)-Se(1)-O(1)	104,93(10)
Se(1)-O(1)	1,7037(19)		

Simetria: ⁱ1/2–x, y, 1–z, ⁱⁱ1–x, –y, 1–z, ⁱⁱⁱx, –1+y, z, ^{iv}1/2–x, –1+y, 1–z e ^v–1/2+x, –y, z.

Chumbo divalente apresenta geometrias de coordenação holodirecionadas e hemidirecionadas (Figura 77). Para números de coordenação de 2 a 5, os compostos normalmente adotam geometrias hemidirecionadas, e para números de coordenação 9 e 10, os compostos usualmente possuem geometrias holodirecionadas. Nas geometrias hemidirecionadas, o par isolado de elétrons do

átomo de Pb^{II} afeta os comprimentos das ligações, distorcendo significativamente o ambiente de coordenação. Ambos os tipos de geometrias são encontradas para compostos com números de coordenação intermediários (6–8), e neste caso há dependência da natureza dos átomos doadores e da repulsão estérica dos ligantes. Quando átomos doadores eletronegativos como oxigênio ou nitrogênio estão coordenados, estruturas hemidirecionadas são energeticamente favorecidas. Devido a estas características, estudos estão sendo realizados no sentido de avaliar o efeito estrutural do par isolado $6s^2$ em complexos de Pb^{II} com diversos ligantes, além de propriedades fotoluminescentes.^{52,53,54}

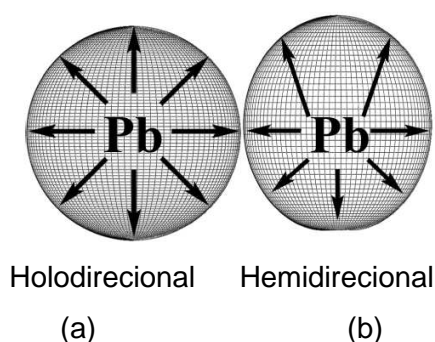


Figura 77. (a) Comprimentos de ligação simétricos em um complexo Pb^{II} com ausência de atividade do par isolado de elétrons. (b) Comprimentos de ligação hemidirecionados: ligações curtas distante do par isolado, e ligações alongadas próximo ao par isolado em um complexo com atividade do par isolado de elétrons.

O tipo de geometria de coordenação adotada pelo átomo de Pb^{II} no composto **(12)** é octaédrica hemidirecionada. Essa geometria distorcida é verificada também no cluster polimérico de Pb^{II} sintetizado e caracterizado anteriormente *catena*-poli- $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$ (Figura 78) envolvendo o ligante difenilfosfinato (Ph_2PO_2^-), que apresenta similaridade com os ligantes seleninatos e selenonatos apresentados neste trabalho.⁵⁵

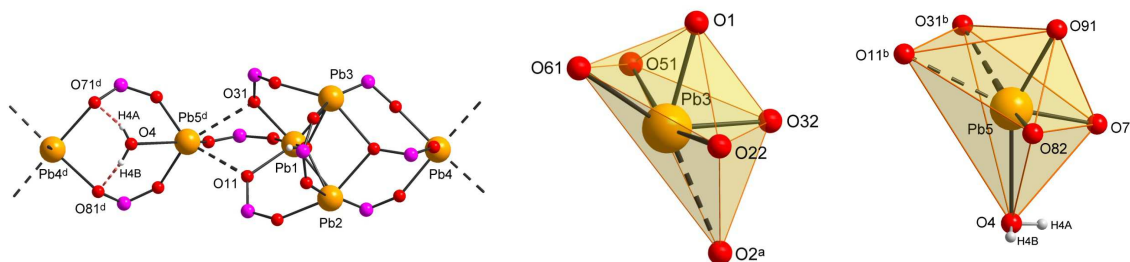


Figura 78. Projeção de parte da estrutura polimérica do cluster *catena*-poli- $[\{\text{Pb}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\}(\mu_3\text{-O}_2\text{PPh}_2)_3\text{Pb}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)_2\{\text{Pb}(\text{OH}_2)\}(\mu\text{-O}_2\text{PPh}_2)]_n \cdot 0,62\text{CH}_3\text{OH} \cdot 0,38\text{H}_2\text{O}$ (à esquerda); geometrias octaédricas hemidirecionadas verificadas para os átomos Pb3 e Pb5 (à direita).⁵⁵

Quatro átomos de oxigênio provenientes do ligante fenilseleninato formam um plano médio, conforme mostrado na projeção da Figura 79. Verifica-se que o centro metálico de Pb^{II} neste caso apresenta um desvio de 0,2593 deste plano médio. Estes desvios são muito característicos em compostos contendo Pb^{II} e foram observados anteriormente em polímeros de coordenação formados a partir da utilização de ligantes do tipo fosfinato, que são similares estruturalmente aos seleninatos.⁵⁵ O par de elétrons isolado é um fator muito importante para a explicação destes desvios, uma vez que favorece as distorções observadas nas geometrias de coordenação.

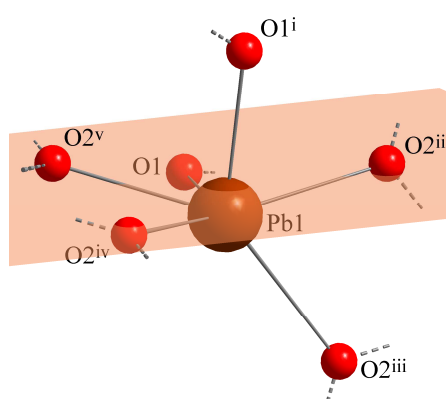


Figura 79. Desvio relativo do átomo de Pb^{II} quanto ao plano médio equatorial formado por quatro átomos de oxigênio provenientes do ligante fenilseleninato. Simetria: ⁱ $1/2-x, y, 1-z$, ⁱⁱ $1-x, -y, 1-z$, ⁱⁱⁱ $x, -1+y, z$, ^{iv} $1/2-x, -1+y, 1-z$ e ^v $-1/2+x, -y, z$.

A análise da estrutura do composto **(12)** na direção do eixo cristalográfico *b* evidencia que as unidades poliédricas compartilham arestas entre si (Figura 80), formando um arranjo onde vários octaedros distorcidos empacotados estruturam pilares que crescem na direção [100] através de pontes realizadas pelas moléculas do ligante fenilseleninato. Cada uma destas unidades poliédricas relaciona-se com a anterior/posterior através dos eixos de rotação–translação de ordem 2 (2_1), perpendiculares ao plano cristalográfico *ac*. As pontes do ligante fenilseleninato também promovem o crescimento dos pilares inorgânicos na direção [010].

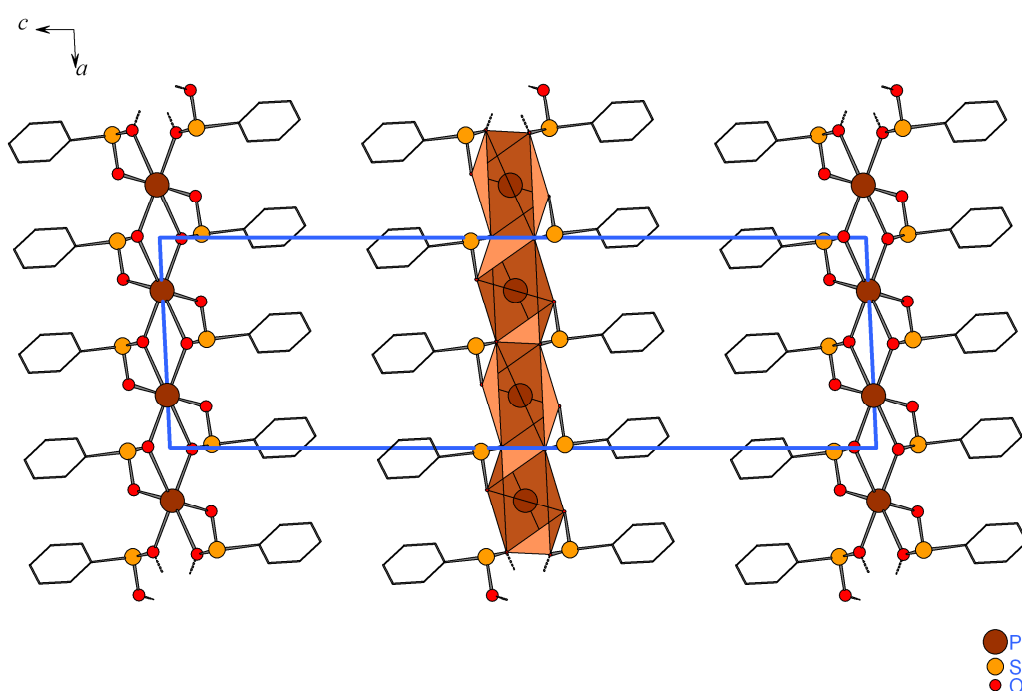


Figura 80. Projeção da cela unitária do composto **(12)** na direção cristalográfica [010]. Os grupamentos fenila foram representados como linhas e os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza.

Com relação ao empacotamento na cela unitária, observa-se a ocupação de quatro arestas opostas entre si por quatro unidades octaédricas distorcidas, conforme a projeção mostrada à esquerda da Figura 81. Duas unidades octaédricas adicionais ocupam o centro da cela unitária. As camadas do composto bidimensional **(12)** são formadas paralelamente ao plano cristalográfico *ab* (Figura 81, à direita), apresentando uma distância interplanar igual a 15,3021(7) Å (aproximadamente metade do comprimento do eixo cristalográfico *c*, 30,1584(10) Å). O espaço vazio entre as lâminas inorgânicas é preenchido pelos grupamentos fenila provenientes

dos ligantes fenilseleninato, uma característica de empacotamento observada também nas estruturas bidimensionais anteriormente discutidas.

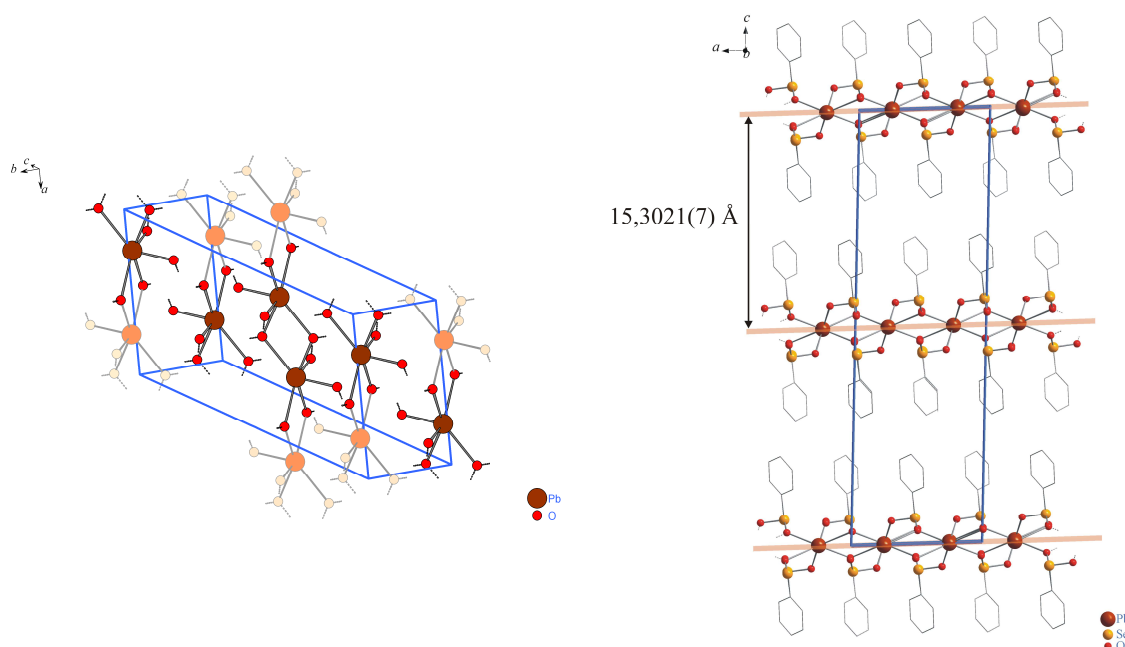


Figura 81. Projeções de empacotamento no cristal do polímero de coordenação **(12)**: disposição das unidades octaédricas distorcidas na cela unitária (à esquerda) e camadas adjacentes paralelas ao plano cristalográfico *ab* evidenciando a distância interplanar (à direita).

4.8. Discussão dos compostos *phyllo*-poli-[Ag- μ -(O₂SePh)] **(13)** e [Ag(O₂SePh)(PPh₃)₂] **(14)**

Para a síntese do complexo molecular [Ag(O₂SePh)(PPh₃)₂] **(14)**, foi utilizado como material de partida o polímero de coordenação *phyllo*-poli-[Ag- μ -(O₂SePh)] **(13)** que foi previamente sintetizado e descrito por Machado em 2006.¹⁹ Por essa razão esses dois compostos serão discutidos em conjunto. Como anteriormente o composto **(13)** não foi submetido à análise termogravimétrica, neste trabalho a síntese foi novamente realizada e os dados da decomposição térmica incluídos nos resultados.

4.8.1. Estudo espectroscópico

A análise do composto **(14)** por espectroscopia de infravermelho revelou bandas compatíveis com os compostos anteriormente discutidos, com relação à presença do ligante fenilseleninato (Figura 82). Uma banda de absorção adicional importante é observada em $1095,7\text{ cm}^{-1}$ que é correspondente ao estiramento $\nu_{\text{P-C}_{\text{ar}}}$ do co-ligante trifenilfosfina.³⁹ A banda $\nu_{\text{as}}\text{Se-O}$ no composto **(14)** apresenta-se em $793,8\text{ cm}^{-1}$ e a banda $\nu_{\text{s}}\text{Se-O}$ em $768,6\text{ cm}^{-1}$. No caso do composto **(13)**, os estiramentos assimétrico e simétrico se situam a $818,8$ e $739,2\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.⁴⁰

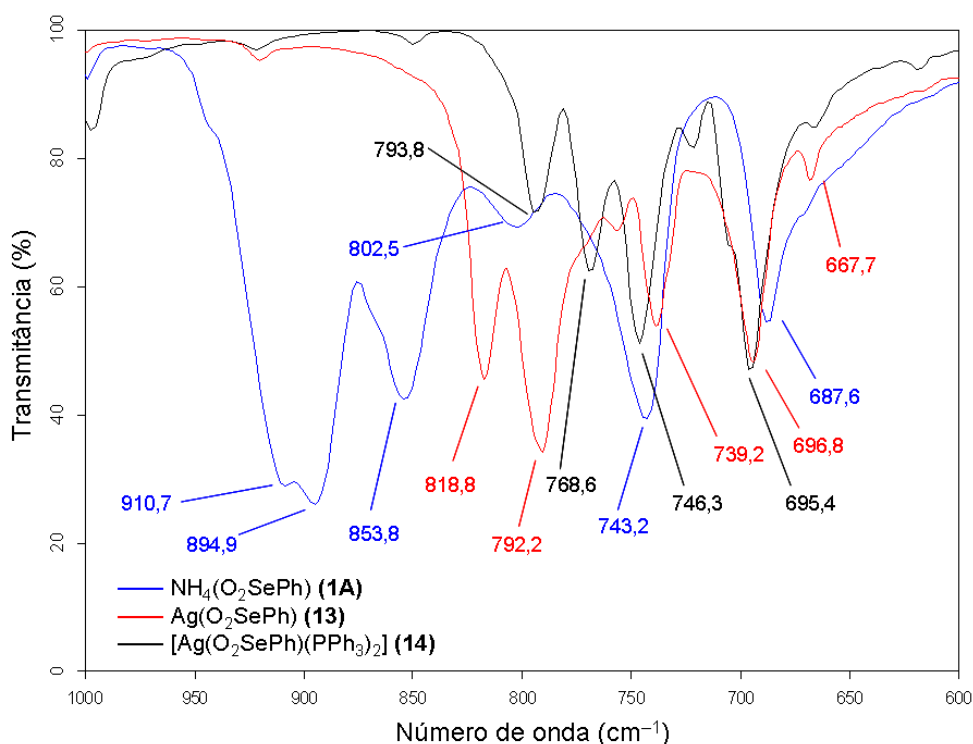


Figura 82. Espectros de infravermelho dos complexos **(1A)**, **(13)** e **(14)** na região de $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$.

4.8.2. Análise termogravimétrica

Para o polímero de coordenação **(13)**, o termograma obtido revela duas perdas de massa distintas indicadas pela primeira derivada (Figura 83). O composto é estável até a temperatura de $197,25\text{ °C}$, sendo que as duas perdas de massa

somadas perfazem 48,99%, referente à decomposição do ligante fenilseleninato (valor calculado igual a 52,72%).

O termograma do composto **(14)** apresenta também duas perdas de massa (Figura 84). A primeira ocorre na faixa de temperatura que varia de 55,95–157,79 °C, representando 3,50% de perda. A análise da estrutura cristalina sugere a presença de uma molécula de acetona atuando como solvato, mas o valor calculado para esta molécula é de 6,61%. O resultado baseado na termogravimetria indica que ocorreu perda do solvente de cristalização durante o envio da amostra para análise, não se obtendo um resultado satisfatório neste caso. Entretanto, o valor observado de 81,59% é bastante coerente e se refere à decomposição do complexo a temperatura de aproximadamente 174 °C, liberando os ligantes fenilseleninato e trifenilfosfina (valor total calculado igual a 81,10%). Para o estágio número 2 de perda de massa verifica-se através da primeira derivada a saída de cada um dos ligantes em processos distintos.

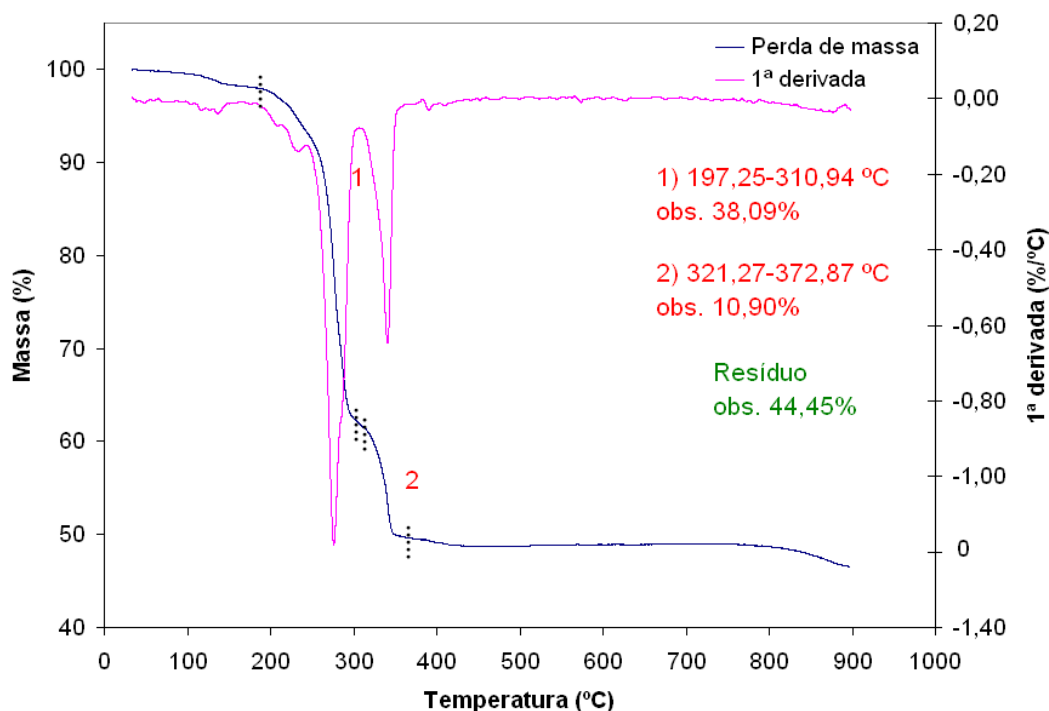


Figura 83. Termograma obtido para o composto **(13)**.

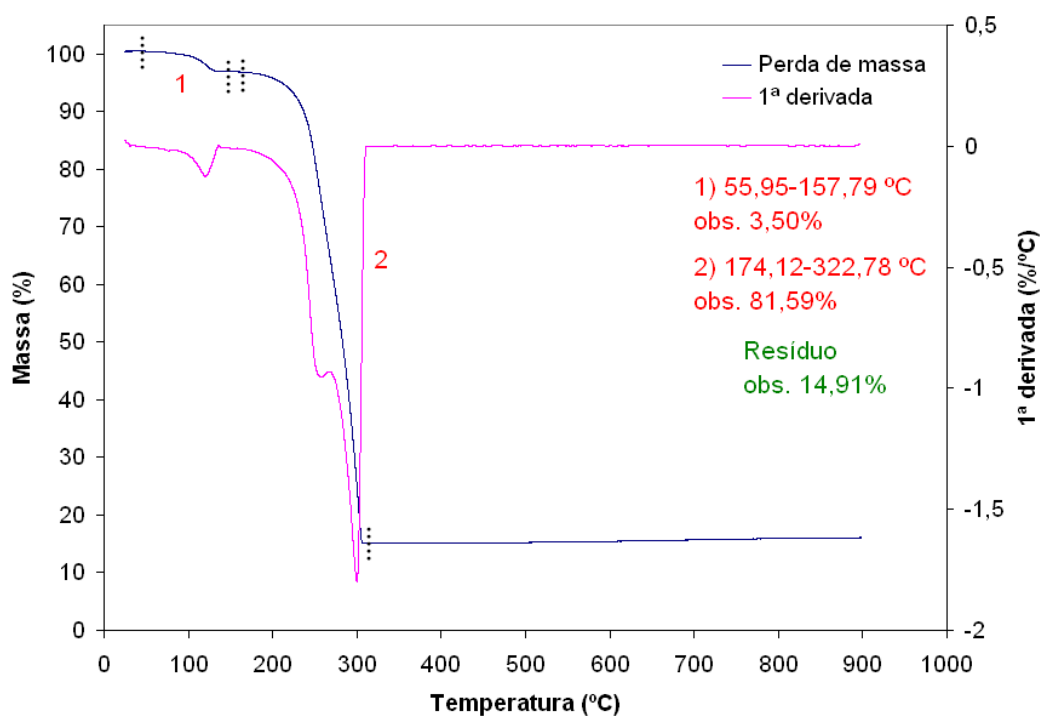


Figura 84. Termograma obtido para o composto **(14)**.

4.8.3. Cristalografia em pós: método de Rietveld

Conhecendo-se a estrutura cristalina do composto **(14)**, os dados obtidos com o monocristal foram utilizados para simular um difratograma de raios-X em pó com o auxílio do programa TOPAS.³⁵ A correlação entre os difratogramas observado (pó) e simulado (monocristal) foi satisfatória, conforme se pode observar na sobreposição mostrada na Figura 85. A partir dos dados obtidos com o pó do composto **(14)** foram obtidos novos parâmetros de cela unitária bastante próximos daqueles que foram observados a partir do monocristal (Tabela 36). A indexação de alguns picos com intensidades significativas foi realizada com o auxílio do programa TOPAS³⁵ e encontram-se listados na Tabela 37. O pico número 4 possui grande diferença entre os valores de intensidade calculado e observado, devido ao efeito da orientação preferencial. Neste caso como não se observou efeito negativo nos demais picos, optou-se por não aplicar correção à intensidade, mesmo porque a aplicação da correção não resultou em uma redução significativa do índice de discordância R_{wp} .

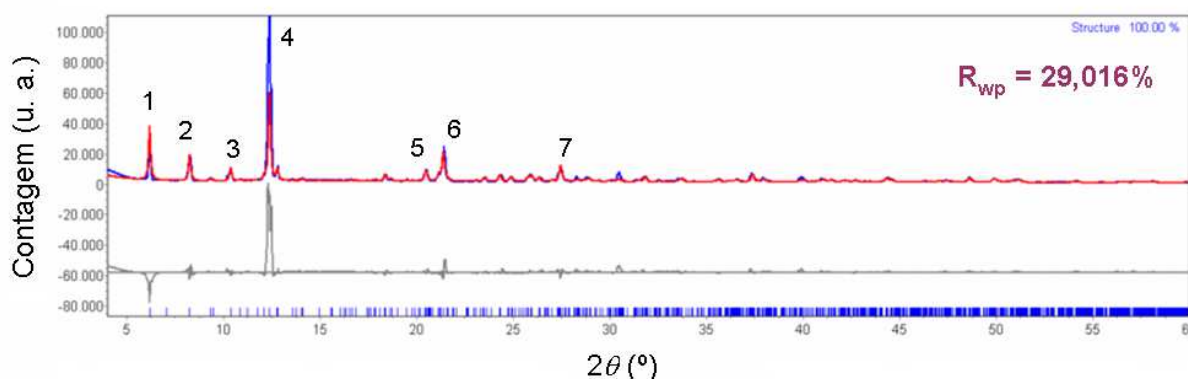


Figura 85. Difratoograma de raios-X em pó para o complexo **(14)** (linha azul); difratograma de raios-X em monocristal simulado pelo programa TOPAS (linha vermelha); erro de correlação calculado entre os dois difratogramas comparados (linha cinza); picos previstos (barras verticais azuis).

Tabela 36. Parâmetros de cela unitária obtidos por difração de raios-X em monocristal e por simulação com dados obtidos por difração de raios-X em pó para o composto **(14)**.

Difração de raios-X em monocristal (100 K)	Difração de raios-X em pó (298 K)
$a = 28,9735(13) \text{ \AA}$	$a = 29,351(5) \text{ \AA}$
$b = 10,0017(3) \text{ \AA}$	$b = 10,054(6) \text{ \AA}$
$c = 25,3673(8) \text{ \AA}$	$c = 25,766(9) \text{ \AA}$
$\beta = 103,0990(10)^\circ$	$\beta = 103,059(15)^\circ$

Tabela 37. Valores observados e calculados de $2\theta_{hkl}$ ($^\circ$) e de d_{hkl} (\AA) para o composto **(14)** e índices de Miller para os picos com intensidade significativa.

Pico	$2\theta_{hkl}$ ($^\circ$) calc.	d_{hkl} (\AA) calc.	$2\theta_{hkl}$ ($^\circ$) obs.	d_{hkl} (\AA) obs.	h k l
1	6,259	14,1091	6,2134	14,2133	2 0 0
2	8,371	10,5535	8,3093	10,6323	0 0 2
3	10,524	8,3993	10,3857	8,5108	-4 0 2
4	12,224	7,2348	12,3836	7,1418	-3 -1 2
5	12,910	6,8519	12,8341	6,8921	3 1 0
6	20,419	4,3458	20,4734	4,3345	5 1 1
7	21,431	4,1429	21,4332	4,1425	3 1 3
8	27,519	3,2387	27,4859	3,2425	1 3 1

4.8.4. Estrutura cristalina

A análise por difração de raios-X em monocristal revelou que o polímero de coordenação **(13)** apresenta uma estrutura bidimensional que se expande no plano cristalográfico ab , onde a distância entre as camadas adjacentes é igual a 14,9676 \AA . O crescimento do polímero ocorre em ambas as direções cristalográficas [100] e

[010] unicamente por ligações entre os centros metálicos de Ag^{I} e os átomos de oxigênio do ligante fenilseleninato. Conforme se pode visualizar na Figura 86, as moléculas do ligante interligam os átomos metálicos através de conexões em forma de pontes. Na mesma projeção observa-se ainda que em cada um dos quadrados formados por dois átomos de oxigênio e dois átomos de Ag^{I} existe um centro de inversão cristalográfico.¹⁹

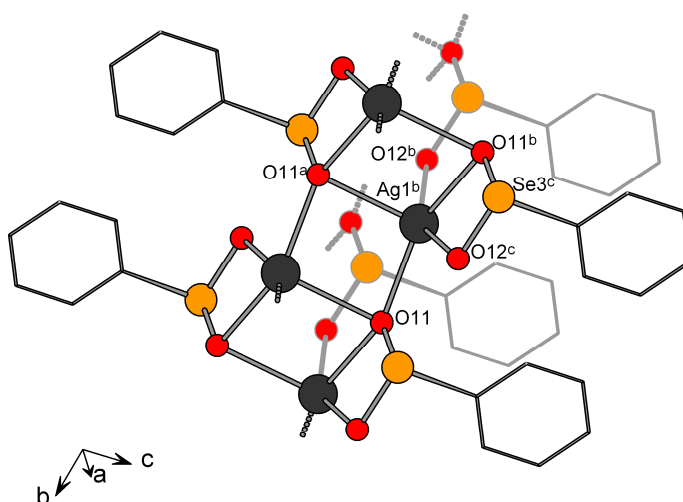


Figura 86. Projeção da estrutura do polímero de coordenação **(13)** evidenciando os átomos de Ag^{I} com uma geometria piramidal de base quadrada distorcida. Os átomos de hidrogênio foram omitidos por motivo de clareza (Simetria: $^a1-x, 1-y, -z, ^b x, -1+y, z, ^c 1+x, -1+y, z$).

Na presença de dois equivalentes de trifenilfosfina em acetona, o polímero de coordenação **(13)** é quebrado, formando unidades moleculares do complexo **(14)** (Figura 87). Este complexo apresenta uma estrutura cristalina onde em cada unidade molecular os dois equivalentes de trifenilfosfina adicionados são incorporados, permanecendo o ligante fenilseleninato em um modo de coordenação quelato em relação ao átomo de Ag^{I} . Dessa maneira, verifica-se um ângulo O21-Se1-O22 igual a $102,92(11)^\circ$, que é um valor consideravelmente menor do que aqueles observados nos compostos anteriormente discutidos (aproximadamente 106°).

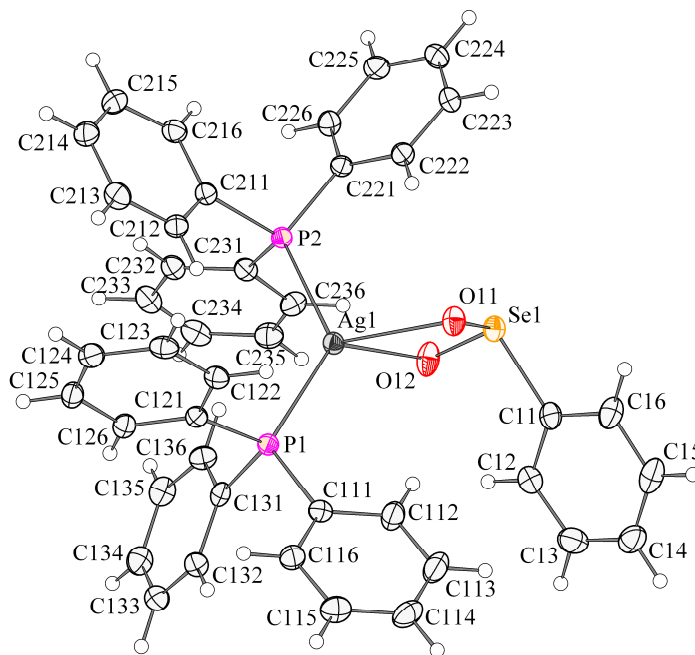


Figura 87. Projeção da unidade assimétrica do composto **(14)** evidenciando o centro metálico de Ag^{I} em um ambiente de coordenação tetraédrico. Probabilidade dos elipsóides: 50%.

O ambiente de coordenação tetraédrico no complexo **(14)** apresenta duas ligações $\text{Ag}-\text{O}$ envolvendo o ligante fenilseleninato ($\text{Ag1}-\text{O21} = 2,3901(31) \text{ \AA}$ e $\text{Ag1}-\text{O22} = 2,5165(37) \text{ \AA}$) e duas ligações $\text{Ag}-\text{P}$ envolvendo o ligante trifenilfosfina ($\text{Ag1}-\text{P1} = 2,4164(11) \text{ \AA}$ e $\text{Ag1}-\text{P2} = 2,4648(8) \text{ \AA}$), Tabela 38. Observa-se que a ligação $\text{Ag1}-\text{O21}$ é mais curta do que $\text{Ag1}-\text{O22}$ e que ambos os comprimentos são significativamente diferentes do valor médio encontrado no C.S.D.,¹⁵ $2,44(3) \text{ \AA} - 209$ ligações $\text{Ag}-\text{O}$ observadas. Os valores observados para os comprimentos das ligações $\text{Ag}-\text{O}$ ficam próximos da soma dos raios covalentes ($2,26 \text{ \AA}$) dos elementos envolvidos. A diferença entre os comprimentos das ligações $\text{Ag1}-\text{P1}$ e $\text{Ag1}-\text{P2}$ é menor, sendo que os dois valores se encontram abaixo da média encontrada no C.S.D.,¹⁵ $2,51(13) \text{ \AA} - 209$ ligações $\text{Ag}-\text{P}$ observadas. No total, 105 compostos similares foram encontrados, contendo Ag^{I} em um ambiente de coordenação tetraédrico constituído por dois átomos de P e dois átomos de O. As ligações $\text{Ag}-\text{P}$ são caracterizadas por comprimentos que ficam abaixo das somas dos raios covalentes ($2,59 \text{ \AA}$). Devido ao modo de coordenação quelato adotado pelo ligante fenilseleninato, praticamente não existe diferença entre os comprimentos das

ligações Se1–O21 e Se1–O22, indicando a deslocalização da carga negativa sobre o fragmento O21–Se1–O22.

Tabela 38. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o composto **(14)**.

Ag(1)-O(22)	2,515(2)	O(21)-Ag(1)-P(1)	120,21(6)
Ag(1)-O(21)	2,391(2)	O(21)-Ag(1)-P(2)	111,49(6)
Ag(1)-P(2)	2,4649(8)	P(1)-Ag(1)-P(2)	126,24(3)
Ag(1)-P(1)	2,4169(8)	O(2)-Ag(1)-O(22)	64,74(7)
Se(1)-O(22)	1,680(2)	P(1)-Ag(1)-O(22)	120,79(6)
Se(1)-O(21)	1,681(2)	P(2)-Ag(1)-O(22)	93,07(6)
		O(22)-Se(1)-O(21)	102,92(11)

Uma molécula de acetona solvatada foi encontrada na estrutura cristalina do complexo **(14)**, sendo sugerida pela análise cristalográfica. Entretanto, não foi possível localizar com precisão os átomos dessa molécula na cela unitária. Com o objetivo de remover a densidade eletrônica correspondente ao solvato foi utilizado o comando SQUEEZE via programa PLATON.³³ Como resultado foram encontrados vãos na estrutura que correspondem a um volume total de 273,9 Å³ ocupado pelas moléculas do solvato (Figura 88).

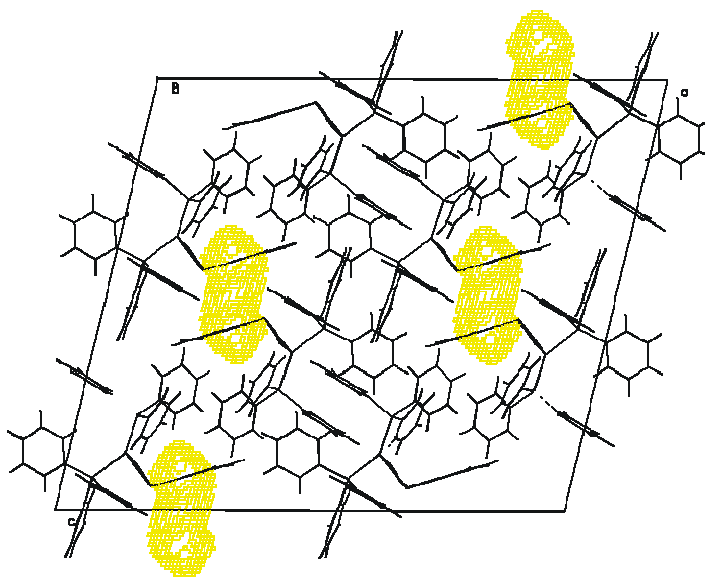


Figura 88. Diagrama calculado pelo programa PLATON³³ mostrando a localização dos vãos na cela unitária ocupados pelas moléculas de acetona.

As moléculas do composto **(14)** apresentam um empacotamento na cela unitária onde se observam interações do tipo Se... π , envolvendo o átomo de selênio

e o sistema de elétrons π dos grupamentos fenila (Figura 89, à direita). Essas interações ocorrem entre ligantes fenilseleninato de moléculas distintas do complexo **(14)** e apresentam uma distância de 3,7470(5) Å do átomo de selênio ao centro do anel aromático da molécula adjacente. O valor dessa distância é semelhante àquele encontrado nos compostos anteriores e menor do que aquele encontrado no C.S.D.,¹⁵ 3,69(17) Å (138 estruturas encontradas contendo 154 fragmentos com interações $\text{Se}\cdots\pi$, cujas distâncias variam de 3,303–3,996 Å).

O conteúdo da unidade assimétrica é reproduzido na cela unitária através dos centros de inversão cristalográficos e dos eixos de rotação–translação de ordem 2 (eixos 2_1). A combinação da operação de simetria rotação–translação na direção [100] com a aplicação de um plano de espelhamento paralelo ao eixo cristalográfico a é responsável pela criação do operador $2/a$ na direção [010], que permite a reprodução do conteúdo da cela unitária no plano cristalográfico ac (Figura 89, à esquerda).

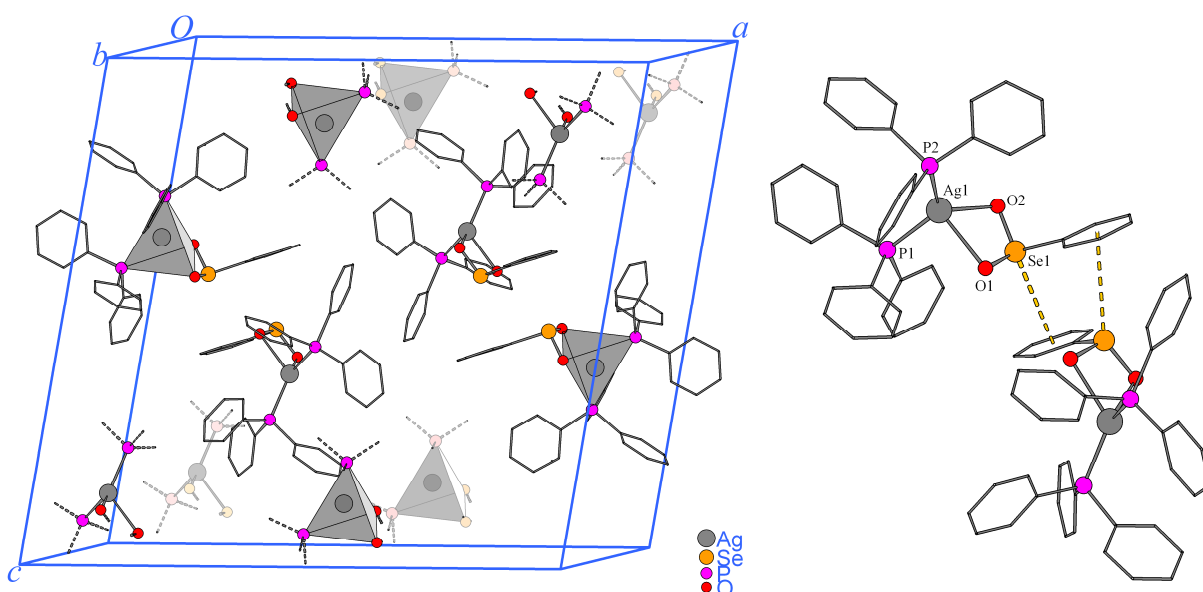


Figura 89. Projeção da cela unitária do composto **(14)** exibindo o empacotamento das estruturas moleculares e os poliedros de coordenação tetraédricos ao redor dos átomos de Ag^{I} (à esquerda); em detalhe, duas moléculas do composto **(14)** evidenciando interações do tipo $\text{Se}\cdots\pi$ (à direita).

4.9. Discussão dos compostos *phyllo*-poli-[Ag- μ -(O₂SeC₆H₄Br)] (15) e [Ag₆- μ -(SeC₆H₄Br)₆(PPh₃)₅] (16)

Os compostos *phyllo*-poli-[Ag- μ -(O₂SeC₆H₄Br)] (15) e [Ag₆- μ -(SeC₆H₄Br)₆(PPh₃)₅] (16) serão discutidos em conjunto, uma vez que o cluster (16) foi obtido a partir do polímero de coordenação (15). Inicialmente, os compostos (15) e (16) foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X em pó e análise elementar. As duas primeiras análises fornecem informações úteis para a diferenciação dos compostos quanto à simetria cristalina, uma vez que não foi possível a obtenção de cristais do composto (15) para proceder a determinação da estrutura cristalina.

4.9.1. Estudo espectroscópico

A análise por espectroscopia de infravermelho foi utilizada para comparar o padrão de bandas registrado para o composto (15) com o sal de amônio do ácido 4-bromofenilselenínico. Na sobreposição de espectros mostrada na Figura 89 observa-se que as bandas referentes ao ligante 4-bromofenilseleninato podem ser verificadas no espectro do composto (15) (ν_s Se-O: 789,2 cm⁻¹ e ν_{as} Se-O: 820,8 cm⁻¹).⁴⁰ A dissolução desse polímero de coordenação em acetona foi realizada empregando-se o co-ligante trifenilfosfina – assim como foi realizado também para o composto (14), ocorrendo a formação de uma solução com coloração amarela. A coordenação da trifenilfosfina ao centro metálico de Ag^I em uma amostra de cristais amarelos do produto final foi confirmada preliminarmente através de espectroscopia de infravermelho (Figura 90), analisando-se a presença da banda característica referente ao estiramento da ligação P-C_{ar} situada a 1093,4 cm⁻¹ (Anexo C19).³⁹ Devido à redução do ligante 4-bromofenilseleninato para 4-bromofenilselenolato, a região de 600–900 cm⁻¹ é bastante distinta entre os compostos (15) e (16).

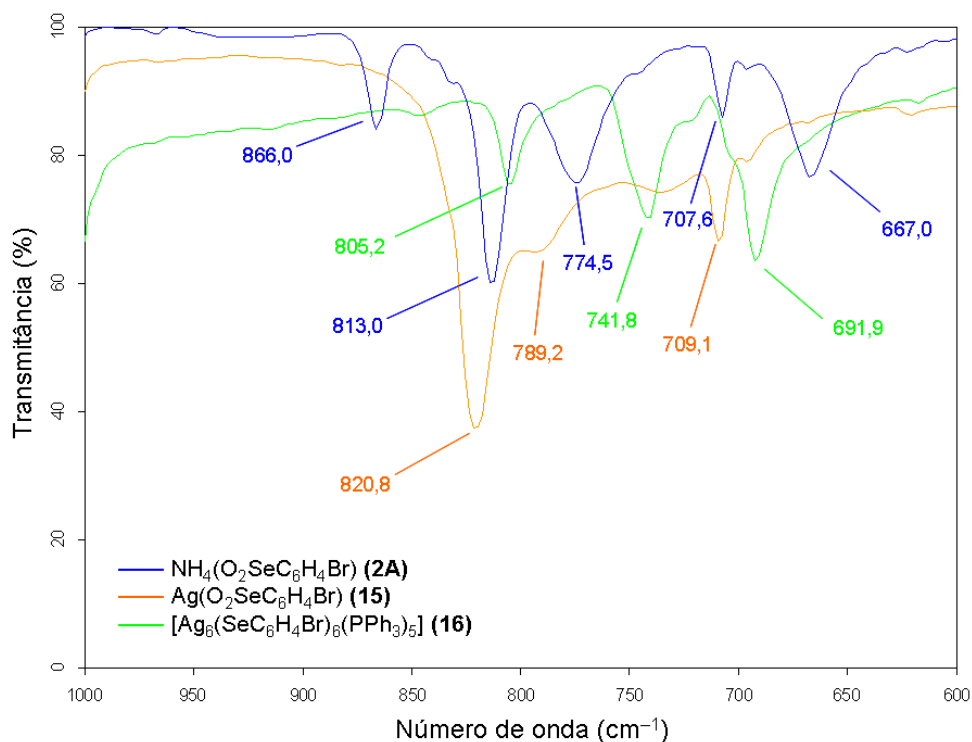


Figura 90. Espectros de infravermelho dos compostos **(2A)**, **(15)** e **(16)** na região de 1000–600 cm^{-1} .

Diferentemente do composto **(14)** que é um complexo mononuclear, a análise por difração de raios-X em monocristal do composto **(16)** revela a formação de um cluster contendo múltiplos núcleos de Ag^{I} . A análise da estrutura cristalina do produto final sugere que ocorra a redução do ligante 4-bromofenilseleninato para o ligante 4-bromofenilselenolato que se coordena ao centro metálico de Ag^{I} . Parte da trifenilfosfina utilizada é então oxidada, formando óxido de trifenilfosfina que foi filtrado ao final da reação e submetido à análise por espectroscopia de infravermelho (Figura 91). Observou-se a banda característica do estiramento $\text{P}=\text{O}$ a 1190,74 cm^{-1} .

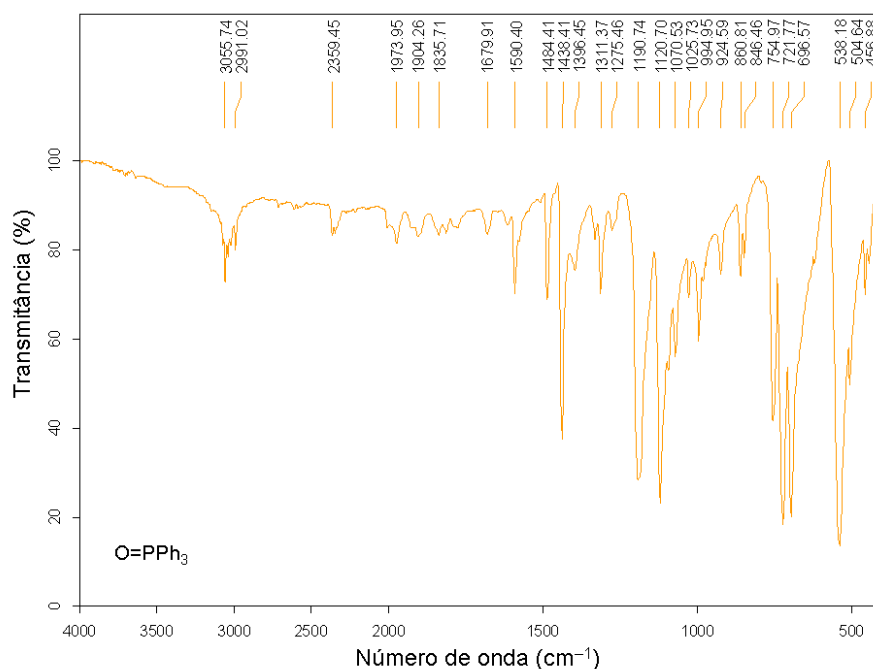


Figura 91. Espectro de infravermelho do óxido de trifenilfosfina separado a partir da reação de obtenção do composto **(16)**.

4.9.2. Análise termogravimétrica

O polímero de coordenação **(15)** apresenta um termograma simples, com apenas uma perda de massa (Figura 92). Este composto é termicamente mais

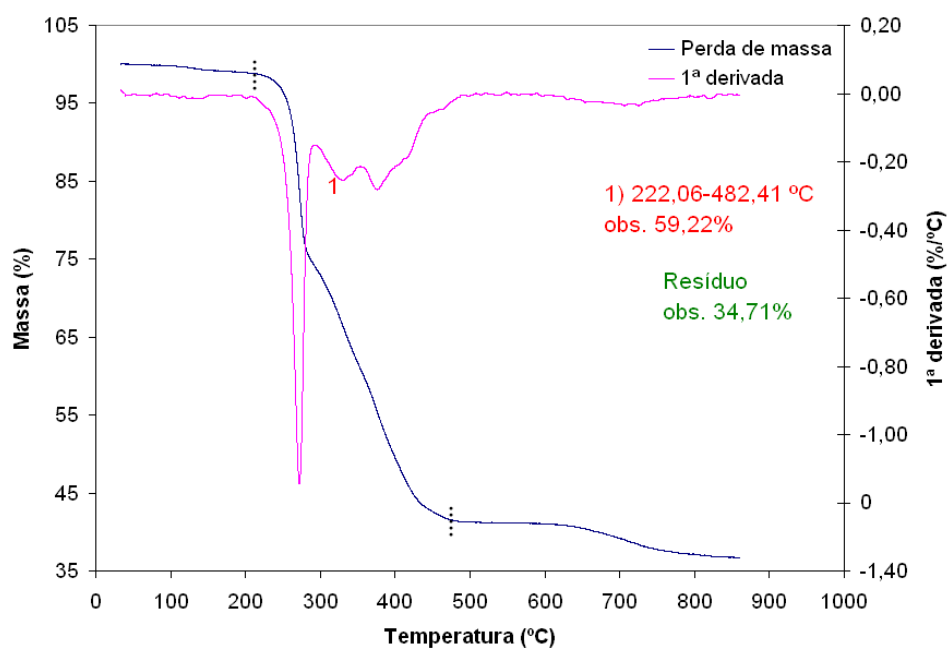


Figura 92. Termograma obtido para o composto **(15)**.

estável do que seu análogo **(13)** contendo o ligante fenilseleninato, iniciando sua decomposição a uma temperatura de 222,06 °C. A perda de massa de 59,22% é referente à perda do ligante 4-bromofenilseleninato, onde o valor calculado é igual a 62,77%.

4.9.3. Difração de raios-X em pó

A diferença na simetria cristalina dos compostos **(13)** e **(15)** observada através de espectroscopia de infravermelho é confirmada pela análise de difração de raios-X em pó. No difratograma registrado para o composto **(15)**, o pico de mais alta intensidade apresenta um valor de $2\theta = 4,6326^\circ$ (Figura 93). Baseando-se no composto similar **(13)**, esse resultado sugere que o composto **(15)** é também um polímero de coordenação bidimensional que apresenta uma distância interplanar igual a aproximadamente 19,0592 Å.¹⁹ Como nos demais compostos contendo Br, o valor da distância interplanar em **(15)** é maior do que em **(13)** (14,9676 Å, $2\theta = 5,9^\circ$), devido ao espaço extra ocupado pelos átomos do halogênio.

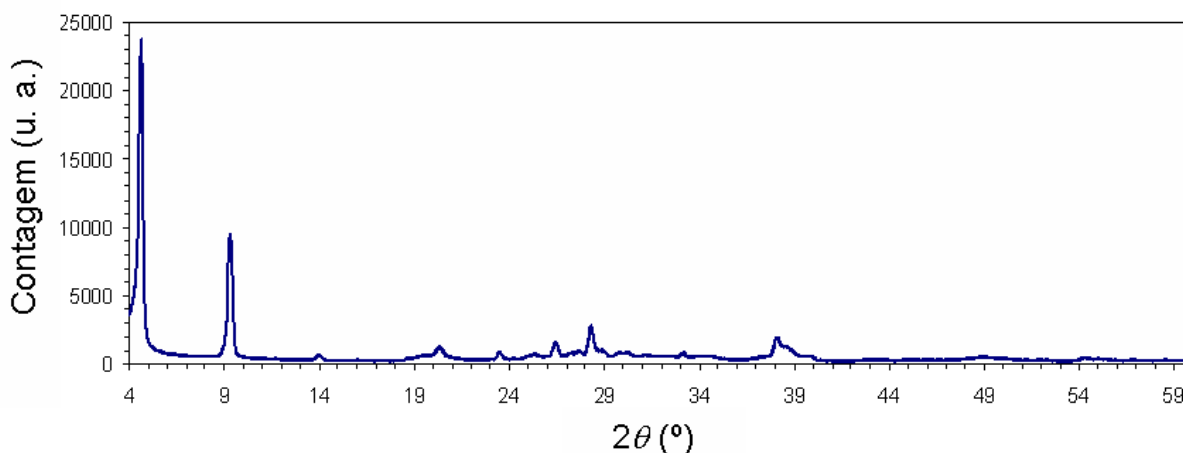


Figura 93. Difratograma de raios-X em pó obtido para o composto **(15)**.

4.9.4. Estrutura cristalina

A unidade assimétrica do composto **(16)** é formada por seis núcleos metálicos de Ag^I , seis moléculas do ligante 4-bromofenilselenolato e cinco moléculas de trifenilfosfina (Figura 94), constituindo uma estrutura central com forma aproximadamente adamantóide. O núcleo do cluster contendo átomos de Se e Ag^I

com alta densidade eletrônica torna difícil a localização dos átomos mais leves, como o carbono e o hidrogênio por exemplo. Como consequência, valores acima de 40% para os índices R_1 e wR_2 são observados quando se considera a integralidade das reflexões coletadas. Estes índices elevados não representam problemas no modelo, mas estão relacionados com a baixa intensidade das reflexões coletadas.

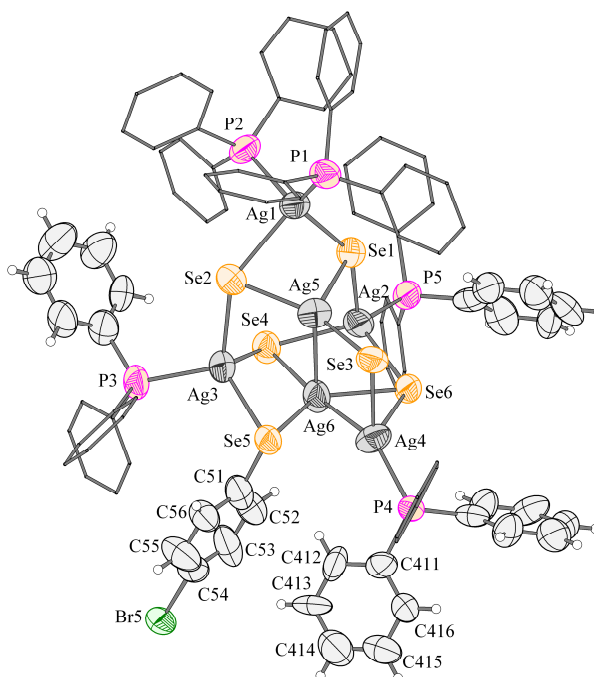


Figura 94. Projeção da unidade assimétrica do composto **(16)**. Alguns átomos de hidrogênio e grupamentos fenila foram omitidos e alguns grupamentos fenila foram representados como linhas por motivo de clareza. Probabilidade dos elipsóides: 50%.

Apenas um exemplo de composto similar a **(16)** foi encontrado na literatura, $[\text{Ag}_6(\mu\text{-dppm})_4(\mu_3\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_4](\text{PF}_6)_2$ (Figura 95), apresentando comprimentos de ligações entre os centros metálicos que variam dentro da faixa de aproximadamente 2,8–3,1 Å.⁵⁶ Além de apresentar ligações Se–Ag, os centros metálicos são conectados por co-ligantes 1,2-bis(difenilfosfinometano) (dppm). Neste caso observa-se a formação de uma estrutura central cubóide, diferentemente da estrutura aproximadamente adamantóide verificada em **(16)**.

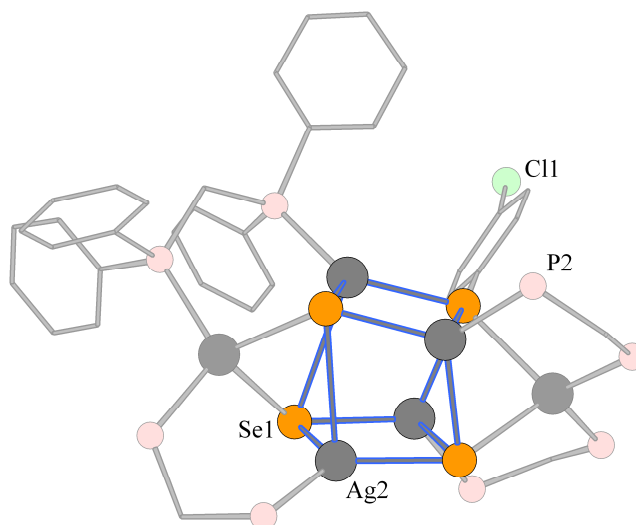


Figura 95. Projeção de parte da estrutura do composto $[Ag_6(\mu\text{-dppm})_4(\mu_3\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-p})_4](PF_6)_2$ destacando o núcleo do cluster com a forma de um cubano distorcido.

Os centros metálicos Ag1, Ag2 e Ag3 apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica bem definida. O comprimento das ligações Ag–P varia de 2,410(6)–2,548(6) Å e as ligações Ag–Se se situam dentro da faixa que varia de 2,530(3)–3,000(3) Å (Tabela 39). Essas observações estão de acordo com os valores médios obtidos no C.S.D.,¹⁵ onde 12 compostos similares apresentando o ambiente de coordenação $AgSe_2P_2$ foram encontrados (Ag–P: 2,464(17) Å, Ag–Se: 2,743(53) Å; 24 comprimentos observados para cada ligação). Considerando-se o ambiente de coordenação $AgSe_3P$, 32 compostos similares foram encontrados (Ag–P: 2,424(28) Å, 32 comprimentos observados; Ag–Se: 2,795(119) Å; 96 comprimentos observados). Neste composto, os comprimentos Ag–P se situam abaixo da soma dos raios covalentes (2,59 Å) e no caso das ligações Ag–Se, os comprimentos se localizam próximos da soma dos raios covalentes (2,69 Å), caracterizando-os como ligações entre os átomos envolvidos.

Tabela 39. Principais comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para o cluster **(16)**.

Ag(1)-P(1)	2,460(7)	P(1)-Ag(1)-P(2)	116,5(2)
Ag(1)-P(2)	2,548(6)	P(1)-Ag(1)-Se(1)	120,83(16)
Ag(1)-Se(1)	2,693(3)	P(2)-Ag(1)-Se(1)	107,51(17)
Ag(1)-Se(2)	2,786(3)	P(1)-Ag(1)-Se(2)	123,03(15)
Ag(1)-Ag(5)	3,129(2)	P(2)-Ag(1)-Se(2)	95,08(17)
Ag(2)-P(5)	2,476(5)	Se(1)-Ag(1)-Se(2)	88,32(9)
Ag(2)-Se(1)	2,703(3)	P(1)-Ag(1)-Ag(5)	103,32(16)

Continuação da Tabela 39.

Ag(2)-Se(4)	2,719(3)	P(2)-Ag(1)-Ag(5)	138,62(18)
Ag(2)-Se(6)	2,800(3)	Se(1)-Ag(1)-Ag(5)	56,10(7)
Ag(2)-Ag(6)	2,969(2)	Se(2)-Ag(1)-Ag(5)	51,16(7)
Ag(3)-P(3)	2,478(6)	P(5)-Ag(2)-Se(1)	108,65(16)
Ag(3)-Se(2)	2,724(3)	P(5)-Ag(2)-Se(4)	124,63(17)
Ag(3)-Se(5)	2,781(3)	Se(1)-Ag(2)-Se(4)	99,18(9)
Ag(3)-Se(4)	2,813(3)	P(5)-Ag(2)-Se(6)	110,57(15)
Ag(3)-Ag(6)	2,867(2)	Se(1)-Ag(2)-Se(6)	100,12(9)
Ag(3)-Ag(5)	3,363(3)	Se(4)-Ag(2)-Se(6)	110,24(8)
Ag(4)-P(4)	2,410(6)	P(5)-Ag(2)-Ag(6)	153,56(16)
Ag(4)-Se(3)	2,629(3)	Se(1)-Ag(2)-Ag(6)	95,97(8)
Ag(4)-Se(6)	2,806(3)	Se(4)-Ag(2)-Ag(6)	57,85(6)
Ag(4)-Ag(6)	2,842(3)	Se(6)-Ag(2)-Ag(6)	53,88(6)
Ag(4)-Se(5)	3,000(3)	P(3)-Ag(3)-Se(2)	105,56(19)
Ag(5)-Se(3)	2,530(3)	P(3)-Ag(3)-Se(5)	109,57(17)
Ag(5)-Se(2)	2,573(3)	Se(2)-Ag(3)-Se(5)	117,31(11)
Ag(5)-Se(1)	2,764(3)	P(3)-Ag(3)-Se(4)	117,16(18)
Ag(5)-Ag(6)	3,098(3)	Se(2)-Ag(3)-Se(4)	97,09(9)
Ag(6)-Se(5)	2,613(3)	Se(5)-Ag(3)-Se(4)	109,96(9)
Ag(6)-Se(6)	2,618(2)	P(3)-Ag(3)-Ag(6)	149,66(19)
Ag(6)-Se(4)	2,760(3)	Se(2)-Ag(3)-Ag(6)	104,78(8)
		Se(5)-Ag(3)-Ag(6)	55,08(6)
Se(6)-Ag(6)-Se(4)	114,65(8)	Se(4)-Ag(3)-Ag(6)	58,13(7)
Se(5)-Ag(6)-Ag(4)	66,57(7)	P(3)-Ag(3)-Ag(5)	149,31(19)
Se(6)-Ag(6)-Ag(4)	61,69(7)	Se(2)-Ag(3)-Ag(5)	48,62(7)
Se(4)-Ag(6)-Ag(4)	174,43(9)	Se(5)-Ag(3)-Ag(5)	77,36(7)
Se(5)-Ag(6)-Ag(3)	60,79(7)	Se(4)-Ag(3)-Ag(5)	86,09(7)
Se(6)-Ag(6)-Ag(3)	157,05(10)	Ag(6)-Ag(3)-Ag(5)	59,00(6)
Se(4)-Ag(6)-Ag(3)	59,96(7)	P(4)-Ag(4)-Se(3)	122,19(18)
Ag(4)-Ag(6)-Ag(3)	121,51(8)	P(4)-Ag(4)-Se(6)	122,35(15)
Se(5)-Ag(6)-Ag(2)	163,42(10)	Se(3)-Ag(4)-Se(6)	88,72(9)
Se(6)-Ag(6)-Ag(2)	59,75(7)	P(4)-Ag(4)-Ag(6)	148,02(18)
Se(4)-Ag(6)-Ag(2)	56,52(6)	Se(3)-Ag(4)-Ag(6)	89,62(8)
Ag(4)-Ag(6)-Ag(2)	118,78(7)	Se(6)-Ag(4)-Ag(6)	55,22(6)
Ag(3)-Ag(6)-Ag(2)	106,23(7)	P(4)-Ag(4)-Se(5)	116,96(14)
Se(5)-Ag(6)-Ag(5)	84,78(8)	Se(3)-Ag(4)-Se(5)	91,54(9)
Se(6)-Ag(6)-Ag(5)	90,29(8)	Se(6)-Ag(4)-Se(5)	108,26(8)
Se(4)-Ag(6)-Ag(5)	92,42(8)	Ag(6)-Ag(4)-Se(5)	53,05(6)
Ag(4)-Ag(6)-Ag(5)	83,55(7)	Se(3)-Ag(5)-Se(2)	149,95(12)
Ag(3)-Ag(6)-Ag(5)	68,52(7)	Se(3)-Ag(5)-Se(1)	117,57(10)
Ag(2)-Ag(6)-Ag(5)	80,48(7)	Se(2)-Ag(5)-Se(1)	91,27(9)
Se(5)-Ag(6)-Se(6)	128,25(10)	Se(3)-Ag(5)-Ag(6)	85,95(8)
Se(5)-Ag(6)-Se(4)	117,01(8)	Se(2)-Ag(5)-Ag(6)	102,34(10)
		Se(1)-Ag(5)-Ag(6)	91,85(8)
		Se(3)-Ag(5)-Ag(1)	132,38(10)
		Se(2)-Ag(5)-Ag(1)	57,52(7)
		Se(1)-Ag(5)-Ag(1)	53,95(6)
		Ag(6)-Ag(5)-Ag(1)	135,67(9)
		Se(3)-Ag(5)-Ag(3)	119,71(9)
		Se(2)-Ag(5)-Ag(3)	52,60(8)
		Se(1)-Ag(5)-Ag(3)	106,59(9)
		Ag(6)-Ag(5)-Ag(3)	52,49(5)
		Ag(1)-Ag(5)-Ag(3)	106,23(7)

Os ligantes 4-bromofenilselenolato se coordenam aos centros metálicos de Ag^I realizando conexões em forma de ponte entre os mesmos. Os átomos de fósforo das moléculas de trifenilfosfina completam as esferas de coordenação tetraédricas

ao redor dos átomos de Ag^{I} (Figura 96, à esquerda). No fragmento mostrado à direita da Figura 96 o comprimento da ligação Ag5-Ag6 é de aproximadamente 3,1 Å, embora a ligação Ag4-Ag6 apresente uma distância mais curta de cerca de 2,8 Å. Estes valores se encontram dentro da faixa de comprimentos observados para compostos similares na literatura que contém ligações Ag-Ag .¹⁵ Os fragmentos contendo os átomos Ag5 e Ag6 que são cristalograficamente independentes parecem se relacionar através de um pseudo centro de inversão localizado no centro da ligação Ag5-Ag6 se a ligação Ag4-Ag6 não for levada em consideração.

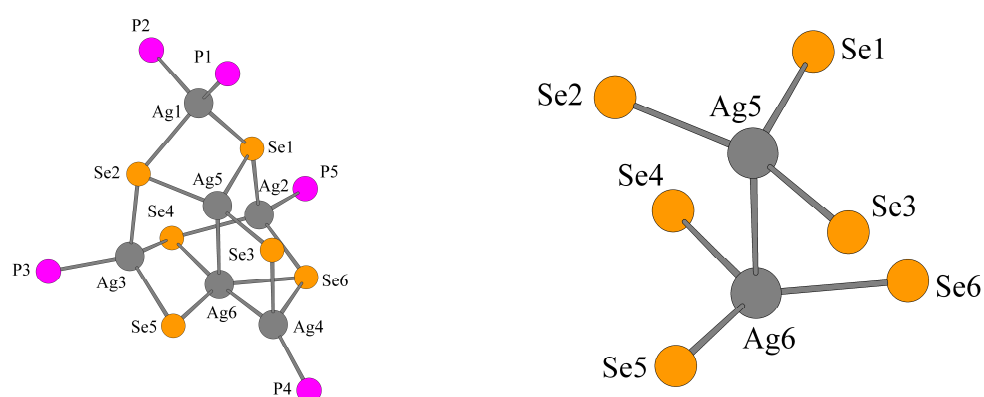


Figura 96. Núcleo do cluster (**16**) (à esquerda) e fragmento envolvendo ligações Ag-Se e Ag-Ag (à direita).

O empacotamento das unidades moleculares de (**16**) na cela unitária se encontra mostrado na projeção da Figura 97, onde se verifica a relação entre os pares de fórmulas elementares através de um centro de inversão cristalográfico localizado na posição central da cela. Os núcleos contendo os átomos de selênio e Ag^{I} são envolvidos por numerosos grupamentos $-\text{PhBr}$ e $-\text{Ph}$ provenientes dos ligantes 4-bromofenilselenolato e trifenilfosfina respectivamente. Por razões de impedimento estérico, ao contrário dos demais compostos contendo bromo anteriormente discutidos, o cluster (**16**) não apresenta em sua estrutura cristalina interações de halogênio ou interações $\text{Br}\cdots\pi$ envolvendo os grupamentos fenila. Da mesma maneira, não são verificadas interações do tipo $\text{Se}\cdots\pi$ ou $\pi\cdots\pi$.

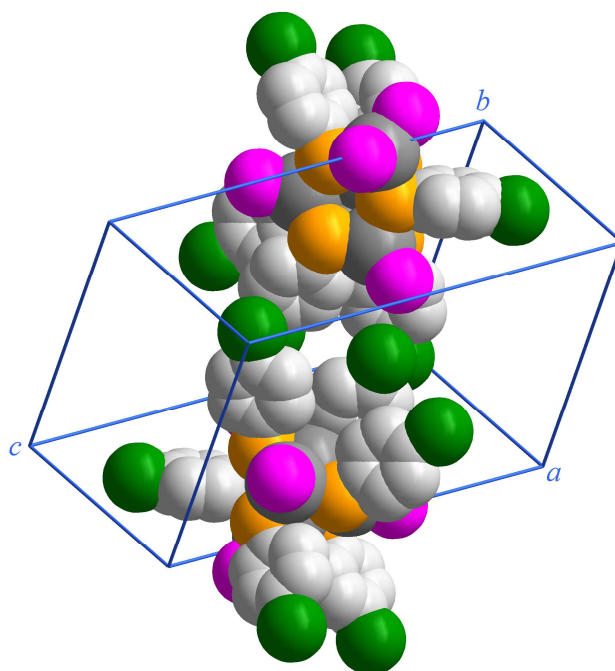


Figura 97. Projeção de van der Waals de **(16)** evidenciando o espaço ocupado pelos grupamentos aromáticos do ligante 4-bromofenilselenolato. Para maior clareza, os grupamentos aromáticos dos co-ligantes trifenilfosfina foram omitidos.

4.10. Discussão Geral

A Tabela 40 apresenta um resumo comparativo das bandas de absorção no infravermelho envolvendo os estiramentos Se–O, apresentando uma boa correlação com os dados encontrados na literatura.⁴⁰ Foram incluídos apenas os resultados referentes aos compostos de fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato, uma vez que não se observou nenhuma banda associada ao estiramento assimétrico nos compostos de fenilselenonato.

Na literatura, os ligantes similares carboxilatos evidenciam uma diferença $v_{as}-v_s$ nos complexos significativamente maior ou menor do que a diferença observada nos ânions livres (aproximadamente 100 cm^{-1}). Estes resultados fornecem informações sobre os modos de coordenação adotados pelos ligantes: uma diferença significativamente maior é indicativa de um modo de coordenação monodentado; uma diferença significativamente menor sugere a presença de um modo de coordenação quelato ou bidentado em forma de ponte.⁵⁷ Nos compostos

Tabela 40. Resumo das bandas de estiramento simétrico e assimétrico Se–O para os compostos de fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato sintetizados (cm^{-1}).

Composto	$v_{as}\text{Se-O}$	$v_s\text{Se-O}$	$\Delta v\text{Se-O}$
<i>Ligante fenilseleninato</i>			
(1A) NH_4L^{1*}	802,5	743,2	59,3
(3)	802,6	755,6	47,0
(5)	796,1	742,0	54,1
(6)	797,9	751,3	46,6
(11)	813,5	741,6	71,9
(12)	783,2	742,5	40,7
(13)	818,8	739,2	79,6
(14)	793,8	768,6	25,2
<i>Ligante 4-bromofenilseleninato</i>			
(2A) $\text{NH}_4\text{L}^{2**}$	813,0	774,5	38,5
(4)	813,0	798,2	14,8
(9)	813,1	795,3	17,8
(10)	813,6	770,8	42,8
(15)	820,8	789,2	31,6

* L^1 : PhSeO_2^- ; ** L^2 : $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SeO}_2^-$.

discutidos nesta Tese não se verifica uma diferença $\nu_{as}-\nu_s$ significativa quando são comparadas as bandas $\nu_{as}\text{Se-O}$ e $\nu_s\text{Se-O}$ dos complexos com os respectivos sais de amônio, embora o comportamento esteja de acordo com as descrições da literatura.⁵⁷ As Figuras 98 e 99 apresentam sobreposições dos espectros dos compostos sintetizados de acordo com os ligantes, evidenciando uma grande diferenciação na posição das bandas $\nu_{as}\text{Se-O}$ e $\nu_s\text{Se-O}$ e ilustrando a relação entre modo de coordenação/ $\nu\text{Se-O}$.

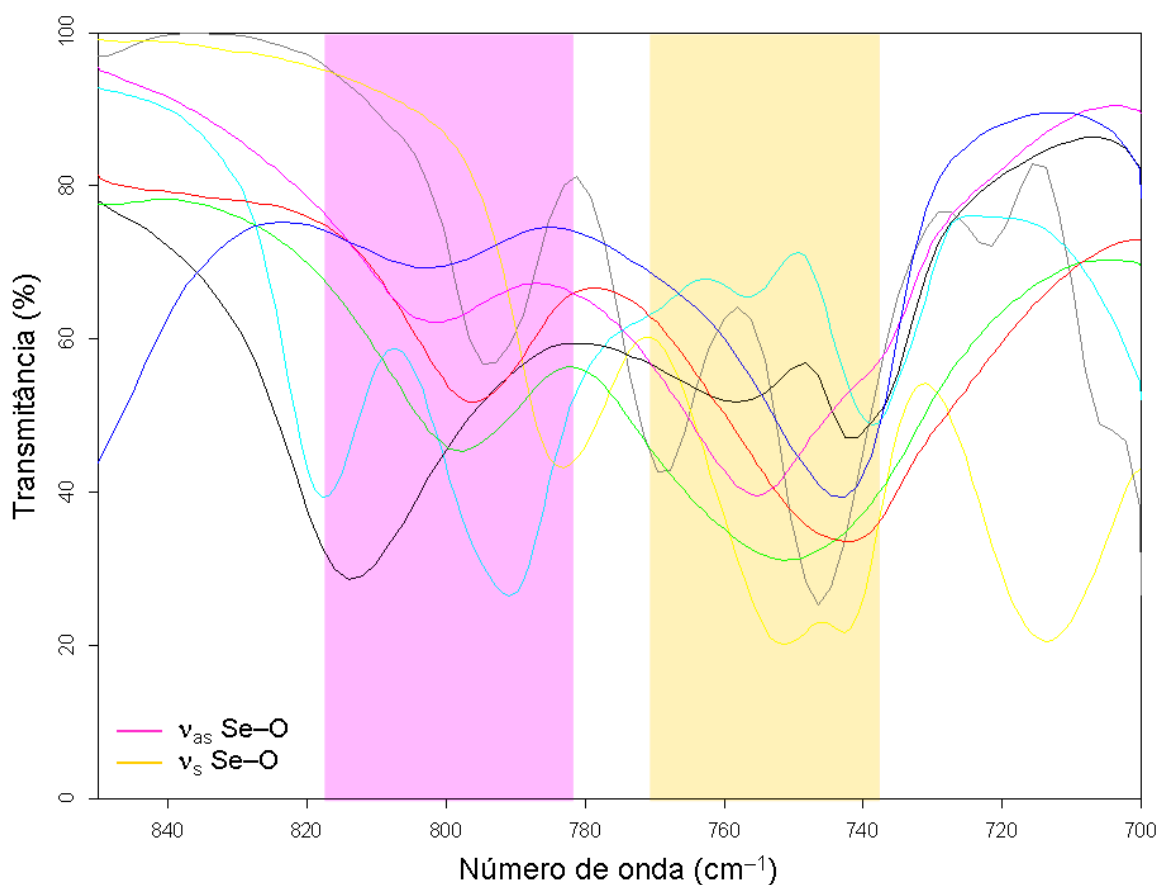


Figura 98. Sobreposição dos espectros de infravermelho dos compostos de fenilseleninato na região de 850–700 cm^{-1} . Legenda: — $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{SePh})$ (1A) — $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{SePh})_6]$ (3) — $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{OH}_2)_2]$ (5) — $[\text{Ni}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{OH}_2)_2]$ (6) — $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_2(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ (11) — $[\text{Pb}(\text{O}_2\text{SePh})_2]$ (12) — $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{SePh})]$ (13) — $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{SePh})(\text{PPh}_3)_2]$ (14)

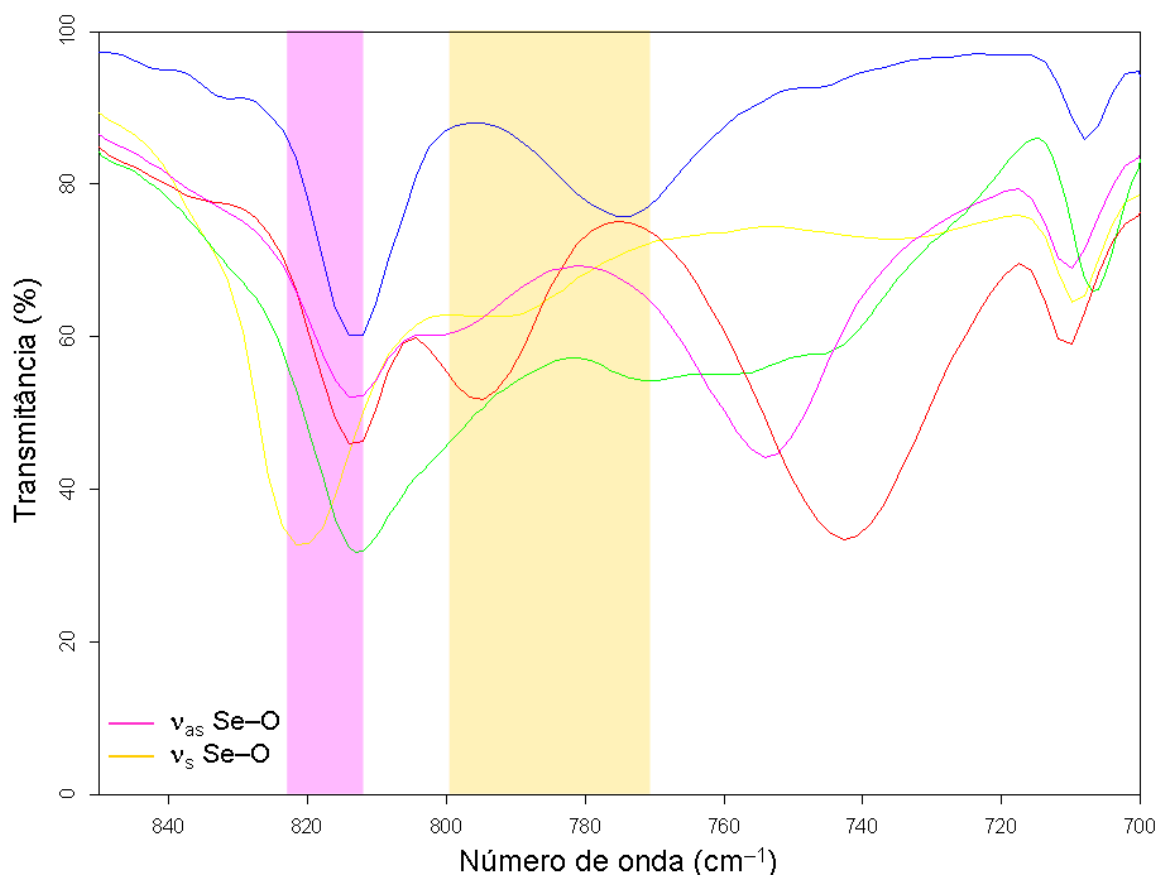


Figura 99. Sobreposição dos espectros de infravermelho dos compostos de 4-bromofenilseleninato na região de 850–700 cm^{-1} . Legenda: — $\text{NH}_4(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})$ (**2A**), — $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6][\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_6]$ (**4**), — $[\text{Co}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2(\text{OH}_2)_2]$ (**9**), — $[\text{Co}(\text{OH}_2)_2(\text{NH}_3)_4](\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**), — $[\text{Ag}(\text{O}_2\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Br})]$ (**15**)

Em geral, os dados espectroscópicos indicam a tendência de os polímeros de coordenação apresentarem valores intermediários para $\Delta\nu\text{Se-O}$ e menores do que a diferença observada nos sais de amônio. Estes resultados mostram concordância com o modo de coordenação bidentado em forma de ponte que foi verificado em algumas das estruturas poliméricas que foram elucidadas por difração de raios-X em monocristal (Figura 100). De uma forma mais específica, merecem destaque os seguintes resultados: 1) os compostos moleculares de fenilseleninato (**11**) e (**14**) apresentam os valores mais alto e mais baixo de $\Delta\nu\text{Se-O}$, respectivamente, e são coerentes com os modos de coordenação monodentado e bidentado quelato observados nas estruturas cristalinas determinadas; 2) Nos polímeros de coordenação (**13**) e (**15**), os valores de $\Delta\nu\text{Se-O}$ são maiores do que o esperado, quando comparados com os demais compostos poliméricos, demonstrando um

maior caráter iônico nas ligações; 3) O composto molecular **(10)** apresenta o ânion 4-bromofenilseleninato livre em sua estrutura cristalina, com um valor de $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ compatível com aquele observado para o sal de amônio **(2A)**.

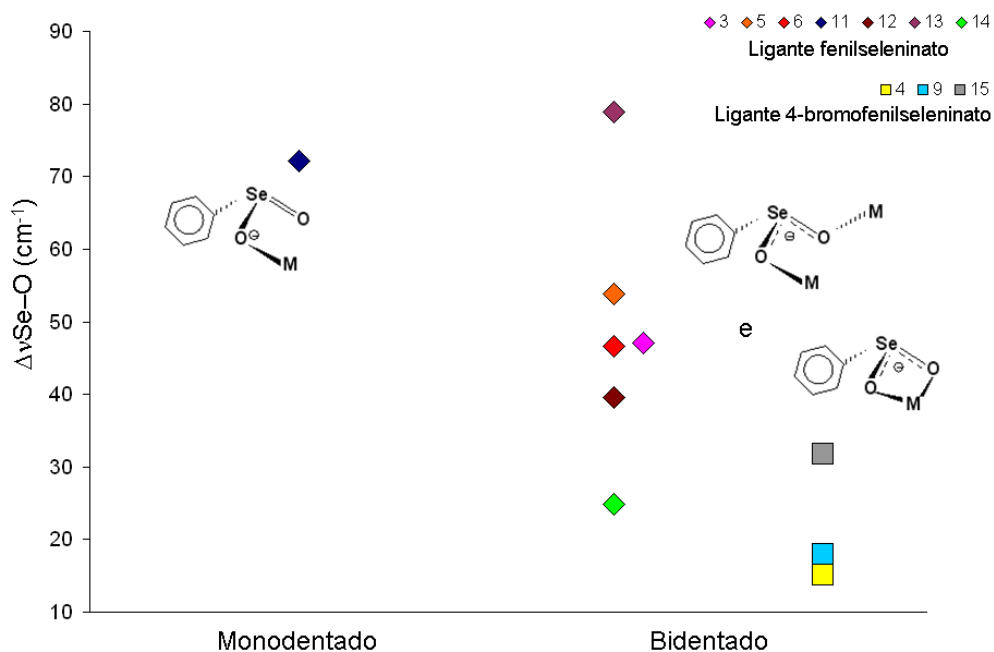


Figura 100. Gráfico de $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ versus modos de coordenação para os compostos de fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato.

O gráfico mostrado na Figura 101 (A) evidencia a correlação linear existente entre os dados espectroscópicos (estiramentos $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$) e de difração de raios-X (comprimentos de ligação $\Delta\text{Se-O}$) considerando-se apenas os compostos de fenilseleninato. Observa-se que quanto menor os valores de $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ e $\Delta\text{Se-O}$, maior é a deslocalização da carga negativa no ligante e as ligações apresentam um caráter mais covalente (composto **(14)**); pelo contrário, o aumento dos valores de $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ e $\Delta\text{Se-O}$ é indicativo de uma maior localização da carga negativa no ligante, aumentando o caráter iônico das ligações (compostos **(11)** e **(13)**). Com relação aos comprimentos das ligações Se-O e M-O (onde M representa um centro metálico) não se observou correlação entre os dados, conforme mostrado no gráfico da Figura 101 (B). Entretanto, considerando-se os compostos de fenilseleninato, observa-se dois grupos distintos de comprimentos M-O que indicam influência do centro metálico neste resultado.

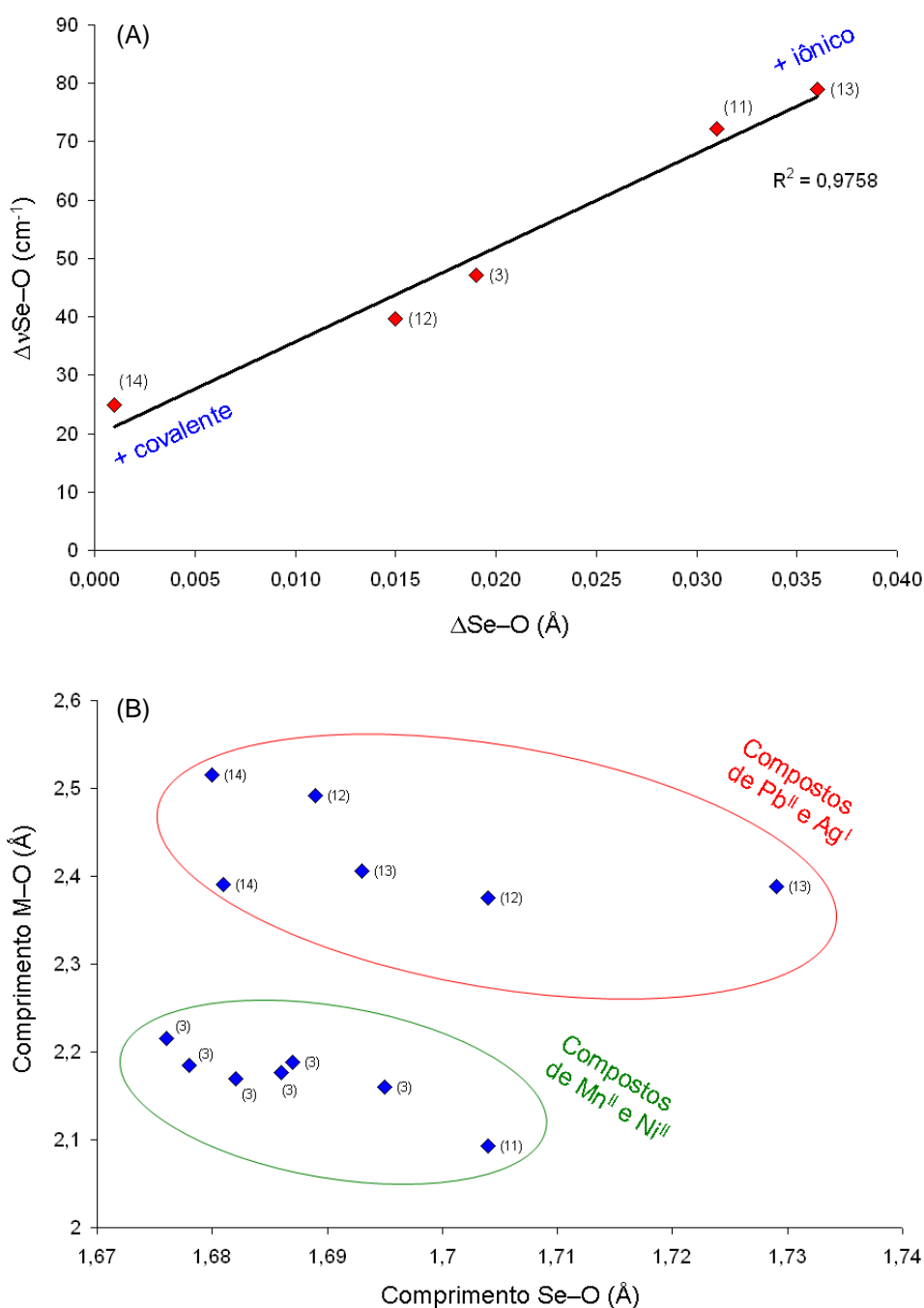


Figura 101. Gráficos de (A) $\Delta\nu_{\text{Se-O}}$ versus $\Delta\text{Se-O}$ e (B) Comprimento M-O versus Se-O para os compostos de fenilseleninato.

A Tabela 41 associa os dados termogravimétricos com a simetria cristalina e com a diferença entre os estiramentos Se-O, $\Delta\nu$. Para todos os casos, as faixas de temperatura nas quais ocorrem as decomposições foram agrupadas em dois grupos: primeira perda de massa (referente à saída do co-ligante) e segunda perda de massa (referente à saída dos ligantes seleninatos). Os gráficos (A) e (B) da Figura

102 relacionam as temperaturas iniciais de decomposição dos ligantes fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato com as diferenças entre os estiramentos assimétrico e simétrico $\Delta\nu\text{Se-O}$, sugerindo em ambos os casos uma tendência de correlação linear entre os dados termogravimétricos e espectroscópicos: quanto maior o valor de $\Delta\nu\text{Se-O}$ menor a estabilidade térmica observada para o composto.

Na literatura, o aumento na simetria das moléculas está relacionado com o acréscimo da estabilidade térmica,⁵⁸ não se verificando este comportamento associado à simetria cristalina para os compostos mostrados no gráfico (C) da Figura 102. O início dos processos de decomposição ocorre dentro da faixa que varia de aproximadamente 190–270 °C para os polímeros de coordenação, sendo que não ocorre diferença significativa na estabilidade térmica relacionada à variação do ligante empregado. Comparando-se os compostos moleculares (7), (8), (11) e (14), verifica-se um aumento considerável na estabilidade térmica dos três primeiros devido à influência das ligações de hidrogênio presentes no estado sólido.

Tabela 41. Dados termogravimétricos, espectroscópicos e de simetria para os compostos sintetizados.

Composto	1ª perda de massa (°C) Co-ligante	2ª perda de massa (°C) Ligante	Simetria	$\Delta\nu\text{Se-O}$ (cm ⁻¹)
<i>Compostos de fenilseleninato</i>				
(3)	58,80-143,49 - 6 H ₂ O	251,56-576,91	Triclínico, <i>P</i> -1	47,1
(5)	99,87-166,30 - 2 H ₂ O	270,11-593,96	Não determinada	53,9
(6)	111,89-201,07 - 2 H ₂ O	227,12-429,21	Não determinada	46,6
(11)	75,37-153,42 - H ₂ O + NH ₃	253,08-758,28	Monoclínico, <i>P2</i> ₁ / <i>c</i>	72,2
(12)	-	274,64-326,86	Monoclínico, <i>I2/a</i>	39,6
(13)	-	197,25-372,87	Triclínico, <i>P</i> -1	78,9
(14)	55,95-157,79 - acetona	174,12-322,78	Monoclínico, <i>I2/a</i>	24,9
<i>Compostos de 4-bromofenilseleninato</i>				
(4)	45,80-112,98 - 6 H ₂ O	239,26-736,21	Trigonal, <i>P</i> -3	15,1
(9)	68,18-112,98 - 2 H ₂ O	267,77-898,21	Não determinada	17,9
(15)	-	222,06-482,41	Não determinada	31,7
<i>Compostos de fenilselenonato</i>				
(7)	74,64-174,27 - 6H ₂ O	241,95-751,96	Monoclínico, <i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	*
(8)	78,08-187,61 - 6 H ₂ O	225,35-438,81	Monoclínico, <i>P2</i> ₁ / <i>n</i>	*

* Estiramento assimétrico não observado.

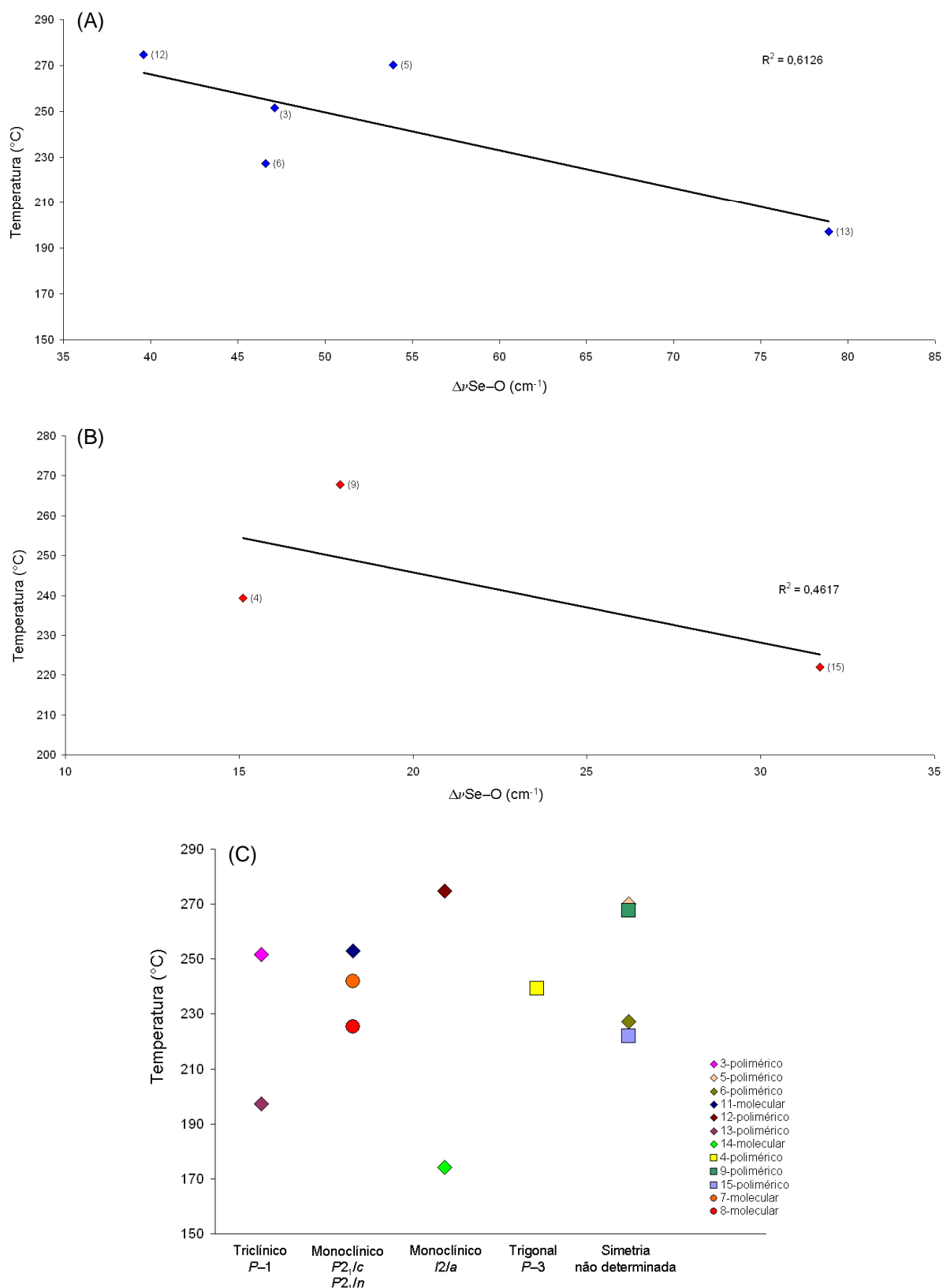


Figura 102. Gráficos de temperatura *versus* $\Delta\nu\text{Se-O}$ para (A) compostos de fenilseleninato e (B) compostos de 4-bromofenilseleninato; (C) gráfico de temperatura *versus* simetria cristalina. Legenda: ◆ Compostos de fenilseleninato; ■ Compostos de 4-bromofenilseleninato; ● Compostos de fenilselenonato.

A Tabela 42 reúne os dados de difração de raios-X em pó obtidos para os compostos com estruturas cristalinas lamelares. Observa-se nos difratogramas que o pico de mais alta intensidade é correspondente à distância interplanar, podendo ser calculada através da lei de Bragg e fornecendo informações importantes para o estudo de sólidos lamelares.^{8,9,12,19,20} As distâncias interplanares verificadas para os compostos de 4-bromofenilseleninato são significativamente maiores do que os valores obtidos para os compostos de fenilseleninato, devido aos volumosos átomos de halogênio que preenchem o espaço interlamelar. No composto **(11)**, a distância interplanar é menor quando comparada com as demais estruturas, sugerindo que esse efeito possui relação com o envolvimento das moléculas de fenilseleninato em ligações de hidrogênio. Para os compostos **(7)** e **(8)** os valores determinados para as distâncias interplanares são ainda menores, indicando relação com a mudança de ligante (fenilselenonato atuando apenas como contra-íon) e com a extensa rede de ligações de hidrogênio verificadas nas respectivas estruturas cristalinas.

Tabela 42. Distâncias interplanares obtidas por difração de raios-X em pó para os compostos sintetizados.

Composto	$2\theta_{hkl}$ (°)	d_{hkl} (Å)
<i>Compostos de fenilseleninato</i>		
(3)	5,8525	15,0886
(5)	5,9078	14,9475
(6)	5,8710	15,0415
(11)	6,3686	13,8673
(12)*	11,7511	7,5248
(13)¹⁹	5,9000	14,9676
<i>Compostos de 4-bromofenilseleninato</i>		
(4)	4,6544	18,9700
(9)	5,5762	15,8360
(15)	4,6326	19,0592
<i>Compostos de fenilselenonato</i>		
(7)	7,7805	11,3537
(8)	7,8249	11,2894

* O pico localizado em $2\theta_{hkl} = 5,8630^\circ$ ($d_{hkl} = 15,0607$ Å) não foi observado no difratograma de pó devido ao efeito da orientação preferencial dos cristalitos na amostra.

Capítulo 5.

Conclusões e

Perspectivas Futuras

5.1 CONCLUSÕES

I. Neste trabalho, treze novos compostos de seleninatos foram sintetizados. Destes, dez estruturas cristalinas inéditas foram elucidadas através da técnica de difração de raios-X em monocristal. As caracterizações complementares foram realizadas através de espectroscopia de infravermelho, ponto de fusão, difração de raios-X em pó, termogravimetria e análise elementar. Os resultados obtidos mostram correlação entre si e com os dados cristalográficos;

II. O novo ligante 4-bromofenilseleninato proporcionou a formação de complexos com características distintas daquelas observadas nos compostos contendo o ligante fenilseleninato. Cabe salientar que além dos ligantes fenilseleninato e 4-bromofenilseleninato, foram obtidos compostos contendo os ligantes fenilselenonato e 4-bromofenilselenolato através de processos envolvendo oxidação e redução, respectivamente. A partir destas observações, novos ligantes contendo selênio foram propostos visando a continuidade da linha de pesquisa;

III. Dentre os compostos sintetizados, verificaram-se os modos de coordenação monodentado e bidentado, onde as moléculas dos ligantes atuam como pontes entre os centros metálicos. O modo de coordenação quelato também foi observado;

IV. Interações supramoleculares do tipo ligações de hidrogênio e de halogênio foram identificadas e caracterizadas em várias das estruturas cristalinas elucidadas. Observou-se que estas interações influenciam de forma importante o arranjo das moléculas no estado sólido;

V. Além das estruturas cristalinas de seleninatos que foram determinadas neste trabalho, dois compostos de selenonatos tiveram suas estruturas elucidadas. Dados sobre os últimos são raros na literatura, o que contribui significativamente para a continuação de estudos envolvendo essas moléculas. Da mesma forma, apenas um composto similar ao cluster **(16)** foi encontrado na literatura, contribuindo para o aumento de descrições no banco de dados.

Todos os objetivos propostos no trabalho foram alcançados. Em resumo, a difração de raios-X em monocristal revelou a formação majoritária de arranjos bidimensionais no estado sólido. Os modos de coordenação foram também analisados e comparados com os ligantes similares carboxilatos no contexto dos estudos espectroscópicos realizados, sendo comum a atuação dos ligantes como

pontes conectando os centros metálicos. Os compostos apresentaram estabilidade térmica e padrões de decomposição distintos segundo a avaliação dos termogramas obtidos. A pureza de todos os compostos sintetizados foi comprovada através de análise elementar, embora em alguns casos se observou a presença de impurezas através da técnica de difração de raios-X em pó, que foram devidamente identificadas.

5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

Nosso grupo de pesquisa tem se dedicado à síntese de novos ligantes seleninatos e fosfinatos para o desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades úteis. A elucidação estrutural de dois novos ácidos fosfínicos demonstrou que o composto à esquerda da Figura 103 tem a capacidade de formar complexos que apresentam dinamismo estrutural no estado sólido. A flexibilidade deste ligante se deve aos grupos metileno vizinhos ao grupamento PhPO_2 , que garantem livre rotação em torno do eixo da ligação.¹³ Entretanto, quando a ligação P–Ph é feita diretamente, a molécula do ligante torna-se rígida, ideal para a construção de novos materiais com propriedades magnéticas e/ou luminescentes uma vez que não ocorrem processos de perda de energia devido a movimentos moleculares (Figura 103 à direita).⁵⁹

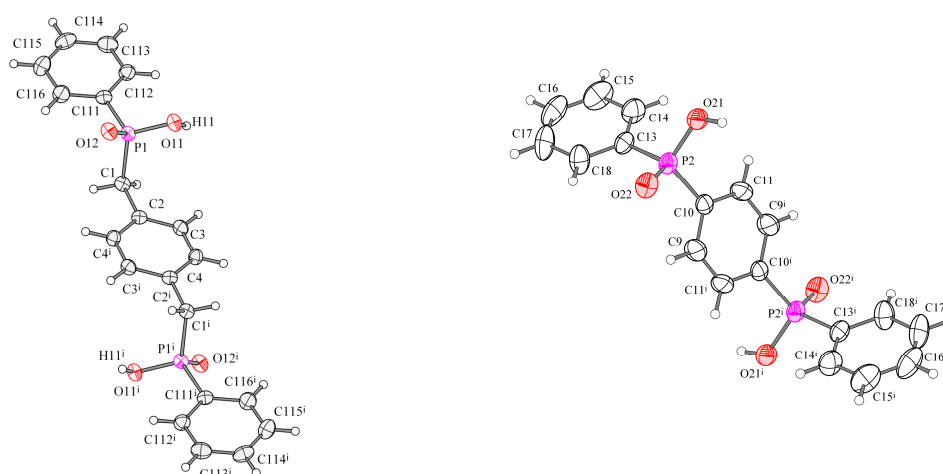


Figura 103. Projeção da estrutura molecular de novos pré-ligantes ácido bis(fosfínico). Operadores de simetria: \hat{i} : $1-x, 1-y, -z$.

A partir destes dois novos pré-ligantes, estudos para o desenvolvimento do novo ácido bisfenilselenínico estão sendo realizados. Dando continuidade à linha de pesquisa deste trabalho, estruturas rígidas contendo selênio poderão ser obtidas com base em investigações recentes com ligantes selenolatos e tiolatos 1,4 substituídos (Figura 104).⁶⁰

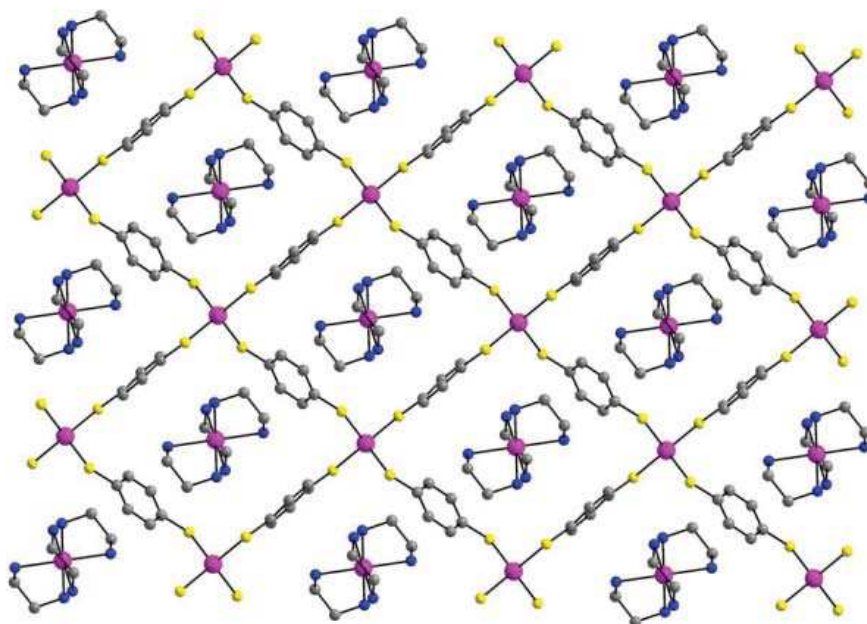


Figura 104. Estrutura de um fragmento de uma camada de $[\text{Cd}(\text{en})_3][\text{Cd}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{S})_2]$ mostrando um formato de tabuleiro de xadrez. Os átomos de Cd são representados em cor púrpura, S são amarelos, N são azuis e C são cinza.⁶⁰

Capítulo 6.

Referências

- 1 Bailar Jr., J. C., *Prep. Inorg. React.*, **1**(1964), 1–57.
- 2 Janiak, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **14**(2003), 2781–2804.
- 3 Robin, A. Y.; Fromm, K. M., *Coord. Chem. Rev.*, **250**(2006), 2127–2157.
- 4 Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V., *Chem. Rev.*, **110**(2010), 389–458.
- 5 Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, **295**(2002), 469–472.
- 6 Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Siqueira, M. R.; Squizani, F., *Acta Cryst. C.*, **56**(2000), e357–e358.
- 7 Patai, S.; Rappoport, Z., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Wiley, Nova York, 1986.
- 8 Leal, R. R., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2010.
- 9 Cardoso, M. R. S., *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2007.
- 10 Katz, H. E., *Chem. Mater.*, **6**(1994), 2227–2232.
- 11 Souza, A. P.; Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Alves Jr., S.; Malta, O. L., *J. Lumin.*, **130**(2010), 181–189.
- 12 Vicenti, J. R. M., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2007.
- 13 da Silva, R. M. S., *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2010.
- 14 Fu, S.-J.; Cheng, C.-Y.; Lin, K.-J., *Cryst. Growth Des.*, **7**(2007), 1381–1384.
- 15 Programa Conquest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, F. R., *Acta Cryst. B*, **B58**(2002), 380–388.
- 16 Back, T. G., *Selenium: Organoselenium Chemistry. Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Wiley, Calgary, 2006.
- 17 Chandrasekhar, V.; Muralidhara, M. G.; Thomas, K. R. J.; Tiekink, E. R. T., *Inorg. Chem.*, **31**(1992), 4707–4708.
- 18 Chakov, N. E.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K.; Christou, G., *Inorg. Chem.*, **43**(2004), 5919–5930.
- 19 Machado, A., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2006.

- 20 Bessega, T., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2008.
- 21 Lehn, J. M., *Supramolecular chemistry: concepts and perspectives*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- 22 Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Inc., Nova York, 1997.
- 23 Schneider, H. J.; Yatsimirsky, A. K., *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Inglaterra, 2000.
- 24 Awwadi, F. F.; Willet, R. D.; Peterson, K. A.; Twamley, B., *Chem. Eur. J.*, **12**(2006), 8952–8960.
- 25 Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**(2008), 6114–6127.
- 26 Clark, T.; Hennemann, M.; Murray, J. S.; Politzer, P., *J. Mol. Model.*, **13**(2007), 291–296.
- 27 Suresh, C. H.; Koga, N., *J. Phys. Chem. A.* **105**(2001), 5940–5944.
- 28 Batsanov, S. S., *Inorg. Mater.*, **37**(2001), 871–885.
- 29 Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 4^a ed., HarperCollins College, Nova York, 1993.
- 30 Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 64^a ed., CRC Press, Inc., Boca Raton, 1983.
- 31 Voight, D.; Gallais, F., *Inorg. Synth.*, **4**(1953), 55–58.
- 32 Bruker (2009). *APEX2* (Version 2009.11), *SAINT* (Version 2008/4) and *SADABS* (Version 2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 33 Spek, A. L., *J. Appl. Cryst.*, **36**(2003), 7–13.
- 34 Brandenburg, K., *DIAMOND*, Release 3.1d, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006.
- 35 Bruker (2009). *TOPAS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 36 Rietveld, H. M., *J. Appl. Cryst.*, **2**(1969), 65–71.
- 37 McCullough, J. D.; Campbell, T. W., *J. Am. Chem. Soc.* **67**(1945), 1966–1968.
- 38 McCullough, J. D.; Gould, E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**(1949), 674–676.
- 39 Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a ed., Academic Press, San Diego, 1990.
- 40 De Filippo, D.; Momicchioli, F.; Rastelli, A.; Preti, C.; Verani, G., *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 1065–1069.

- 41 Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3^a ed., Cornell University Press, Ithaca, 1960.
- 42 Bryden, J. H.; McCullough, J. D., *Acta Cryst.*, **9**(1956), 528–533.
- 43 Bondi, A., *J. Phys. Chem.*, **68**(1964), 441–451.
- 44 Csöreg, I.; Weber, E.; Hens, T.; Czugler, M., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**(1996), 2733–2739.
- 45 Tiekink, E. R. T.; Zukerman-Schpector, J., *Cryst. Eng. Comm.*, **11**(2009), 2701–2711.
- 46 Zukerman-Schpector, J.; Haiduc, I., *Cryst. Eng. Comm.*, **4**(2002), 178–193.
- 47 Hartman, I.; Raia, C. A.; Zauhar, R. J., *Biopolymers*, **83**(2006), 595–613.
- 48 Hahn, T., *International Tables of Crystallography*, Vol. A (1987), Space Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.
- 49 Liu, D.; Zhou, Q.; Chen, Y.; Yang, F.; Yu, Y.; Shi, Z.; Feng, S., *Cryst. Growth Des.*, **10**(2010), 2661–2667.
- 50 Cocolios, P.; Fournari, P.; Guillard, R.; Lecomte, C.; Protas, J.; Boubel, J. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **11**(1980), 2081–2089.
- 51 Diehl, L. O.; Siqueira, M. R.; Burrow, R. A., *Acta Cryst. C.*, **62**(2006), m67–m69.
- 52 Shimoni-Livny, L.; Glusker, J. P.; Bock, C. W., *Inorg. Chem.*, **37**(1998), 1853–1867.
- 53 Esteban-Gómez, D.; Platas-Iglesias, C.; Enríquez-Pérez, T.; Avecilla, A. B.; Rodríguez-Blas, T., *Inorg. Chem.*, **45**(2006), 5407–5416.
- 54 Cecconi, F.; Ghilardi, C. A.; Midollini, S.; Orlandini, A., *Inorg. Chim. Acta*, **308**(2000), 135–138.
- 55 Schwade, V. D., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2009.
- 56 Wing-Wah, V.; Cheng, E. C.-C.; Zhu, N., *New J. Chem.*, **26**(2002), 279–284.
- 57 Li, M. X.; Shao, M.; Dai, H.; An, B. L.; Lu, W. C.; Zhu, Y.; Du, C. X., *Chin. Chem. Lett.*, **16**(2005), 1405–1408.
- 58 Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., *Thermochim. Acta*, **357**(2000), 97–102.
- 59 Morás, A., *Dissertação de Mestrado*, Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), 2011.

60 Turner, D. L.; Stone, K. H.; Stephens, P. W.; Vaid, T. P., *Dalton Trans.*, **39**(2010), 5070–5073.

Capítulo 7. Anexo A

A1. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (1).

```

TITL RBJV201_100K_0m in P2(1)/c
CELL 0.71073 10.1163 5.0650 12.4721 90.000 97.777 90.000
ZERR 4.00 0.0008 0.0004 0.0010 0.000 0.004 0.000
LATT 1
SYMM -x, y+1/2, -z+1/2
SFAC C H O Se
UNIT 24 24 8 4
L.S. 12
ACTA
BOND $H
FMAP 2
PLAN 10
SIZE 0.064 0.320 0.468
CONF
HTAB
HTAB O1 O2_$1
EQUIV $1 -x+1, y+1/2, -z+3/2
WGHT 0.018600 0.000000
FVAR 0.174100
TEMP -173.500
Se1 4 0.403091 -0.008483 0.839177 11.000000 0.011750 =
0.008020 0.009440 0.000110 0.001190 0.000060
O1 3 0.551329 0.130505 0.901626 11.000000 0.013050 =
0.012450 0.012900 0.002270 -0.000690 -0.001620
H1 2 0.567523 0.269584 0.863867 11.000000 0.045260
O2 3 0.406502 0.036077 0.706724 11.000000 0.020080 =
0.013460 0.008760 -0.000330 0.001990 0.003220
C1 1 0.283692 0.280538 0.860946 11.000000 0.011570 =
0.010200 0.011720 -0.000640 0.001660 -0.000350
C2 1 0.268050 0.352116 0.965220 11.000000 0.016370 =
0.015850 0.011560 0.000190 0.001890 0.002470
AFIX 43
H2 2 0.316816 0.264007 1.026214 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C3 1 0.179926 0.554636 0.982286 11.000000 0.018180 =
0.019780 0.013800 -0.002880 0.004680 0.003320
AFIX 43
H3 2 0.168630 0.606483 1.053684 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C4 1 0.108156 0.681607 0.893683 11.000000 0.013440 =
0.014450 0.020030 -0.001520 0.003430 0.001830
AFIX 43
H4 2 0.047154 0.818185 0.904934 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C5 1 0.125477 0.609202 0.788921 11.000000 0.013500 =
0.014040 0.016300 0.000760 -0.000110 0.001800
AFIX 43
H5 2 0.076986 0.697728 0.728911 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C6 1 0.213953 0.406714 0.771661 11.000000 0.013320 =
0.013420 0.011690 -0.000420 0.000430 0.000890
AFIX 43
H6 2 0.226235 0.356201 0.700321 11.000000 -1.200000
AFIX
HKL F 4 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1
END
HKL F 4 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1
REM RBJV201_100K_0m in P2(1)/c
REM R1= 0.0148 for 2206 Fo > 4sig(Fo) and 0.0169 for all 2423
data
REM 86 parameters refined using 0 restraints

```

A2. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (2).

```

TITL RBJV214_100K_0m in P2(1)/c
CELL 0.71073 12.2929 5.1258 12.4295 90.000 110.546 90.000
ZERR 4.00 0.0012 0.0005 0.0011 0.000 0.005 0.000
LATT 1
SYMM -X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Se Br
UNIT 24 20 8 4 4
OMIT -1 0 2
OMIT 2 0 0
OMIT 0 0 2
L.S. 12
ACTA
BOND $H
FMAP 2
PLAN 5
EQUIV $1 -x+1, y+1/2, -z+3/2
HTAB
HTAB O1 O2_$1
CONF
SIZE 0.036 0.173 0.348
TWIN 1 -1 0 1 1 0 0 0 1
WGHT 0.023600 0.798100
BAS F 0.00047
FVAR 0.110470
TEMP -173.500
Se1 4 0.586208 -0.013630 0.877826 11.000000 0.014550 =
0.009950 0.011120 -0.000080 0.004610 -0.000800
O1 3 0.456942 0.121821 0.879912 11.000000 0.014690 =
0.016190 0.019080 0.002770 0.007460 0.001100
O2 3 0.583031 0.028681 0.743577 11.000000 0.025770 =
0.017920 0.011670 -0.002770 0.008850 -0.004470
Br1 5 0.948713 0.921702 1.139735 11.000000 0.020180 =
0.016010 0.022110 -0.000860 0.000030 -0.005700
C1 1 0.689622 0.272170 0.949673 11.000000 0.012970 =
0.011560 0.011500 -0.000060 0.003280 -0.001030
C2 1 0.762144 0.379006 0.896454 11.000000 0.017570 =
0.015360 0.013000 -0.001680 0.006300 -0.001910
AFIX 43
H2 2 0.758666 0.318729 0.823043 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C3 1 0.839823 0.575528 0.952517 11.000000 0.015500 =
0.018110 0.018280 0.000780 0.006660 -0.002880
AFIX 43
H3 2 0.889789 0.651511 0.917720 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C4 1 0.843058 0.658530 1.059984 11.000000 0.014740 =
0.011700 0.015980 0.000550 0.002120 -0.000490
C5 1 0.770306 0.554171 1.112781 11.000000 0.018060 =
0.015940 0.013310 -0.002160 0.003800 -0.001120
AFIX 43
H5 2 0.773074 0.616479 1.185678 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C6 1 0.692959 0.356073 1.057011 11.000000 0.015740 =
0.015490 0.014610 -0.001000 0.006660 -0.001350
AFIX 43
H6 2 0.643296 0.279784 1.092086 11.000000 -1.200000
AFIX 0
H1 2 0.446671 0.250009 0.830958 11.000000 0.043370
HKL F 4 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1
END
HKL F 4 1 1 0 0 0 1 0 0 0 1
REM RBJV214_100K_0m in P2(1)/c
REM R1= 0.0252 for 2446 Fo > 4sig(Fo) and 0.0338 for all 2895 data
REM 96 parameters refined using 0 restraints

```

A3. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (3).

```

TITL RBJV140_3_0ma in P-1
CELL 0.71073 9.4895 9.4984 15.7720 74.275 88.565 60.028
ZERR 4.00 0.0023 0.0016 0.0029 0.005 0.007 0.004
LATT 1
SFAC C H O Mn Se
UNIT 48 32 16 4 8
L.S. 5
ACTA
EQUIV $1 x-1, y, z
EQUIV $2 -x+1, -y+1, -z
EQUIV $3 -x+2, -y+1, -z
HTAB O22A O22
HTAB O21A O22A
HTAB O21A O12_$1
HTAB O21A O21_$2
HTAB O23A O11_$3
HTAB O23A O21A
HTAB O23A O22A
HTAB O22A O23A_$2
HTAB O22A O21A_$2
BOND $H
FMAP 2
PLAN 100
EADP C31A C32
EADP C21A C22
DANG 1.346 0.005 H231 H232
DANG 1.346 0.005 H211 H212
DANG 1.346 0.005 H221 H222
SIZE 0.031 0.242 0.245
HTAB
CONF
DFIX 0.82 0.01 O21A H211
DFIX 0.82 0.01 O21A H212
DFIX 0.82 0.01 O22A H221
DFIX 0.82 0.01 O22A H222
DFIX 0.82 0.01 O23A H231
DFIX 0.82 0.01 O23A H232
DFIX 0.82 0.01 O22A H221
DFIX 0.82 0.01 O22A H222
DFIX 0.82 0.01 O21A H211
DFIX 0.82 0.01 O21A H212
DFIX 0.82 0.01 O23A H231
DFIX 0.82 0.01 O23A H232
DELU C11 > C16
DELU C11A > C16A
DELU C21 > C26
DELU C31 > C36
DELU C31A > C36A
SIMU C11 > C16
SIMU C11A > C16A
SIMU C21 > C26
SIMU C21A > C26A
SIMU C31 > C36
SIMU C31A > C36A
WGHT 0.111800 0.462890
FVAR 0.180110 0.456070 0.485180 0.529080
TEMP -173.500
PART 1
MOLE 1
Se1 5 1.062926 0.892860 0.130487 11.000000 0.010090 =
0.011790 0.031300 -0.012100 0.004460 -0.006820
Se2 5 0.994861 0.432346 0.122833 11.000000 0.009530 =
0.012280 0.031990 -0.011920 0.003270 -0.007120
Se3 5 0.473940 1.036973 -0.126004 11.000000 0.010650 =
0.011460 0.031530 -0.011960 0.003990 -0.007270
Mn2 4 0.500000 0.500000 0.000000 10.500000 0.006700 =
0.007560 0.028340 -0.009220 0.002510 -0.004310
Mn1 4 0.833312 0.834079 -0.000314 11.000000 0.007030 =
0.008860 0.023960 -0.009970 0.004020 -0.005230
O32 3 0.650919 0.849924 -0.092946 11.000000 0.008110 =
0.008770 0.037310 -0.010990 -0.000860 -0.002270
O22 3 0.817534 0.620927 0.086198 11.000000 0.007450 =
0.010580 0.034480 -0.007150 -0.001030 -0.005110
O21A 3 0.338731 0.451111 0.087439 11.000000 0.007040 =
0.018770 0.036850 -0.013910 0.007780 -0.008040
O12 3 1.050006 0.754902 0.088085 11.000000 0.009300 =
0.013110 0.043170 -0.016060 -0.002230 -0.003420
O31 3 0.332718 1.000878 -0.072170 11.000000 0.014030 =
0.021020 0.042920 -0.018860 0.011090 -0.013680
O21 3 0.977357 0.302446 0.074947 11.000000 0.008170 =
0.020800 0.052450 -0.022770 0.010840 -0.010700
O11 3 1.212791 0.919165 0.083001 11.000000 0.017310 =
0.013020 0.052070 -0.012220 0.009250 -0.010480
O22A 3 0.520826 0.633338 0.086503 11.000000 0.016540 =
0.008060 0.029320 -0.011100 0.002720 -0.003210
O23A 3 0.705110 0.266889 0.082727 11.000000 0.011550 =
0.008050 0.042450 -0.011840 0.003860 -0.002160
PART 1 21.00
AFIX 66
C11 1 1.189520 0.751339 0.244429 21.000000 0.024450 =
0.014900 0.024950 -0.012260 -0.002050 -0.003900

```



```

C1 1 0.998184 0.592421 0.192893 11.000000 0.071310 =
CELL 0.71073 6.9829 6.3739 22.4643 90.000 97.883 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0001 0.0003 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Co Se
UNIT 24 44 24 4 4
OMIT 0 0 2
L.S. 10
ACTA
EQUIV $1 x+1, y+1, z
EQUIV $2 x, y+1, z
EQUIV $3 x+1, y, z
HTAB 02 O13_$1
HTAB 01 O11_$2
HTAB 03 O11
HTAB 02 O12_$3
HTAB 01 O12
HTAB 03 O13_$3
BOND $H
FMAP 2
PLAN 10
DANG 1.346 0.005 H31 H32
DANG 1.346 0.005 H21 H22
DANG 1.346 0.005 H11 H12
HTAB
CONF
DFIX 0.82 0.01 01 H11
DFIX 0.82 0.01 01 H12
DFIX 0.82 0.01 02 H21
DFIX 0.82 0.01 02 H22
DFIX 0.82 0.01 03 H31
DFIX 0.82 0.01 03 H32
WGHT 0.014000 0.000000
FVAR 0.141230
TEMP -173.500
MOLE 1
C1 1 0.514044 0.540618 0.191152 11.000000 0.009830 =
CELL 0.71073 6.9021 6.3357 22.4937 90.000 97.935 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0001 0.0005 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Ni Se
UNIT 24 44 24 4 4
OMIT 0 0 2
L.S. 25
ACTA
EQUIV $1 x+1, y, z
EQUIV $2 x, y-1, z
EQUIV $3 x+1, y-1, z
HTAB 02 O13_$1
HTAB 03 O12_$1
HTAB 01 O13
HTAB 01 O11_$2
HTAB 03 O11
HTAB 02 O12_$3
BOND $H
FMAP 2
PLAN 15
DANG 1.346 0.005 H11 H12
DANG 1.346 0.005 H21 H22
DANG 1.346 0.005 H31 H32
HTAB
CONF
SIZE 0.084 0.176 0.264
DFIX 0.82 0.01 01 H11
DFIX 0.82 0.01 01 H12
DFIX 0.82 0.01 02 H21
DFIX 0.82 0.01 02 H22
DFIX 0.82 0.01 03 H31
DFIX 0.82 0.01 03 H32
WGHT 0.018000 1.260900
FVAR 0.141620
TEMP -173.500
MOLE 1
Se1 5 0.036299 0.898923 0.110042 11.000000 0.008960 =
CELL 0.71073 6.9021 6.3357 22.4937 90.000 97.935 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0001 0.0005 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Ni Se
UNIT 24 44 24 4 4
OMIT 0 0 2
L.S. 25
ACTA
EQUIV $1 x+1, y, z
EQUIV $2 x, y-1, z
EQUIV $3 x+1, y-1, z
HTAB 02 O13_$1
HTAB 03 O12_$1
HTAB 01 O13
HTAB 01 O11_$2
HTAB 03 O11
HTAB 02 O12_$3
BOND $H
FMAP 2
PLAN 15
DANG 1.346 0.005 H11 H12
DANG 1.346 0.005 H21 H22
DANG 1.346 0.005 H31 H32
HTAB
CONF
SIZE 0.084 0.176 0.264
DFIX 0.82 0.01 01 H11
DFIX 0.82 0.01 01 H12
DFIX 0.82 0.01 02 H21
DFIX 0.82 0.01 02 H22
DFIX 0.82 0.01 03 H31
DFIX 0.82 0.01 03 H32
WGHT 0.018000 1.260900
FVAR 0.141620
TEMP -173.500
MOLE 1
Se1 5 0.036299 0.898923 0.110042 11.000000 0.008960 =

```

A5. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (7).

```

TITL RBJV153_0m in P2(1)/n
CELL 0.71073 6.9829 6.3739 22.4643 90.000 97.883 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0001 0.0003 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Co Se
UNIT 24 44 24 4 4
OMIT 0 0 2
L.S. 10
ACTA
EQUIV $1 x+1, y+1, z
EQUIV $2 x, y+1, z
EQUIV $3 x+1, y, z
HTAB 02 O13_$1
HTAB 01 O11_$2
HTAB 03 O11
HTAB 02 O12_$3
HTAB 01 O12
HTAB 03 O13_$3
BOND $H
FMAP 2
PLAN 10
DANG 1.346 0.005 H31 H32
DANG 1.346 0.005 H21 H22
DANG 1.346 0.005 H11 H12
HTAB
CONF
DFIX 0.82 0.01 01 H11
DFIX 0.82 0.01 01 H12
DFIX 0.82 0.01 02 H21
DFIX 0.82 0.01 02 H22
DFIX 0.82 0.01 03 H31
DFIX 0.82 0.01 03 H32
WGHT 0.014000 0.000000
FVAR 0.141230
TEMP -173.500
MOLE 1
C1 1 0.514044 0.540618 0.191152 11.000000 0.009830 =
CELL 0.71073 6.9021 6.3357 22.4937 90.000 97.935 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0001 0.0005 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Ni Se
UNIT 24 44 24 4 4
OMIT 0 0 2
L.S. 25
ACTA
EQUIV $1 x+1, y, z
EQUIV $2 x, y-1, z
EQUIV $3 x+1, y-1, z
HTAB 02 O13_$1
HTAB 03 O12_$1
HTAB 01 O13
HTAB 01 O11_$2
HTAB 03 O11
HTAB 02 O12_$3
BOND $H
FMAP 2
PLAN 15
DANG 1.346 0.005 H11 H12
DANG 1.346 0.005 H21 H22
DANG 1.346 0.005 H31 H32
HTAB
CONF
SIZE 0.084 0.176 0.264
DFIX 0.82 0.01 01 H11
DFIX 0.82 0.01 01 H12
DFIX 0.82 0.01 02 H21
DFIX 0.82 0.01 02 H22
DFIX 0.82 0.01 03 H31
DFIX 0.82 0.01 03 H32
WGHT 0.018000 1.260900
FVAR 0.141620
TEMP -173.500
MOLE 1
Se1 5 0.036299 0.898923 0.110042 11.000000 0.008960 =

```

A6. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (8).

```

TITL RBJV156_0m in P2(1)/n
CELL 0.71073 6.9021 6.3357 22.4937 90.000 97.935 90.000
ZERR 4.00 0.0001 0.0001 0.0005 0.000 0.001 0.000
LATT 1
SYMM 0.5-X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H O Ni Se
UNIT 24 44 24 4 4
OMIT 0 0 2
L.S. 25
ACTA
EQUIV $1 x+1, y, z
EQUIV $2 x, y-1, z
EQUIV $3 x+1, y-1, z
HTAB 02 O13_$1
HTAB 03 O12_$1
HTAB 01 O13
HTAB 01 O11_$2
HTAB 03 O11
HTAB 02 O12_$3
BOND $H
FMAP 2
PLAN 15
DANG 1.346 0.005 H11 H12
DANG 1.346 0.005 H21 H22
DANG 1.346 0.005 H31 H32
HTAB
CONF
SIZE 0.084 0.176 0.264
DFIX 0.82 0.01 01 H11
DFIX 0.82 0.01 01 H12
DFIX 0.82 0.01 02 H21
DFIX 0.82 0.01 02 H22
DFIX 0.82 0.01 03 H31
DFIX 0.82 0.01 03 H32
WGHT 0.018000 1.260900
FVAR 0.141620
TEMP -173.500
MOLE 1
Se1 5 0.036299 0.898923 0.110042 11.000000 0.008960 =

```

```

AFIX 147
H12 2 0.227895 0.501135 0.060551 11.000000 -1.500000
AFIX 0
H11 2 0.260305 0.290910 0.061432 11.000000 0.033720
H32 2 0.430667 0.861918 0.053883 11.000000 0.042190
H21 2 0.751514 0.284041 0.063443 11.000000 0.027560
HKLF 4
END
Q1 1 0.039600 0.919800 0.150100 11.000000 0.050000
0.610000
HKLF 4
REM RBJV156_0m in P2(1)/n
REM R1= 0.0238 for 2646 Fo > 4sig(Fo) and 0.0286 for all 2968
data
REM 139 parameters refined using 9 restraints

```

A7. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (10).

```

TITL RBJV228_0ma in I2/a
CELL 0.71073 12.3611 5.1718 33.8251 90.000 92.988 90.000
ZERR 4.00 0.0012 0.0005 0.0034 0.000 0.006 0.000
LATT 2
SYMM 0.5-X, Y, -Z
SFAC C H O Co Se Br N
UNIT 48 96 48 4 8 8 8
L.S. 3
ACTA
BOND $H
FMAP 2
PLAN 10
HTAB
CONF
SIZE 0.022 0.031 0.213
WGHT 0.037900 0.938000
FVAR 0.051570
TEMP -173.500
PART -1
MOLE 1
Co1 4 0.920874 0.208842 0.992424 10.500000 0.013480 =
0.018240 0.015730 0.000850 -0.000820 -0.000480
AFIX 6
O3 3 1.073993 0.166013 1.006970 10.500000 0.017060 =
0.023560 0.029360 -0.003550 -0.006130 0.001910
H3B 2 1.101494 0.241575 1.026294 11.000000 0.259230
H3A 2 1.096101 0.248387 0.988312 11.000000 2.000000
N1 7 0.956864 0.223359 0.936675 10.500000 0.017560 =
0.021800 0.020050 -0.002730 -0.000890 -0.001600
AFIX 137
H12 2 0.940628 0.069149 0.924846 10.500000 -1.500000
H11 2 1.028834 0.256386 0.935144 10.500000 -1.500000
H13 2 0.917830 0.351277 0.924171 10.500000 -1.500000
AFIX 5
N3 7 0.921619 0.590336 0.993655 10.500000 0.027410 =
0.029980 0.015790 0.001420 -0.000400 0.003420
AFIX 137
H33 2 0.886190 0.652342 0.971376 10.500000 -1.500000
H32 2 0.991229 0.648247 0.994830 10.500000 -1.500000
H31 2 0.887782 0.646334 1.015326 10.500000 -1.500000
AFIX 5
N4 7 0.882146 0.213717 1.048012 10.500000 0.014270 =
0.028670 0.018070 0.005000 0.001650 -0.000760
AFIX 137
H41 2 0.826381 0.325916 1.050863 10.500000 -1.500000
H43 2 0.940422 0.265149 1.063601 10.500000 -1.500000
H42 2 0.861696 0.052345 1.055323 10.500000 -1.500000
AFIX 5
N2 7 0.764735 0.212931 0.976081 10.500000 0.018030 =
0.026030 0.016090 0.003320 0.002200 0.001740
AFIX 137
H23 2 0.749542 0.356179 0.961187 10.500000 -1.500000
H21 2 0.724949 0.215608 0.997968 10.500000 -1.500000
H22 2 0.747950 0.068885 0.961578 10.500000 -1.500000
AFIX 5
O2 3 0.868159 0.254015 0.952580 10.500000 0.037080 =
0.047840 0.034330 0.012870 -0.007170 -0.013990
H2A 2 0.880273 0.385594 0.940026 11.000000 0.324750
H2B 2 0.886031 0.138327 0.937680 11.000000 2.000000
O1 3 0.970325 0.062099 1.058574 10.500000 0.037720 =
0.058760 0.054630 0.004470 0.008930 -0.004180
H1B 2 0.935753 0.031399 1.078075 11.000000 0.024480
H1A 2 1.005843 0.189997 1.065360 11.000000 2.000000
PART 0
AFIX 0
MOLE 2
Se1 5 0.767047 0.771841 0.888326 11.000000 0.018010 =
0.018200 0.017580 0.000980 -0.002540 0.000750
O11 3 0.894796 0.684364 0.900220 11.000000 0.010750 =
0.032940 0.051740 0.000640 0.002570 -0.000600
O12 3 0.696736 0.711540 0.928550 11.000000 0.021220 =
0.038200 0.021960 -0.008040 0.005620 -0.004760
C1 1 0.720383 0.479598 0.855044 11.000000 0.017840 =
0.018350 0.017500 0.003500 -0.000730 0.000230
C2 1 0.615364 0.393290 0.856564 11.000000 0.015470 =
0.027780 0.017180 -0.001430 -0.001860 0.002300
AFIX 43
H2 2 0.568751 0.467851 0.874897 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C3 1 0.577275 0.197639 0.831401 11.000000 0.016160 =
0.026650 0.022020 0.000360 -0.003740 -0.002130
AFIX 43
H3 2 0.505364 0.134619 0.832720 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C4 1 0.645846 0.096471 0.804444 11.000000 0.023660 =
0.019360 0.001430 -0.007260 0.003370 0.001070
C5 1 0.751747 0.182384 0.802103 11.000000 0.025030 =
0.021220 0.017370 -0.000850 0.004110 0.003590
AFIX 43
H5 2 0.797634 0.110265 0.783310 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C6 1 0.789413 0.376783 0.827909 11.000000 0.020630 =
0.022990 0.019820 0.005910 0.003700 -0.003250
AFIX 43
H6 2 0.861627 0.438423 0.826953 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Br1 6 0.590670 -0.166781 0.769598 11.000000 0.032530 =
0.021810 0.021920 -0.003040 -0.009510 0.002290
HKLF 4
END
REM RBJV228_0ma in I2/a
REM R1= 0.0396 for 2262 Fo > 4sig(Fo) and 0.0768 for all 3286
data
REM 158 parameters refined using 0 restraints

```

A8. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (11).

```

TITL RBJV230_1_0ma in P2(1)/c
CELL 0.71073 13.9233 5.1101 12.1523 90.000 93.576 90.000
ZERR 2.00 0.0296 0.0104 0.0258 0.000 0.041 0.000
LATT 1
SYMM -X, 0.5+Y, 0.5-Z
SFAC C H N O Ni Se
UNIT 24 32 4 8 2 4
L.S. 3
ACTA
BOND
FMAP 2
PLAN 35
HTAB
CONF
SIZE 0.025 0.039 0.252
WGHT 0.030500 0.000000
FVAR 0.185840
TEMP 0
MOLE 1
Se1 6 0.185242 0.121553 0.165798 11.000000 0.035540 =
0.026290 0.032220 -0.000170 -0.001140 0.004480
Ni1 5 0.000000 0.000000 0.000000 10.500000 0.032960 =
0.019750 0.028890 -0.001640 -0.000730 0.002650
O11 4 0.096135 0.259067 0.082442 11.000000 0.035090 =
0.024260 0.040760 -0.003090 -0.006270 0.002390
O12 4 0.161740 0.190596 0.295989 11.000000 0.051680 =
0.051400 0.029680 0.000530 0.006060 -0.004420
AFIX 6
O1 4 -0.020610 0.265814 -0.132362 11.000000 0.040870 =
0.025730 0.042570 0.003400 -0.001430 0.005220
H1A 2 -0.050792 0.401997 -0.125435 11.000000 0.053550
H1B 2 0.029302 0.316078 -0.157936 11.000000 0.079930
AFIX 0
N1 3 -0.111824 0.165816 0.081872 11.000000 0.042490 =
0.029260 0.038470 -0.004500 0.000770 0.005250
C1 1 0.283772 0.380620 0.142401 11.000000 0.031540 =
0.036710 0.032940 -0.001210 0.001770 0.007290
C2 1 0.335995 0.495977 0.229793 11.000000 0.045680 =
0.054570 0.030280 -0.000260 -0.000220 -0.003930
AFIX 43
H2 2 0.323874 0.450828 0.301756 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C6 1 0.302846 0.445817 0.035447 11.000000 0.049280 =
0.054410 0.031920 0.001210 -0.001830 0.003550
AFIX 43
H6 2 0.268862 0.367103 -0.023999 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C4 1 0.424715 0.746599 0.104798 11.000000 0.045950 =
0.065680 0.066760 0.014430 0.004070 -0.010780
AFIX 43
H4 2 0.471641 0.870632 0.092121 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C3 1 0.406639 0.679458 0.210305 11.000000 0.049490 =
0.063870 0.047270 -0.006820 -0.001530 -0.016890
AFIX 43
H3 2 0.441714 0.756764 0.269302 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C5 1 0.374074 0.632075 0.018030 11.000000 0.073050 =
0.075410 0.039190 0.018180 0.008180 -0.017740
AFIX 43
H5 2 0.386996 0.678220 -0.053584 11.000000 -1.200000
AFIX 0
H1D 2 -0.142916 0.063171 0.119645 11.000000 0.050060
H1E 2 -0.090921 0.234858 0.132513 11.000000 0.062540
H1C 2 -0.153827 0.240834 0.045857 11.000000 0.111320
HKLF 4
END
REM RBJV230_1_0ma in P2(1)/c
REM R1= 0.0426 for 1446 Fo > 4sig(Fo) and 0.1045 for all 2512
data
REM 123 parameters refined using 0 restraints

```

A9. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (12).

```

TITL RBJV132_boba in I2/a
CELL 0.71073 9.0140 4.8547 30.1584 90.000 92.836 90.000
ZERR 4.00 0.0003 0.0001 0.0010 0.000 0.002 0.000
LATT 2
SYMM 0.5-X, Y, -Z
SFAC C H O Se Pb
UNIT 48 40 16 8 4
L.S. 8
ACTA
BOND $H

```

```
CONF
HTAB
MPLAN PBl O2 O1
BOND
FMAP 2
PLAN 20
SIZE 0.022 0.109 0.264
WGHT 0.022300 0.000000
FVAR 0.059150
TEMP -173.500
Pbl 5 0.250000 -0.447083 0.500000 10.500000 0.007930 =
0.009980 0.011310 0.000000 0.001250 0.000000
Se1 4 0.483265 -0.018027 0.440168 11.000000 0.008110 =
0.010640 0.010490 -0.000470 0.001690 -0.000090
O2 3 0.505096 0.278871 0.468945 11.000000 0.011050 =
0.011400 0.017140 -0.002570 0.001000 -0.000310
O1 3 0.302828 -0.109747 0.445988 11.000000 0.008430 =
0.016060 0.016780 0.002460 0.001610 -0.000210
Cl 1 0.458985 0.133577 0.380379 11.000000 0.012150 =
0.014610 0.012470 0.001980 0.003010 0.002030
C6 1 0.545433 0.356590 0.368591 11.000000 0.015600 =
0.016280 0.016830 0.001130 0.003310 -0.000240
AFIX 43
H6 2 0.608779 0.446912 0.390101 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C2 1 0.365543 0.001712 0.349542 11.000000 0.015520 =
```

```
AFIX 43
H2 2 0.307200 -0.150395 0.358135 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C3 1 0.357530 0.093534 0.305742 11.000000 0.022130 =
0.027860 0.015310 0.000830 0.000160 0.001480
AFIX 43
H3 2 0.292660 0.005664 0.284357 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C5 1 0.537217 0.445056 0.324482 11.000000 0.022660 =
0.023290 0.019910 0.008380 0.007830 0.003100
AFIX 43
H5 2 0.595803 0.596637 0.315807 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C4 1 0.444628 0.313874 0.293421 11.000000 0.025140 =
0.026750 0.013980 0.006850 0.002740 0.005860
AFIX 43
H4 2 0.440429 0.374602 0.263440 11.000000 -1.200000
AFIX
HKLF 4
END
REML RBJV132_boba in I2/a
REM R1= 0.0209 for 1921 Fo > 4sig(Fo) and 0.0232 for all 2023
data
REM
87 parameters refined using 0 restraints
```

A10. Último arquivo INS para a estrutura cristalina do composto (14).

```
TITL RBJV180_Omaa in I2/a
CELL 0.71073 28.9735 10.0017 25.3673 90.000 103.099 90.000
ZERR 8.00 0.0013 0.0003 0.0008 0.000 0.001 0.000
LATT 2
SYMM 0.5-X, Y, -Z
SFAC C H O P Se Ag
UNIT 42 35 2 2 1 1
OMIT -2 0 2
OMIT 1 1 0
OMIT 0 0 2
L.S. 10
ACTA
BOND $H
FMAP 2
PLAN 5
SIZE 0.048 0.263 0.325
HTAB
CONF
FREE Se1 Ag1
WGHT 0.099100 60.720290
FVAR 0.417440
TEMP -173.500
MOLE 1
Ag1 6 0.109972 0.697243 0.365946 11.000000 0.018540 =
0.017610 0.013960 0.000620 0.003820 0.002060
Se1 5 0.178277 0.511004 0.445677 11.000000 0.019070 =
0.020160 0.018920 0.000510 0.001300 0.001810
P2 4 0.117281 0.791657 0.280515 11.000000 0.016280 =
0.017050 0.013870 0.000530 0.003860 0.001200
P1 4 0.058409 0.780213 0.423879 11.000000 0.017470 =
0.015270 0.013650 -0.000270 0.004610 0.001800
C5 1 0.288049 0.295215 0.401895 11.000000 0.027020 =
0.034840 0.026890 -0.004480 -0.000330 0.010350
AFIX 43
H5 2 0.295141 0.203694 0.397554 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C2 1 0.266451 0.563389 0.412253 11.000000 0.027390 =
0.025130 0.026040 0.005420 0.006050 0.003200
AFIX 43
H2 2 0.258814 0.655156 0.414882 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C1 1 0.236359 0.464551 0.422989 11.000000 0.018990 =
0.025750 0.015730 0.002330 -0.002610 0.001990
C3 1 0.308218 0.525779 0.397496 11.000000 0.030670 =
0.040290 0.013100 0.008070 0.011080 -0.000220
AFIX 43
H3 2 0.329707 0.592653 0.391403 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C4 1 0.318596 0.393698 0.391695 11.000000 0.027810 =
0.045520 0.020840 0.002960 0.007720 0.009650
AFIX 43
H4 2 0.346705 0.369567 0.380690 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C6 1 0.246927 0.330217 0.418516 11.000000 0.021220 =
0.024060 0.032850 -0.002390 -0.000030 0.003650
AFIX 43
H6 2 0.226437 0.263016 0.426662 11.000000 -1.200000
AFIX 0
O2 3 0.136535 0.474338 0.389865 11.000000 0.019980 =
0.018900 0.023510 -0.002100 -0.002380 -0.000310
O1 3 0.180890 0.678721 0.443911 11.000000 0.023310 =
0.019830 0.032040 -0.005630 -0.005350 0.003390
C111 1 0.057025 0.687981 0.485208 11.000000 0.017240 =
0.018710 0.012860 -0.000680 0.004060 0.000900
C113 1 0.047795 0.672272 0.577572 11.000000 0.023140 =
0.027790 0.013370 -0.000510 0.005200 0.000550
AFIX 43
H113 2 0.042133 0.713922 0.609169 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C115 1 0.062703 0.474287 0.530274 11.000000 0.024310 =
0.017110 0.023720 0.004110 0.006570 0.001920
AFIX 43
H115 2 0.067622 0.380422 0.529848 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C116 1 0.063963 0.549503 0.484880 11.000000 0.020190 =
0.017940 0.017200 -0.001320 0.005320 0.000550
AFIX 43
H116 2 0.069551 0.507095 0.453398 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C112 1 0.049605 0.749098 0.531989 11.000000 0.023350 =
0.018850 0.017410 -0.001700 0.004440 0.002560
AFIX 43
H112 2 0.045759 0.843334 0.532920 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C114 1 0.054322 0.534712 0.576399 11.000000 0.025650 =
0.024770 0.016190 0.004080 0.005840 0.000380
AFIX 43
H114 2 0.053039 0.482088 0.607211 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C121 1 -0.003373 0.815202 0.391970 11.000000 0.019270 =
0.016020 0.013940 -0.000760 0.003950 -0.000150
C122 1 -0.017419 0.805890 0.335522 11.000000 0.020390 =
```

```
0.019610 0.017950 -0.000180 0.005800 0.000170
AFIX 43
H122 2 0.004888 0.779483 0.315252 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl26 1 -0.036853 0.854654 0.420648 11.000000 0.024440 =
0.022320 0.018590 0.000830 0.007930 0.000270
AFIX 43
H126 2 -0.028048 0.860540 0.458999 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl23 1 -0.063701 0.834961 0.308960 11.000000 0.025770 =
0.027150 0.017380 0.000490 0.001140 -0.000520
AFIX 43
H123 2 -0.072899 0.827461 0.270675 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl25 1 -0.083016 0.885488 0.393691 11.000000 0.024270 =
0.027100 0.024860 -0.000040 0.010520 0.004450
AFIX 43
H125 2 -0.105304 0.913945 0.413649 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl24 1 -0.096589 0.874829 0.337838 11.000000 0.020300 =
0.022650 0.029110 0.000060 0.005910 -0.001190
AFIX 43
H124 2 -0.128214 0.894713 0.319485 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl36 1 0.058058 1.061679 0.437219 11.000000 0.025290 =
0.018620 0.015880 -0.000690 0.006310 0.001280
AFIX 43
H136 2 0.025902 1.060907 0.417816 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl31 1 0.082484 0.941718 0.449251 11.000000 0.022610 =
0.015410 0.015810 -0.001790 0.006890 0.000620
Cl34 1 0.127182 1.184557 0.481885 11.000000 0.035160 =
0.021190 0.021020 -0.003170 0.009070 -0.007340
AFIX 43
H134 2 0.142261 1.267421 0.493115 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl35 1 0.080409 1.182566 0.453407 11.000000 0.034860 =
0.017710 0.018110 -0.001240 0.007290 0.000710
AFIX 43
H135 2 0.063542 1.264095 0.444906 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl33 1 0.152328 1.064914 0.494187 11.000000 0.023070 =
0.027120 0.025070 0.002590 0.004620 -0.004160
AFIX 43
H133 2 0.184499 1.066239 0.513533 11.000000 -1.200000
AFIX 0
Cl32 1 0.129984 0.944573 0.477959 11.000000 0.021460 =
0.019970 0.024400 -0.005150 0.006520 -0.001460
AFIX 43
H132 2 0.146953 0.863160 0.486328 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C211 1 0.154200 0.698999 0.244183 11.000000 0.019900 =
0.018020 0.018390 -0.001740 0.005820 -0.001490
C216 1 0.149640 0.706326 0.188260 11.000000 0.024680 =
0.024820 0.021190 -0.001090 0.007220 0.001920
AFIX 43
H216 2 0.124931 0.758026 0.166651 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C214 1 0.217111 0.561569 0.195920 11.000000 0.026460 =
0.028920 0.042440 -0.007060 0.016250 0.003250
AFIX 43
H214 2 0.238949 0.515409 0.179639 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C212 1 0.189880 0.620477 0.275584 11.000000 0.025420 =
0.026880 0.026180 0.001020 0.005010 0.008930
AFIX 43
H212 2 0.192769 0.613587 0.313544 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C213 1 0.221200 0.552328 0.250944 11.000000 0.024690 =
0.037540 0.039050 0.003470 0.009190 0.011810
AFIX 43
H213 2 0.245590 0.499020 0.272244 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C215 1 0.181452 0.637547 0.164079 11.000000 0.031250 =
0.028280 0.025010 0.007220 0.010280 -0.003020
AFIX 43
H215 2 0.178630 0.642883 0.126090 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C222 1 0.032597 0.692489 0.219536 11.000000 0.021060 =
0.021370 0.014820 -0.000710 0.003380 -0.002270
AFIX 43
H222 2 0.046030 0.607532 0.230576 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C221 1 0.059587 0.808842 0.233257 11.000000 0.017510 =
0.020130 0.010920 -0.000300 0.003440 0.000560
C223 1 -0.014052 0.701738 0.189620 11.000000 0.022100 =
0.028510 0.017440 -0.001920 0.005220 -0.006400
AFIX 43
H223 2 -0.032296 0.622718 0.180436 11.000000 -1.200000
AFIX 0
C225 1 -0.007074 0.939583 0.186222 11.000000 0.023800 =
0.023290 0.019750 0.001190 0.004930 0.006110
```


C66	1	-0.075393	0.601286	0.794308	11.000000	0.091910	=
		0.101680	0.106170	0.002030	-0.016030	-0.038440	
AFIX 43							
H66	2	-0.017546	0.582818	0.771057	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C111	1	0.258533	-0.092334	0.820654	11.000000	0.060100	=
		0.059330	0.113030	-0.004970	0.012160	-0.033720	
C112	1	0.289193	-0.123670	0.769044	11.000000	0.061600	=
		0.079640	0.147190	-0.040600	0.007070	-0.027490	
AFIX 43							
H112	2	0.245371	-0.110055	0.743456	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C113	1	0.385350	-0.175356	0.755680	11.000000	0.132970	=
		0.061120	0.149520	-0.033000	0.022280	-0.014470	
AFIX 43							
H113	2	0.405864	-0.196322	0.721149	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C114	1	0.450848	-0.195705	0.793924	11.000000	0.097270	=
		0.131020	0.135590	0.033920	0.031370	-0.038300	
AFIX 43							
H114	2	0.515184	-0.230287	0.784981	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C115	1	0.420189	-0.164370	0.845534	11.000000	0.062910	=
		0.183960	0.118490	0.044460	-0.017340	-0.048340	
AFIX 43							
H115	2	0.464013	-0.177985	0.871122	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C116	1	0.324033	-0.112684	0.858899	11.000000	0.057930	=
		0.139430	0.101980	-0.016780	0.006610	-0.048470	
AFIX 43							
H116	2	0.303520	-0.091719	0.893430	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C121	1	0.115997	0.003464	0.902883	11.000000	0.057590	=
		0.050910	0.139410	-0.009460	-0.005110	-0.022700	
C122	1	0.109300	0.079868	0.910171	11.000000	0.120350	=
		0.159110	0.072140	0.000520	0.005390	-0.084260	
AFIX 43							
H122	2	0.105327	0.115676	0.880273	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C123	1	0.108541	0.102752	0.962146	11.000000	0.140030	=
		0.125810	0.114390	0.000960	-0.020540	-0.067920	
AFIX 43							
H123	2	0.104061	0.153872	0.967022	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C124	1	0.114477	0.049232	1.006833	11.000000	0.084400	=
		0.170280	0.110520	0.008980	-0.012020	-0.046340	
AFIX 43							
H124	2	0.113969	0.064543	1.041608	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C125	1	0.121173	-0.027172	0.999546	11.000000	0.157890	=
		0.085290	0.157620	-0.024250	0.042460	-0.031850	
AFIX 43							
H125	2	0.125145	-0.062980	1.029444	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C126	1	0.121932	-0.050057	0.947571	11.000000	0.099430	=
		0.106820	0.118520	-0.031170	0.038910	-0.035720	
AFIX 43							
H126	2	0.126411	-0.101176	0.942695	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C131	1	0.066267	-0.096349	0.840718	11.000000	0.080710	=
		0.080060	0.101510	-0.008540	-0.000560	-0.041720	
C132	1	0.113834	-0.178712	0.848838	11.000000	0.078340	=
		0.086600	0.293070	-0.034220	0.007430	-0.027250	
AFIX 43							
H132	2	0.180896	-0.201912	0.848656	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C133	1	0.061170	-0.226400	0.857228	11.000000	0.093800	=
		0.112360	0.313870	-0.021030	-0.033200	-0.044920	
AFIX 43							
H133	2	0.092996	-0.281506	0.862661	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C134	1	-0.039062	-0.191727	0.857498	11.000000	0.093040	=
		0.154500	0.171180	-0.009760	-0.030900	-0.061390	
AFIX 43							
H134	2	-0.074297	-0.223635	0.863110	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C135	1	-0.086630	-0.109364	0.849379	11.000000	0.097860	=
		0.124950	0.128820	0.001640	-0.014240	-0.064220	
AFIX 43							
H135	2	-0.153691	-0.086165	0.849561	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C136	1	-0.033966	-0.061673	0.840989	11.000000	0.053730	=
		0.080700	0.143360	-0.017470	0.006170	-0.020250	
AFIX 43							
H136	2	-0.065792	-0.006566	0.835557	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C211	1	0.097245	-0.060017	0.658717	11.000000	0.161510	=
		0.107040	0.134170	-0.007570	-0.081020	-0.044970	
C212	1	0.169259	-0.066749	0.615373	11.000000	0.168150	=
		0.203920	0.104340	-0.054910	0.034590	-0.105010	
AFIX 43							
H212	2	0.167694	-0.021622	0.593942	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C213	1	0.243612	-0.140928	0.604060	11.000000	0.124040	=
		0.208530	0.200120	-0.164620	0.014960	-0.025320	
AFIX 43							
H213	2	0.291794	-0.145432	0.575060	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C214	1	0.245950	-0.208377	0.636090	11.000000	0.219640	=
		0.108780	0.446370	-0.127810	-0.158570	0.065340	
AFIX 43							
H214	2	0.295697	-0.258008	0.628521	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C215	1	0.173936	-0.201645	0.679434	11.000000	0.169180	=
		0.487670	0.529820	-0.283170	-0.212610	0.049910	
AFIX 43							
H215	2	0.175502	-0.246773	0.700865	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C216	1	0.099582	-0.127467	0.690747	11.000000	0.133100	=
		0.142550	0.172550	-0.057810	-0.059190	-0.016320	
AFIX 43							
H216	2	0.051399	-0.122964	0.719746	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C221	1	-0.107423	0.011697	0.710077	11.000000	0.091030	=
		0.143180	0.115060	0.024680	-0.028700	-0.074970	
C222	1	-0.130062	-0.047109	0.691778	11.000000	0.211710	=
		0.256670	0.226840	-0.064050	-0.037350	-0.166620	
AFIX 43							
H222	2	-0.085249	-0.084314	0.667753	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C223	1	-0.219679	-0.050308	0.709387	11.000000	0.247400	=
		0.443900	0.174660	0.057720	-0.043680	-0.305080	
AFIX 43							
H223	2	-0.234827	-0.089653	0.697143	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C224	1	-0.286656	0.005299	0.745296	11.000000	0.121950	=
		0.352360	0.230590	0.020440	-0.022510	-0.144560	
AFIX 43							
H224	2	-0.346615	0.003158	0.757078	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C225	1	-0.264018	0.064106	0.763594	11.000000	0.072470	=
		0.280700	0.179920	0.081980	-0.044050	-0.080630	
AFIX 43							
H225	2	-0.308831	0.101312	0.787619	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C226	1	-0.174402	0.067306	0.745986	11.000000	0.066230	=
		0.137580	0.122440	-0.008440	-0.002850	-0.021110	
AFIX 43							
H226	2	-0.159254	0.106651	0.758230	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C231	1	-0.032949	0.092508	0.621333	11.000000	0.074660	=
		0.125710	0.090690	-0.044770	0.003410	-0.055120	
C232	1	-0.052225	0.061690	0.577553	11.000000	0.093960	=
		0.189620	0.138700	-0.073780	0.008750	-0.076490	
AFIX 43							
H232	2	-0.040099	0.007622	0.578023	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C233	1	-0.089623	0.111685	0.533074	11.000000	0.097570	=
		0.198420	0.123530	-0.015970	-0.026020	-0.064780	
AFIX 43							
H233	2	-0.102521	0.091066	0.503784	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C234	1	-0.107745	0.192497	0.532372	11.000000	0.118500	=
		0.253350	0.095970	-0.002270	-0.022620	-0.076130	
AFIX 43							
H234	2	-0.132766	0.225946	0.502611	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C235	1	-0.088470	0.223314	0.576149	11.000000	0.126490	=
		0.188610	0.098130	0.065270	-0.004960	-0.059720	
AFIX 43							
H235	2	-0.100595	0.277383	0.575679	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C236	1	-0.051072	0.173321	0.620631	11.000000	0.104250	=
		0.124180	0.087740	-0.026430	0.010580	-0.052030	
AFIX 43							
H236	2	-0.038177	0.193941	0.649921	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C311	1	0.281879	0.326234	0.511208	11.000000	0.049240	=
		0.122890	0.085840	-0.028640	0.005310	-0.033520	
C312	1	0.294165	0.392970	0.524827	11.000000	0.229230	=
		0.135870	0.054140	-0.008960	-0.013700	-0.080750	
AFIX 43							
H312	2	0.316837	0.392755	0.557755	11.000000	-1.200000	
AFIX 5							
C313	1	0.272566	0.46002				

Capítulo 8. Anexo B

B1. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **(1)**.

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	4031(1)	-85(1)	8392(1)	10(1)
O(1)	5513(1)	1305(1)	9016(1)	13(1)
O(2)	4065(1)	361(1)	7067(1)	14(1)
C(1)	2837(1)	2805(2)	8610(1)	11(1)
C(2)	2680(1)	3521(2)	9662(1)	15(1)
C(3)	1799(1)	5546(2)	9823(1)	17(1)
C(4)	1082(1)	6816(2)	8937(1)	16(1)
C(5)	1255(1)	6092(2)	7889(1)	15(1)
C(6)	2140(1)	4067(2)	7717(1)	13(1)

B2. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do composto **(1)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Se(1)	12(1)	8(1)	9(1)	0(1)	1(1)	0(1)
O(1)	13(1)	12(1)	13(1)	2(1)	-1(1)	-2(1)
O(2)	20(1)	14(1)	9(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(1)	12(1)	10(1)	12(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
C(2)	16(1)	16(1)	12(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(3)	18(1)	20(1)	14(1)	-3(1)	5(1)	3(1)
C(4)	13(1)	14(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(5)	14(1)	14(1)	16(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(6)	13(1)	13(1)	12(1)	0(1)	0(1)	1(1)

B3. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) das ligações no composto **(1)**.

Se(1)-O(2)	1,6723(8)	O(2)-Se(1)-O(1)	104,81(4)
Se(1)-O(1)	1,7421(7)	O(2)-Se(1)-C(1)	97,63(4)
Se(1)-C(1)	1,9402(9)	O(1)-Se(1)-C(1)	98,46(4)
O(1)-H(1)	0,88(2)	Se(1)-O(1)-H(1)	107,3(12)
C(1)-C(6)	1,3905(13)	C(6)-C(1)-C(2)	121,71(9)
C(1)-C(2)	1,3916(14)	C(6)-C(1)-Se(1)	119,52(7)
C(2)-C(3)	1,3912(15)	C(2)-C(1)-Se(1)	118,75(7)
C(2)-H(2)	0,95	C(3)-C(2)-C(1)	119,00(9)
C(3)-C(4)	1,3946(15)	C(3)-C(2)-H(2)	120,5
C(3)-H(3)	0,95	C(1)-C(2)-H(2)	120,5
C(4)-C(5)	1,3908(15)	C(2)-C(3)-C(4)	120,06(10)
C(4)-H(4)	0,95	C(2)-C(3)-H(3)	120,0
C(5)-C(6)	1,3969(14)	C(4)-C(3)-H(3)	120,0
C(5)-H(5)	0,95	C(5)-C(4)-C(3)	120,30(9)
C(6)-H(6)	0,95	C(5)-C(4)-H(4)	119,8
		C(3)-C(4)-H(4)	119,8
		C(4)-C(5)-C(6)	120,21(9)
		C(4)-C(5)-H(5)	119,9
		C(6)-C(5)-H(5)	119,9
		C(1)-C(6)-C(5)	118,70(9)
		C(1)-C(6)-H(6)	120,6
		C(5)-C(6)-H(6)	120,6

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

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	5862(1)	-136(1)	8778(1)	12(1)
O(1)	4568(1)	1221(2)	8796(1)	16(1)
O(2)	5831(1)	288(2)	7436(1)	18(1)
Br(1)	9487(1)	9217(1)	11398(1)	21(1)
C(1)	6896(2)	2722(4)	9496(2)	12(1)
C(2)	7621(2)	3790(4)	8963(2)	15(1)
C(3)	8397(2)	5756(5)	9523(2)	17(1)
C(4)	8430(2)	6585(4)	10600(2)	15(1)
C(5)	7703(2)	5541(4)	11129(2)	16(1)
C(6)	6931(2)	3560(4)	10571(2)	15(1)

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

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Se(1)	15(1)	10(1)	11(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
O(1)	14(1)	16(1)	19(1)	2(1)	7(1)	1(1)
O(2)	26(1)	18(1)	12(1)	-3(1)	9(1)	-4(1)
Br(1)	20(1)	16(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	-6(1)
C(1)	13(1)	12(1)	12(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(2)	18(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(3)	15(1)	18(1)	18(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
C(4)	15(1)	12(1)	16(1)	1(1)	2(1)	0(1)
C(5)	18(1)	16(1)	13(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(6)	16(1)	16(1)	15(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)

B6. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) das ligações no composto **(2)**.

Se(1)-O(2)	1,6691(15)	O(2)-Se(1)-O(1)	105,06(8)
Se(1)-O(1)	1,7437(16)	O(2)-Se(1)-C(1)	98,19(8)
Se(1)-C(1)	1,940(2)	O(1)-Se(1)-C(1)	98,41(8)
O(1)-H(1)	1,07(5)	Se(1)-O(1)-H(1)	103(2)
Br(1)-C(4)	1,894(2)	C(6)-C(1)-C(2)	121,7(2)
C(1)-C(6)	1,390(3)	C(6)-C(1)-Se(1)	118,00(15)
C(1)-C(2)	1,394(3)	C(2)-C(1)-Se(1)	120,18(15)
C(2)-C(3)	1,394(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119,1(2)
C(2)-H(2)	0,95	C(3)-C(2)-H(2)	120,5
C(3)-C(4)	1,391(3)	C(1)-C(2)-H(2)	120,5
C(3)-H(3)	0,95	C(4)-C(3)-C(2)	119,0(2)
C(4)-C(5)	1,389(3)	C(4)-C(3)-H(3)	120,5
C(5)-C(6)	1,397(3)	C(2)-C(3)-H(3)	120,5
C(5)-H(5)	0,95	C(5)-C(4)-C(3)	122,1(2)
C(6)-H(6)	0,95	C(5)-C(4)-Br(1)	117,66(16)
		C(3)-C(4)-Br(1)	120,26(17)
		C(4)-C(5)-C(6)	118,9(2)
		C(4)-C(5)-H(5)	120,5
		C(6)-C(5)-H(5)	120,5
		C(1)-C(6)-C(5)	119,2(2)
		C(1)-C(6)-H(6)	120,4
		C(5)-C(6)-H(6)	120,4

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

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	10629(2)	8928(2)	1305(1)	16(1)
Se(2)	9948(2)	4323(2)	1228(1)	16(1)
Se(3)	4739(2)	10370(2)	-1260(1)	16(1)
Mn(2)	5000	5000	0	13(1)
Mn(1)	8333(2)	8341(2)	-3(2)	12(1)
O(32)	6510(11)	8499(11)	-931(7)	18(2)
O(22)	8176(11)	6207(11)	864(7)	17(2)
O(21A)	3387(12)	4507(12)	870(8)	20(2)
O(12)	10501(12)	7549(12)	881(8)	21(2)
O(31)	3326(12)	10011(13)	-724(8)	22(2)
O(21)	9772(12)	3025(13)	752(8)	23(3)
O(11)	12128(13)	9191(12)	831(8)	26(3)
O(22A)	5207(12)	6335(12)	866(8)	18(2)
O(23A)	7053(13)	2667(12)	827(8)	22(2)
C(11)	11900(11)	7509(12)	2443(5)	23(9)
C(12)	12574(14)	8136(13)	2904(6)	36(9)
C(13)	13426(14)	7173(14)	3753(6)	43(10)
C(14)	13605(12)	5583(13)	4139(6)	36(9)
C(15)	12931(10)	4955(12)	3678(5)	38(11)
C(16)	12079(10)	5918(11)	2830(5)	22(8)
C(11A)	11690(11)	7379(11)	2483(5)	32(10)
C(16A)	10661(11)	7579(10)	3140(5)	47(10)
C(15A)	11269(12)	6485(11)	4001(5)	53(11)
C(14A)	12907(11)	5190(12)	4205(5)	41(10)
C(12A)	13936(10)	4990(13)	3548(6)	69(16)
C(13A)	13327(10)	6084(13)	2688(6)	39(9)
C(21)	9970(11)	3536(11)	3951(4)	41(10)
C(24)	9220(13)	2582(13)	4228(5)	38(10)
C(25)	8670(14)	2092(13)	3616(5)	40(9)
C(26)	8870(13)	2556(10)	2727(5)	29(8)
C(22)	9621(10)	3509(8)	2450(5)	27(4)
C(23)	10170(10)	3999(9)	3062(4)	49(12)
C(21A)	9592(10)	3501(8)	2384(5)	27(4)
C(26A)	8163(10)	4276(11)	2760(4)	40(9)
C(25A)	8067(12)	3503(13)	3627(5)	68(18)
C(23A)	9399(14)	1955(13)	4116(5)	49(14)
C(22A)	10827(14)	1181(10)	3740(5)	51(13)
C(24A)	10924(12)	1954(8)	2873(5)	55(13)
C(31)	3355(13)	12113(12)	-3986(5)	62(13)
C(34)	3416(13)	10755(13)	-4195(5)	52(11)
C(35)	3854(12)	9252(12)	-3528(5)	47(10)
C(36)	4230(11)	9108(11)	-2651(5)	38(9)
C(32)	4169(10)	10466(10)	-2442(4)	24(3)
C(33)	3731(12)	11969(11)	-3109(5)	63(14)
C(31A)	4152(10)	10354(10)	-2416(4)	24(3)
C(32A)	2548(11)	11538(11)	-2816(5)	38(10)
C(34A)	2063(12)	11673(12)	-3673(5)	45(12)
C(33A)	3181(13)	10622(13)	-4129(5)	30(9)
C(36A)	4784(13)	9437(13)	-3729(4)	29(9)
C(35A)	5269(11)	9303(11)	-2872(4)	25(9)

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

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Se(1)	10(1)	12(1)	31(1)	-12(1)	4(1)	-7(1)
Se(2)	10(1)	12(1)	32(1)	-12(1)	3(1)	-7(1)
Se(3)	11(1)	12(1)	32(1)	-12(1)	4(1)	-7(1)
Mn(2)	7(1)	8(1)	28(2)	-9(1)	2(1)	-4(1)
Mn(1)	7(1)	9(1)	24(1)	-10(1)	4(1)	-5(1)
O(32)	8(4)	9(4)	37(6)	-11(4)	-1(4)	-2(4)
O(22)	8(4)	11(5)	34(6)	-7(4)	-1(4)	-5(4)
O(21A)	8(5)	19(5)	39(7)	-15(5)	8(4)	-8(4)
O(12)	9(5)	13(5)	43(7)	-16(5)	-2(5)	-3(4)
O(31)	14(5)	22(5)	43(7)	-20(5)	12(5)	-14(4)
O(21)	8(5)	21(5)	51(8)	-23(5)	11(5)	-11(4)
O(11)	17(5)	13(5)	52(8)	-12(5)	9(5)	-10(4)
O(22A)	16(5)	8(5)	30(7)	-11(4)	3(5)	-4(4)
O(23A)	11(5)	8(5)	45(7)	-13(5)	5(5)	-2(4)
C(11)	30(20)	14(16)	30(20)	-12(13)	-3(16)	-4(16)
C(12)	40(20)	41(19)	39(19)	-15(13)	-4(17)	-28(17)
C(13)	50(20)	60(20)	29(19)	-16(16)	-1(16)	-31(19)
C(14)	30(20)	50(20)	21(19)	-9(14)	-2(15)	-16(17)
C(15)	50(30)	19(16)	22(18)	-5(13)	-10(18)	-5(15)
C(16)	22(17)	15(14)	23(16)	-11(12)	0(13)	-2(12)
C(11A)	30(20)	30(20)	30(20)	-8(17)	-3(15)	-16(19)
C(16A)	32(19)	60(20)	50(20)	-15(19)	1(15)	-25(18)
C(15A)	50(20)	70(30)	60(30)	-30(20)	10(20)	-30(20)
C(14A)	30(20)	50(20)	30(20)	-9(16)	-8(16)	-11(16)
C(12A)	70(30)	40(20)	60(30)	20(20)	-40(30)	-20(20)
C(13A)	30(18)	40(20)	50(20)	-12(16)	7(16)	-18(15)
C(21)	50(20)	60(20)	30(20)	-17(18)	5(18)	-36(18)
C(24)	40(20)	50(20)	25(18)	-8(17)	7(17)	-26(17)
C(25)	50(20)	60(20)	38(18)	-17(17)	24(18)	-44(18)
C(26)	35(19)	39(19)	29(15)	-20(15)	8(15)	-25(16)
C(22)	27(8)	14(7)	36(10)	-3(7)	-7(7)	-8(6)
C(23)	50(30)	50(30)	50(30)	-10(20)	0(20)	-30(20)
C(21A)	27(8)	14(7)	36(10)	-3(7)	-7(7)	-8(6)
C(26A)	50(20)	30(19)	25(19)	-7(14)	2(15)	-13(16)
C(25A)	90(40)	19(19)	100(40)	-20(20)	70(30)	-30(20)
C(23A)	90(40)	70(30)	20(20)	-10(20)	20(20)	-60(30)
C(22A)	50(30)	19(19)	40(20)	6(16)	2(19)	6(16)
C(24A)	30(20)	40(30)	60(30)	-10(20)	10(20)	2(18)
C(31)	90(30)	40(20)	50(20)	7(17)	-10(20)	-30(20)
C(34)	50(20)	70(20)	50(20)	-28(16)	20(20)	-40(20)
C(35)	60(20)	41(16)	50(18)	-40(15)	21(18)	-18(17)
C(36)	60(20)	33(17)	53(17)	-29(15)	12(18)	-35(17)
C(32)	26(8)	27(8)	26(9)	-11(7)	6(7)	-18(7)
C(33)	90(40)	70(30)	60(30)	-30(20)	10(30)	-60(30)
C(31A)	26(8)	27(8)	26(9)	-11(7)	6(7)	-18(7)
C(32A)	41(18)	25(18)	30(17)	-6(14)	-3(15)	-6(14)
C(34A)	26(17)	50(20)	40(20)	-15(17)	-9(14)	-3(15)
C(33A)	39(18)	30(19)	30(20)	-10(14)	-6(15)	-26(15)
C(36A)	30(16)	25(17)	30(20)	-11(15)	8(15)	-14(13)
C(35A)	13(16)	17(16)	30(20)	-5(14)	-10(14)	2(12)

B9. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações no complexo (3).

Se(1)-O(12)	1,678(10)	O(21A)-Mn(2)-H(232)	68(2)
Se(1)-O(11)	1,686(11)	O(21A)#1-Mn(2)-H(232)	112(2)
Se(1)-C(11)	1,915(7)	O(23A)-Mn(2)-H(222)	105(4)
Se(1)-C(11A)	1,940(7)	O(23A)#1-Mn(2)-H(222)	75(4)
Se(2)-O(21)	1,682(10)	O(22A)#1-Mn(2)-H(222)	158,1(11)
Se(2)-O(22)	1,687(9)	O(22A)-Mn(2)-H(222)	21,9(11)
Se(2)-C(22)	1,952(7)	O(21A)-Mn(2)-H(222)	102(5)
Se(3)-O(32)	1,676(9)	O(21A)#1-Mn(2)-H(222)	78(5)
Se(3)-O(31)	1,695(11)	H(232)-Mn(2)-H(222)	100(5)
Se(3)-C(32)	1,919(7)	O(31)#2-Mn(1)-O(21)#3	168,8(4)
Mn(2)-O(23A)	2,157(10)	O(31)#2-Mn(1)-O(11)#4	79,1(4)
Mn(2)-O(23A)#1	2,157(10)	O(21)#3-Mn(1)-O(11)#4	92,8(4)
Mn(2)-O(22A)#1	2,171(10)	O(31)#2-Mn(1)-O(12)	93,1(4)
Mn(2)-O(22A)	2,171(10)	O(21)#3-Mn(1)-O(12)	80,6(4)
Mn(2)-O(21A)	2,170(11)	O(11)#4-Mn(1)-O(12)	100,2(4)
Mn(2)-O(21A)#1	2,170(11)	O(31)#2-Mn(1)-O(22)	90,0(4)
Mn(1)-O(31)#2	2,160(10)	O(21)#3-Mn(1)-O(22)	99,0(4)
Mn(1)-O(21)#3	2,169(10)	O(11)#4-Mn(1)-O(22)	166,3(4)
Mn(1)-O(11)#4	2,176(10)	O(12)-Mn(1)-O(22)	88,6(4)
Mn(1)-O(12)	2,185(10)	O(31)#2-Mn(1)-O(32)	99,1(4)
Mn(1)-O(22)	2,188(10)	O(21)#3-Mn(1)-O(32)	88,5(4)
Mn(1)-O(32)	2,215(10)	O(11)#4-Mn(1)-O(32)	89,4(4)
O(21A)-H(211)	0,97(18)	O(12)-Mn(1)-O(32)	165,8(3)
O(21A)-H(212)	0,831(16)	O(22)-Mn(1)-O(32)	84,1(4)
O(31)-Mn(1)#2	2,160(10)	Se(3)-O(32)-Mn(1)	116,1(5)
O(21)-Mn(1)#3	2,169(10)	Se(2)-O(22)-Mn(1)	116,9(5)
O(11)-Mn(1)#4	2,176(10)	Mn(2)-O(21A)-H(211)	71(10)
O(22A)-H(221)	0,82(5)	Mn(2)-O(21A)-H(212)	121(10)
O(22A)-H(222)	0,821(13)	H(211)-O(21A)-H(212)	108(10)
O(23A)-H(231)	1,2(5)	Se(1)-O(12)-Mn(1)	121,1(5)
O(23A)-H(232)	0,823(14)	Se(3)-O(31)-Mn(1)#2	122,2(5)
		Se(2)-O(21)-Mn(1)#3	119,9(5)
O(12)-Se(1)-O(11)	105,4(5)	Se(1)-O(11)-Mn(1)#4	122,0(5)
O(12)-Se(1)-C(11)	102,7(4)	Mn(2)-O(22A)-H(221)	119(10)
O(11)-Se(1)-C(11)	95,9(5)	Mn(2)-O(22A)-H(222)	59(10)
O(12)-Se(1)-C(11A)	97,4(4)	H(221)-O(22A)-H(222)	111(2)
O(11)-Se(1)-C(11A)	103,7(5)	Mn(2)-O(23A)-H(231)	166(10)
C(11)-Se(1)-C(11A)	8,3	Mn(2)-O(23A)-H(232)	60(10)
O(21)-Se(2)-O(22)	105,2(5)	H(231)-O(23A)-H(232)	106(9)
O(21)-Se(2)-C(22)	101,9(5)	C(12)-C(11)-Se(1)	118,7(2)
O(22)-Se(2)-C(22)	100,8(4)	C(16)-C(11)-Se(1)	121,2(2)
O(32)-Se(3)-O(31)	105,1(5)	C(13A)-C(11A)-Se(1)	124,9(3)
O(32)-Se(3)-C(32)	101,8(4)	C(16A)-C(11A)-Se(1)	115,0(3)
O(31)-Se(3)-C(32)	100,7(5)	C(26)-C(22)-Se(2)	125,5(2)
O(23A)-Mn(2)-O(23A)#1	180,0(6)	C(23)-C(22)-Se(2)	114,4(2)
O(23A)-Mn(2)-O(22A)#1	90,9(4)	C(36)-C(32)-Se(3)	123,3(2)
O(23A)#1-Mn(2)-O(22A)#1	89,1(4)	C(33)-C(32)-Se(3)	116,7(2)
O(23A)-Mn(2)-O(22A)	89,1(4)		
O(23A)#1-Mn(2)-O(22A)	90,9(4)		
O(22A)#1-Mn(2)-O(22A)	180,0(6)		
O(23A)-Mn(2)-O(21A)	88,6(4)		
O(23A)#1-Mn(2)-O(21A)	91,4(4)		
O(22A)#1-Mn(2)-O(21A)	92,6(4)		
O(22A)-Mn(2)-O(21A)	87,4(4)		
O(23A)-Mn(2)-O(21A)#1	91,4(4)		
O(23A)#1-Mn(2)-O(21A)#1	88,6(4)		
O(22A)#1-Mn(2)-O(21A)#1	87,4(4)		
O(22A)-Mn(2)-O(21A)#1	92,6(4)		
O(21A)-Mn(2)-O(21A)#1	180,0(9)		
O(23A)-Mn(2)-H(232)	22,2(6)		
O(23A)#1-Mn(2)-H(232)	157,8(6)		
O(22A)#1-Mn(2)-H(232)	100(5)		
O(22A)-Mn(2)-H(232)	80(5)		

Simetria:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 -x+1,-y+2,-z #3 -x+2,-y+1,-z

#4 -x+2,-y+2,-z

As distâncias C–C e C–H foram fixadas em 1,39 Å e 0,95 Å respectivamente. Os ângulos C–C–C e C–C–H foram fixados em 120°.

B10. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(4)**.

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	10000(1)	5309(1)	993(1)	34(1)
Mn(2)	0	0	0	32(1)
Mn(1)	6667	3333	0(1)	29(1)
O(12)	8386(6)	5344(6)	664(3)	42(1)
O(11)	11613(6)	6957(6)	659(3)	42(1)
O(1)	4(7)	1818(6)	681(3)	43(1)
Br(1)	9998(12)	7237(11)	4278(2)	569(7)
C(6)	9980(30)	4851(16)	2425(7)	320(20)
C(1)	9982(12)	5924(12)	1929(4)	71(3)
C(2)	10000(20)	7322(15)	2148(5)	194(12)
C(3)	10020(30)	7648(19)	2864(6)	194(12)
C(4)	10010(30)	6570(20)	3360(4)	261(18)
C(5)	9990(30)	5180(20)	3141(6)	580(50)

B11. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(4)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Se(1)	27(1)	23(1)	53(1)	4(1)	0(1)	13(1)
Mn(2)	20(1)	20(1)	56(2)	0	0	10(1)
Mn(1)	20(1)	20(1)	49(1)	0	0	10(1)
O(12)	31(2)	28(2)	69(3)	-12(2)	-14(2)	15(2)
O(11)	29(2)	26(2)	70(4)	1(2)	13(2)	14(2)
O(1)	36(3)	28(2)	69(4)	-7(2)	0(3)	20(2)
Br(1)	856(17)	808(16)	63(2)	-114(4)	-4(4)	431(13)
C(6)	700(70)	270(40)	108(18)	-5(19)	-10(30)	340(50)
C(1)	71(7)	83(7)	46(5)	11(5)	-2(4)	30(6)
C(2)	400(40)	169(18)	61(9)	-39(10)	-3(15)	180(20)
C(3)	360(40)	170(20)	101(14)	-24(13)	9(19)	160(20)
C(4)	440(50)	300(40)	50(11)	-35(16)	11(17)	200(40)
C(5)	810(90)	720(90)	61(16)	-40(40)	0(30)	270(70)

B12. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) das ligações no complexo **(4)**.

Se(1)-O(12)	1,679(5)	O(12)-Se(1)-O(11)	105,2(3)
Se(1)-O(11)	1,681(5)	O(12)-Se(1)-C(1)	101,2(4)
Se(1)-C(1)	1,871(7)	O(11)-Se(1)-C(1)	102,2(4)
Mn(2)-O(1)#1	2,163(5)	O(1)#1-Mn(2)-O(1)	180,0(4)
Mn(2)-O(1)	2,163(5)	O(1)#1-Mn(2)-O(1)#2	92,0(2)
Mn(2)-O(1)#2	2,163(5)	O(1)-Mn(2)-O(1)#2	88,0(2)
Mn(2)-O(1)#3	2,163(5)	O(1)#1-Mn(2)-O(1)#3	92,0(2)
Mn(2)-O(1)#4	2,163(5)	O(1)-Mn(2)-O(1)#3	88,0(2)
Mn(2)-O(1)#5	2,163(5)	O(1)#2-Mn(2)-O(1)#3	88,0(2)
Mn(1)-O(11)#6	2,189(5)	O(1)#1-Mn(2)-O(1)#4	88,0(2)
Mn(1)-O(11)#7	2,189(5)	O(1)-Mn(2)-O(1)#4	92,0(2)
Mn(1)-O(11)#8	2,189(5)	O(1)#2-Mn(2)-O(1)#4	92,0(2)
Mn(1)-O(12)#9	2,194(5)	O(1)#3-Mn(2)-O(1)#4	180,0(5)
Mn(1)-O(12)	2,194(5)	O(1)#1-Mn(2)-O(1)#5	88,0(2)
Mn(1)-O(12)#10	2,194(5)	O(1)-Mn(2)-O(1)#5	92,0(2)
O(11)-Mn(1)#6	2,189(5)	O(1)#2-Mn(2)-O(1)#5	180,0(4)
O(1)-H(1A)	0,8200	O(1)#3-Mn(2)-O(1)#5	92,0(2)
O(1)-H(1B)	0,8200	O(1)#4-Mn(2)-O(1)#5	88,0(2)
Br(1)-C(4)	1,853(9)	O(1)#6-Mn(1)-O(11)#7	90,7(2)
		O(11)#6-Mn(1)-O(11)#8	90,7(2)
O(11)#7-Mn(1)-O(12)	167,40(17)	O(11)#7-Mn(1)-O(11)#8	90,7(2)
O(11)#8-Mn(1)-O(12)	81,3(2)	O(11)#6-Mn(1)-O(12)#9	81,3(2)
O(12)#9-Mn(1)-O(12)	90,4(2)	O(11)#7-Mn(1)-O(12)#9	99,0(2)
O(11)#6-Mn(1)-O(12)#10	167,40(17)	O(11)#8-Mn(1)-O(12)#9	167,40(18)
O(11)#7-Mn(1)-O(12)#10	81,3(2)	O(11)#6-Mn(1)-O(12)	99,0(2)

Continuação do anexo B12.

O(11)#8-Mn(1)-O(12)#10	99,0(2)	Mn(2)-O(1)-H(1B)	129,8
O(12)#9-Mn(1)-O(12)#10	90,4(2)	H(1A)-O(1)-H(1B)	103,0
O(12)-Mn(1)-O(12)#10	90,4(2)	C(6)-C(1)-Se(1)	114,0(7)
Se(1)-O(12)-Mn(1)	119,3(2)	C(2)-C(1)-Se(1)	126,0(7)
Se(1)-O(11)-Mn(1)#6	119,4(2)	C(5)-C(4)-Br(1)	127,6(10)
Mn(2)-O(1)-H(1A)	124,3	C(3)-C(4)-Br(1)	112,4(10)

Simetria:

#1 -x,-y,-z #2 -x+y,-x,z #3 -y,x-y,z #4 y,-x+y,-z

#5 x-y,x,-z #6 -x+2,-y+1,-z #7 x-y,x-1,-z

#8 y,-x+y+1,-z #9 -x+y+1,-x+1,z #10 -y+1,x-y,z

As distâncias C-C e C-H foram fixadas em 1,39 Å e 0,93 Å respectivamente. Os ângulos C-C-C e C-C-H foram fixados em 120°.

B13. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo (7).

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5144(2)	5404(2)	1912(1)	11(1)
C(2)	4447(2)	3443(3)	2046(1)	15(1)
C(3)	4307(2)	2986(3)	2641(1)	17(1)
C(4)	4836(2)	4473(3)	3086(1)	18(1)
C(5)	5519(2)	6420(3)	2940(1)	19(1)
C(6)	5686(2)	6909(3)	2349(1)	15(1)
Co(1)	10000	10000	0	9(1)
O(11)	7402(1)	5013(2)	949(1)	13(1)
O(12)	5398(2)	8592(2)	1038(1)	13(1)
O(13)	3515(2)	5007(2)	677(1)	14(1)
O(2)	12168(2)	11020(2)	665(1)	14(1)
O(1)	7825(2)	11056(2)	471(1)	17(1)
O(3)	10079(2)	7094(2)	402(1)	17(1)
Se(1)	5374(1)	6045(1)	1095(1)	9(1)

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

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
C(1)	9(1)	13(1)	13(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	16(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(3)	17(1)	19(1)	16(1)	5(1)	4(1)	-2(1)
C(4)	14(1)	28(1)	13(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(5)	17(1)	24(1)	15(1)	-6(1)	2(1)	1(1)
C(6)	13(1)	15(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
Co(1)	9(1)	7(1)	10(1)	0(1)	2(1)	0(1)
O(11)	12(1)	11(1)	17(1)	1(1)	6(1)	2(1)
O(12)	15(1)	6(1)	19(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
O(13)	13(1)	11(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
O(2)	14(1)	9(1)	19(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
O(1)	21(1)	8(1)	24(1)	-2(1)	14(1)	-1(1)
O(3)	12(1)	12(1)	28(1)	7(1)	7(1)	2(1)
Se(1)	9(1)	7(1)	11(1)	1(1)	2(1)	0(1)

B15. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações no complexo (7).

C(1)-C(6)	1,388(2)	C(3)-H(3)	0,9500
C(1)-C(2)	1,389(2)	C(4)-C(5)	1,385(2)
C(1)-Se(1)	1,9089(15)	C(4)-H(4)	0,9500
C(2)-C(3)	1,385(2)	C(5)-C(6)	1,384(2)
C(2)-H(2)	0,9500	C(5)-H(5)	0,9500
C(3)-C(4)	1,391(2)	C(6)-H(6)	0,9500

Continuação do anexo B15.

Co(1)-O(3)	2,0585(11)	C(5)-C(6)-H(6)	120,9
Co(1)-O(3)#1	2,0585(11)	C(1)-C(6)-H(6)	120,9
Co(1)-O(2)#1	2,0796(11)	O(3)-Co(1)-O(3)#1	180,00(7)
Co(1)-O(2)	2,0796(11)	O(3)-Co(1)-O(2)#1	90,39(5)
Co(1)-O(1)	2,0783(12)	O(3)#1-Co(1)-O(2)#1	89,61(5)
Co(1)-O(1)#1	2,0783(12)	O(3)-Co(1)-O(2)	89,61(5)
O(11)-Se(1)	1,6346(10)	O(3)#1-Co(1)-O(2)	90,39(5)
O(12)-Se(1)	1,6289(11)	O(2)#1-Co(1)-O(2)	180,00(5)
O(13)-Se(1)	1,6333(10)	O(3)-Co(1)-O(1)	92,60(5)
O(2)-H(21)	0,828(9)	O(3)#1-Co(1)-O(1)	87,40(5)
O(2)-H(22)	0,8400	O(2)#1-Co(1)-O(1)	87,47(5)
O(1)-H(11)	0,777(8)	O(2)-Co(1)-O(1)	92,53(5)
O(1)-H(12)	0,8400	O(3)-Co(1)-O(1)#1	87,40(5)
O(3)-H(32)	0,784(8)	O(3)#1-Co(1)-O(1)#1	92,60(5)
O(3)-H(31)	0,8400	O(2)#1-Co(1)-O(1)#1	92,53(5)
		O(2)-Co(1)-O(1)#1	87,47(5)
C(6)-C(1)-C(2)	122,58(15)	O(1)-Co(1)-O(1)#1	180,00(5)
C(6)-C(1)-Se(1)	118,81(12)	Co(1)-O(2)-H(21)	121,2(15)
C(2)-C(1)-Se(1)	118,61(12)	Co(1)-O(2)-H(22)	109,5
C(3)-C(2)-C(1)	118,11(15)	H(21)-O(2)-H(22)	107,4
C(3)-C(2)-H(2)	120,9	Co(1)-O(1)-H(11)	132,2(12)
C(1)-C(2)-H(2)	120,9	Co(1)-O(1)-H(12)	109,5
C(2)-C(3)-C(4)	120,29(16)	H(11)-O(1)-H(12)	114,1
C(2)-C(3)-H(3)	119,9	Co(1)-O(3)-H(32)	135,5(11)
C(4)-C(3)-H(3)	119,9	Co(1)-O(3)-H(31)	109,5
C(5)-C(4)-C(3)	120,39(16)	H(32)-O(3)-H(31)	113,2
C(5)-C(4)-H(4)	119,8	O(12)-Se(1)-O(13)	112,00(5)
C(3)-C(4)-H(4)	119,8	O(12)-Se(1)-O(11)	111,53(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120,43(16)	O(13)-Se(1)-O(11)	111,35(5)
C(4)-C(5)-H(5)	119,8	O(12)-Se(1)-C(1)	106,96(6)
C(6)-C(5)-H(5)	119,8	O(13)-Se(1)-C(1)	107,49(6)
C(5)-C(6)-C(1)	118,19(16)	O(11)-Se(1)-C(1)	107,20(6)

Simetria: #1 -x+2,-y+2,-z

B16. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(8)**.

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	363(1)	8989(1)	1100(1)	9(1)
Ni(1)	5000	5000	0	8(1)
C(3)	-666(3)	12130(4)	2639(1)	16(1)
C(5)	512(3)	8654(4)	2945(1)	18(1)
C(2)	-529(3)	11653(3)	2046(1)	14(1)
C(4)	-150(3)	10637(4)	3087(1)	17(1)
C(6)	669(3)	8146(4)	2355(1)	15(1)
C(1)	142(3)	9658(3)	1917(1)	11(1)
O(11)	2413(2)	10012(2)	949(1)	14(1)
O(13)	378(2)	6426(2)	1050(1)	14(1)
O(12)	-1518(2)	10026(2)	683(1)	14(1)
O(2)	7059(2)	4015(2)	690(1)	14(1)
O(3)	5041(2)	7895(2)	378(1)	17(1)
O(1)	2739(2)	3983(2)	435(1)	16(1)

B17. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(8)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Se(1)	9(1)	7(1)	11(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Ni(1)	9(1)	6(1)	11(1)	0(1)	3(1)	1(1)
C(3)	16(1)	18(1)	16(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(5)	16(1)	23(1)	15(1)	7(1)	1(1)	0(1)
C(2)	14(1)	14(1)	14(1)	1(1)	3(1)	2(1)
C(4)	15(1)	26(1)	11(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(6)	12(1)	15(1)	17(1)	2(1)	2(1)	1(1)
C(1)	8(1)	12(1)	13(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
O(11)	12(1)	13(1)	17(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
O(13)	16(1)	6(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
O(12)	14(1)	10(1)	17(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
O(2)	15(1)	9(1)	18(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(3)	13(1)	11(1)	28(1)	-7(1)	7(1)	-1(1)
O(1)	20(1)	8(1)	23(1)	2(1)	13(1)	1(1)

B18. Comprimentos (\AA) e ângulos ($^\circ$) das ligações no complexo **(8)**.

Se(1)-O(13)	1,6282(14)	O(3)-Ni(1)-O(1)#1	87,06(6)
Se(1)-O(12)	1,6313(14)	O(3)#1-Ni(1)-O(1)#1	92,94(6)
Se(1)-O(11)	1,6344(14)	O(2)-Ni(1)-O(1)#1	87,89(6)
Se(1)-C(1)	1,911(2)	O(2)#1-Ni(1)-O(1)#1	92,11(6)
Ni(1)-O(3)	2,0206(15)	O(3)-Ni(1)-O(1)	92,94(6)
Ni(1)-O(3)#1	2,0206(15)	O(3)#1-Ni(1)-O(1)	87,06(6)
Ni(1)-O(2)	2,0513(14)	O(2)-Ni(1)-O(1)	92,11(6)
Ni(1)-O(2)#1	2,0513(14)	O(2)#1-Ni(1)-O(1)	87,89(6)
Ni(1)-O(1)#1	2,0570(14)	O(1)#1-Ni(1)-O(1)	180,00(7)
Ni(1)-O(1)	2,0570(14)	C(2)-C(3)-C(4)	120,3(2)
C(3)-C(2)	1,384(3)	C(2)-C(3)-H(3)	119,9
C(3)-C(4)	1,392(3)	C(4)-C(3)-H(3)	119,9
C(3)-H(3)	0,9500	C(6)-C(5)-C(4)	120,2(2)
C(5)-C(6)	1,384(3)	C(6)-C(5)-H(5)	119,9
C(5)-C(4)	1,389(3)	C(4)-C(5)-H(5)	119,9
C(5)-H(5)	0,9500	C(3)-C(2)-C(1)	118,0(2)
C(2)-C(1)	1,391(3)	C(3)-C(2)-H(2)	121,0
C(2)-H(2)	0,9500	C(1)-C(2)-H(2)	121,0
C(4)-H(4)	0,9500	C(5)-C(4)-C(3)	120,5(2)
C(6)-C(1)	1,386(3)	C(5)-C(4)-H(4)	119,8
C(6)-H(6)	0,9500	C(3)-C(4)-H(4)	119,8
O(2)-H(22)	0,8400	C(5)-C(6)-C(1)	118,2(2)
O(2)-H(21)	0,824(9)	C(5)-C(6)-H(6)	120,9
O(3)-H(31)	0,8400	C(1)-C(6)-H(6)	120,9
O(3)-H(32)	0,805(9)	C(6)-C(1)-C(2)	122,78(19)
O(1)-H(12)	0,8400	C(6)-C(1)-Se(1)	118,81(15)
O(1)-H(11)	0,803(9)	C(2)-C(1)-Se(1)	118,41(15)
O(13)-Se(1)-O(12)	111,92(7)	Ni(1)-O(2)-H(22)	109,5
O(13)-Se(1)-O(11)	111,50(7)	Ni(1)-O(2)-H(21)	113,6(19)
O(12)-Se(1)-O(11)	111,32(8)	H(22)-O(2)-H(21)	107,9
O(13)-Se(1)-C(1)	106,90(8)	Ni(1)-O(3)-H(31)	109,5
O(12)-Se(1)-C(1)	107,51(8)	Ni(1)-O(3)-H(32)	137,2(14)
O(11)-Se(1)-C(1)	107,40(8)	H(31)-O(3)-H(32)	110,4
O(3)-Ni(1)-O(3)#1	180,00(9)	Ni(1)-O(1)-H(12)	109,5
O(3)-Ni(1)-O(2)	89,41(6)	Ni(1)-O(1)-H(11)	130,8(16)
O(3)#1-Ni(1)-O(2)	90,59(6)	H(12)-O(1)-H(11)	110,5
O(3)-Ni(1)-O(2)#1	90,59(6)		
O(3)#1-Ni(1)-O(2)#1	89,41(6)		
O(2)-Ni(1)-O(2)#1	180,00(10)		

Simetria: #1 -x+1,-y+1,-z

B19. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(10)**.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	9209(1)	2088(2)	9924(1)	16(1)
O(3)	10740(2)	1660(7)	10070(1)	24(1)
N(1)	9569(3)	2234(8)	9367(1)	20(1)
N(3)	9216(3)	5903(5)	9937(1)	24(2)
N(4)	8821(3)	2137(8)	10480(1)	20(1)
N(2)	7647(2)	2129(8)	9761(1)	20(1)
O(2)	8682(3)	2540(7)	9526(1)	40(2)
O(1)	9703(3)	621(8)	10586(1)	50(2)
Se(1)	7671(1)	7718(1)	8883(1)	18(1)
O(11)	8948(2)	6844(6)	9002(1)	32(1)
O(12)	6967(2)	7115(6)	9285(1)	27(1)
C(1)	7204(3)	4796(7)	8550(1)	18(1)
C(2)	6154(3)	3933(8)	8566(1)	20(1)
C(3)	5773(3)	1976(7)	8314(1)	22(1)
C(4)	6458(3)	965(7)	8044(1)	20(1)
C(5)	7517(3)	1824(7)	8021(1)	21(1)
C(6)	7894(3)	3768(8)	8279(1)	21(1)
Br(1)	5907(1)	-1668(1)	7696(1)	26(1)

B20. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(10)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co(1)	14(1)	18(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
O(3)	17(3)	24(3)	29(3)	-4(2)	-6(2)	2(2)
N(1)	18(3)	22(3)	20(3)	-3(3)	-1(3)	-2(3)
N(3)	27(4)	30(4)	16(3)	1(3)	0(3)	3(3)
N(4)	14(3)	29(4)	18(3)	5(3)	2(3)	-1(3)
N(2)	18(3)	26(4)	16(3)	3(3)	2(3)	2(3)
O(2)	37(4)	48(4)	34(4)	13(3)	-7(3)	-14(3)
O(1)	38(5)	59(5)	55(5)	4(4)	9(4)	-4(4)
Se(1)	18(1)	18(1)	18(1)	1(1)	-3(1)	1(1)
O(11)	11(2)	33(2)	52(2)	1(1)	3(1)	-1(1)
O(12)	21(2)	38(2)	22(2)	-8(1)	6(1)	-5(1)
C(1)	18(2)	18(2)	18(2)	4(2)	-1(2)	2(1)
C(2)	15(2)	28(2)	17(2)	-1(2)	-2(2)	2(2)
C(3)	16(2)	27(2)	22(2)	0(2)	-4(2)	-2(2)
C(4)	24(2)	19(2)	16(2)	1(2)	-7(2)	3(2)
C(5)	25(2)	21(2)	17(2)	-1(2)	4(2)	4(2)
C(6)	21(2)	23(2)	20(2)	6(2)	4(2)	-3(2)
Br(1)	33(1)	22(1)	22(1)	-3(1)	-10(1)	2(1)

B21. Comprimentos (\AA) e ângulos ($^\circ$) das ligações no complexo **(10)**.

Co(1)-O(3)	1,943(3)	O(2)-Co(1)-O(3)	128,56(18)
Co(1)-N(1)	1,961(3)	O(2)-Co(1)-N(1)	39,82(7)
Co(1)-N(4)	1,964(3)	O(3)-Co(1)-N(1)	88,91(12)
Co(1)-N(3)	1,973(3)	O(2)-Co(1)-N(4)	138,55(18)
Co(1)-N(2)	1,980(3)	O(3)-Co(1)-N(4)	92,40(10)
Se(1)-O(11)	1,672(3)	N(1)-Co(1)-N(4)	176,91(16)
Se(1)-O(12)	1,681(3)	O(2)-Co(1)-N(3)	82,14(12)
Se(1)-C(1)	1,954(4)	O(3)-Co(1)-N(3)	96,04(11)
C(1)-C(2)	1,376(5)	N(1)-Co(1)-N(3)	88,91(11)
C(1)-C(6)	1,391(6)	N(4)-Co(1)-N(3)	88,17(11)
C(2)-C(3)	1,389(5)	O(2)-Co(1)-N(2)	50,91(8)
C(3)-C(4)	1,380(6)	O(3)-Co(1)-N(2)	173,89(16)
C(4)-C(5)	1,389(6)	N(1)-Co(1)-N(2)	89,88(10)
C(4)-Br(1)	1,904(4)	N(4)-Co(1)-N(2)	89,11(12)
C(5)-C(6)	1,395(5)	N(3)-Co(1)-N(2)	89,92(11)

Continuação do anexo B21.

O(11)-Se(1)-O(12)	106,07(15)	C(2)-C(3)-H(3)	120,6
O(11)-Se(1)-C(1)	100,15(15)	C(3)-C(4)-C(5)	122,0(4)
O(12)-Se(1)-C(1)	99,98(16)	C(3)-C(4)-Br(1)	117,9(3)
C(2)-C(1)-C(6)	120,9(4)	C(5)-C(4)-Br(1)	120,1(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	118,7(3)	C(4)-C(5)-C(6)	118,7(4)
C(6)-C(1)-Se(1)	120,2(3)	C(4)-C(5)-H(5)	120,7
C(1)-C(2)-C(3)	120,3(4)	C(6)-C(5)-H(5)	120,7
C(1)-C(2)-H(2)	119,9	C(1)-C(6)-C(5)	119,5(4)
C(3)-C(2)-H(2)	119,9	C(1)-C(6)-H(6)	120,3
C(4)-C(3)-C(2)	118,8(4)	C(5)-C(6)-H(6)	120,3
C(4)-C(3)-H(3)	120,6		

As distâncias das ligações O–H, N–H e C–H foram fixadas em 0,82 Å, 0,91 Å e 0,95 Å respectivamente.

B22. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo (11).

	x	y	z	U(eq)
Se(1)	1852(1)	1216(1)	1658(1)	31(1)
Ni(1)	0	0	0	27(1)
O(11)	961(2)	2591(6)	824(2)	34(1)
O(12)	1617(2)	1906(6)	2960(2)	44(1)
O(1)	-206(2)	2658(6)	-1324(2)	37(1)
N(1)	-1118(3)	1658(9)	819(4)	37(1)
C(1)	2838(3)	3806(8)	1424(3)	34(1)
C(2)	3360(3)	4960(9)	2298(3)	44(1)
C(6)	3028(3)	4458(9)	354(3)	45(1)
C(4)	4247(3)	7466(11)	1048(4)	59(1)
C(3)	4066(3)	6795(9)	2103(4)	54(1)
C(5)	3741(3)	6321(11)	180(4)	62(1)

B23. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo (11). O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Se(1)	36(1)	26(1)	32(1)	0(1)	-1(1)	4(1)
Ni(1)	33(1)	20(1)	29(1)	-2(1)	-1(1)	3(1)
O(11)	35(1)	24(2)	41(2)	-3(1)	-6(1)	2(1)
O(12)	52(2)	51(2)	30(2)	1(1)	6(1)	-4(1)
O(1)	41(2)	26(2)	43(2)	3(2)	-1(1)	5(2)
N(1)	42(2)	29(3)	38(2)	-4(2)	1(2)	5(2)
C(1)	32(2)	37(2)	33(2)	-1(2)	2(2)	7(2)
C(2)	46(3)	55(3)	30(2)	0(2)	0(2)	-4(2)
C(6)	49(3)	54(3)	32(2)	1(2)	-2(2)	4(2)
C(4)	46(3)	66(4)	67(4)	14(3)	4(3)	-11(3)
C(3)	49(3)	64(4)	47(3)	-7(2)	-2(2)	-17(2)
C(5)	73(3)	75(4)	39(3)	18(3)	8(3)	-18(3)

B24. Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) das ligações no complexo (11).

Se(1)-O(12)	1,673(4)	C(1)-C(6)	1,383(6)
Se(1)-O(11)	1,704(3)	C(2)-C(3)	1,390(6)
Se(1)-C(1)	1,940(5)	C(6)-C(5)	1,400(6)
Ni(1)-N(1)#1	2,080(5)	C(4)-C(5)	1,363(7)
Ni(1)-N(1)	2,080(5)	C(4)-C(3)	1,366(7)
Ni(1)-O(11)	2,093(4)		
Ni(1)-O(11)#1	2,093(4)	O(12)-Se(1)-O(11)	107,29(17)
Ni(1)-O(1)	2,111(4)	O(12)-Se(1)-C(1)	100,16(16)
Ni(1)-O(1)#1	2,111(4)	O(11)-Se(1)-C(1)	97,3(2)
C(1)-C(2)	1,381(6)	N(1)#1-Ni(1)-N(1)	180,0(2)

Continuação do anexo B24.

N(1)#1-Ni(1)-O(11)	90,6(2)	O(11)#1-Ni(1)-O(1)#1	90,59(17)
N(1)-Ni(1)-O(11)	89,4(2)	O(1)-Ni(1)-O(1)#1	180,00(15)
N(1)#1-Ni(1)-O(11)#1	89,4(2)	Se(1)-O(11)-Ni(1)	116,4(2)
N(1)-Ni(1)-O(11)#1	90,6(2)	C(2)-C(1)-C(6)	119,8(4)
O(11)-Ni(1)-O(11)#1	180,00(19)	C(2)-C(1)-Se(1)	121,4(3)
N(1)#1-Ni(1)-O(1)	88,16(19)	C(6)-C(1)-Se(1)	118,7(3)
N(1)-Ni(1)-O(1)	91,84(19)	C(1)-C(2)-C(3)	120,1(4)
O(11)-Ni(1)-O(1)	90,59(17)	C(1)-C(6)-C(5)	119,0(4)
O(11)#1-Ni(1)-O(1)	89,41(17)	C(5)-C(4)-C(3)	120,1(5)
N(1)#1-Ni(1)-O(1)#1	91,84(19)	C(4)-C(3)-C(2)	120,2(4)
N(1)-Ni(1)-O(1)#1	88,16(19)	C(4)-C(5)-C(6)	120,8(4)
O(11)-Ni(1)-O(1)#1	89,41(17)		

Simetria: #1 -x,-y,-z

B25. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(12)**.

	x	y	z	U(eq)
Pb(1)	2500	-4471(1)	5000	10(1)
Se(1)	4833(1)	-180(1)	4402(1)	10(1)
O(2)	5051(2)	2789(4)	4689(1)	13(1)
O(1)	3028(2)	-1097(5)	4460(1)	14(1)
C(1)	4590(3)	1336(6)	3804(1)	13(1)
C(6)	5454(3)	3566(7)	3686(1)	16(1)
C(2)	3655(4)	17(7)	3495(1)	17(1)
C(3)	3575(4)	935(8)	3057(1)	22(1)
C(5)	5372(4)	4451(7)	3245(1)	22(1)
C(4)	4446(3)	3139(7)	2934(1)	22(1)

B26. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(12)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pb(1)	8(1)	10(1)	11(1)	0	1(1)	0(1)
Se(1)	8(1)	11(1)	10(1)	0(1)	2(1)	0(1)
O(2)	11(1)	11(1)	17(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
O(1)	8(1)	16(1)	17(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(1)	12(1)	15(1)	13(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(6)	16(1)	16(1)	17(2)	1(1)	3(1)	0(1)
C(2)	16(1)	22(1)	14(2)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	22(2)	28(2)	15(2)	1(1)	-2(1)	2(1)
C(5)	23(2)	23(2)	20(2)	8(1)	8(1)	3(1)
C(4)	25(2)	27(2)	14(2)	7(1)	3(1)	6(1)

B27. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações no complexo (12).

Pb(1)-O(1)#1	2,375(2)
Pb(1)-O(1)	2,375(2)
Pb(1)-O(2)#2	2,4925(19)
Pb(1)-O(2)#3	2,4925(19)
Se(1)-O(2)	1,689(2)
Se(1)-O(1)	1,7037(19)
Se(1)-C(1)	1,950(3)
O(2)-Pb(1)#2	2,4925(19)
C(1)-C(2)	1,381(5)
C(1)-C(6)	1,390(4)
C(6)-C(5)	1,396(5)
C(6)-H(6)	0,9500
C(2)-C(3)	1,393(5)
C(2)-H(2)	0,9500
C(3)-C(4)	1,388(5)
C(3)-H(3)	0,9500
C(5)-C(4)	1,379(5)
C(5)-H(5)	0,9500
C(4)-H(4)	0,9500
O(1)#1-Pb(1)-O(1)	92,79(11)
O(1)#1-Pb(1)-O(2)#2	73,75(7)
O(1)-Pb(1)-O(2)#2	80,09(7)
O(1)#1-Pb(1)-O(2)#3	80,09(7)
O(1)-Pb(1)-O(2)#3	73,75(7)
O(2)#2-Pb(1)-O(2)#3	141,75(10)
O(2)-Se(1)-O(1)	104,93(10)
O(2)-Se(1)-C(1)	99,09(12)
O(1)-Se(1)-C(1)	97,46(11)
Se(1)-O(2)-Pb(1)#2	123,45(10)
Se(1)-O(1)-Pb(1)	118,41(11)
C(2)-C(1)-C(6)	121,3(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	119,0(2)
C(6)-C(1)-Se(1)	119,5(2)
C(1)-C(6)-C(5)	118,6(3)
C(1)-C(6)-H(6)	120,7
C(5)-C(6)-H(6)	120,7
C(1)-C(2)-C(3)	119,5(3)
C(1)-C(2)-H(2)	120,3
C(3)-C(2)-H(2)	120,3
C(4)-C(3)-C(2)	119,8(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120,1
C(2)-C(3)-H(3)	120,1
C(4)-C(5)-C(6)	120,5(3)
C(4)-C(5)-H(5)	119,8
C(6)-C(5)-H(5)	119,8
C(5)-C(4)-C(3)	120,3(3)
C(5)-C(4)-H(4)	119,8
C(3)-C(4)-H(4)	119,8

Simetria:

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

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

B28. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(14)**.

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	1100(1)	6973(1)	3659(1)	16(1)
Se(1)	1783(1)	5110(1)	4457(1)	19(1)
P(2)	1173(1)	7916(1)	2804(1)	15(1)
P(1)	584(1)	7802(1)	4239(1)	15(1)
C(5)	2880(2)	2952(6)	4017(2)	30(1)
C(2)	2661(2)	5618(6)	4123(2)	26(1)
C(1)	2366(2)	4653(5)	4230(2)	20(1)
C(3)	3084(2)	5264(7)	3980(2)	33(1)
C(4)	3183(2)	3935(7)	3918(2)	30(1)
C(6)	2469(2)	3299(6)	4187(2)	26(1)
O(2)	1365(1)	4745(3)	3899(1)	21(1)
O(1)	1808(1)	6785(4)	4440(2)	26(1)
C(111)	571(2)	6879(5)	4853(2)	16(1)
C(113)	477(2)	6721(5)	5773(2)	20(1)
C(115)	626(2)	4742(5)	5302(2)	21(1)
C(116)	639(2)	5501(5)	4848(2)	17(1)
C(112)	497(2)	7488(5)	5321(2)	19(1)
C(114)	544(2)	5348(5)	5763(2)	22(1)
C(121)	-33(2)	8150(5)	3921(2)	16(1)
C(122)	-173(2)	8063(5)	3355(2)	19(1)
C(126)	-367(2)	8549(5)	4206(2)	20(1)
C(123)	-636(2)	8343(5)	3089(2)	23(1)
C(125)	-832(2)	8851(5)	3937(2)	23(1)
C(124)	-966(2)	8747(5)	3378(2)	23(1)
C(136)	583(2)	10614(5)	4372(2)	18(1)
C(131)	825(2)	9419(5)	4492(2)	16(1)
C(134)	1273(2)	11847(5)	4820(2)	25(1)
C(135)	807(2)	11820(5)	4533(2)	22(1)
C(133)	1523(2)	10655(6)	4944(2)	24(1)
C(132)	1301(2)	9447(5)	4782(2)	22(1)
C(211)	1541(2)	6993(5)	2442(2)	18(1)
C(216)	1495(2)	7066(5)	1880(2)	23(1)
C(214)	2175(2)	5622(6)	1960(3)	30(1)
C(212)	1900(2)	6203(6)	2752(2)	26(1)
C(213)	2214(2)	5530(6)	2510(3)	33(1)
C(215)	1813(2)	6377(6)	1642(2)	28(1)
C(222)	326(2)	6921(5)	2197(2)	18(1)
C(221)	600(2)	8092(5)	2334(2)	15(1)
C(223)	-139(2)	7017(6)	1897(2)	21(1)
C(225)	-72(2)	9400(5)	1862(2)	20(1)
C(226)	398(2)	9325(5)	2165(2)	18(1)
C(224)	-341(2)	8261(6)	1728(2)	22(1)
C(231)	1402(2)	9616(5)	2868(2)	17(1)
C(236)	1349(2)	10362(5)	3313(2)	20(1)
C(233)	1749(2)	11540(5)	2533(2)	23(1)
C(232)	1603(2)	10218(5)	2476(2)	19(1)
C(235)	1484(2)	11699(5)	3361(2)	22(1)
C(234)	1685(2)	12285(5)	2977(2)	24(1)

B29. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(14)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Ag(1)	18(1)	17(1)	13(1)	1(1)	4(1)	2(1)
Se(1)	18(1)	20(1)	19(1)	1(1)	1(1)	2(1)
P(2)	16(1)	16(1)	13(1)	1(1)	4(1)	1(1)
P(1)	17(1)	15(1)	13(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(5)	27(3)	32(3)	26(3)	-4(3)	-2(2)	13(3)
C(2)	28(3)	25(3)	25(3)	5(2)	6(2)	6(2)
C(1)	17(2)	26(3)	14(2)	1(2)	-4(2)	2(2)
C(3)	30(3)	41(4)	29(3)	7(3)	11(3)	0(3)
C(4)	28(3)	43(4)	21(3)	3(3)	10(2)	10(3)
C(6)	19(3)	24(3)	33(3)	-2(2)	0(2)	2(2)
O(2)	19(2)	18(2)	23(2)	-2(2)	-2(2)	0(1)
O(1)	23(2)	19(2)	32(2)	-5(2)	-4(2)	3(2)
C(111)	15(2)	19(2)	14(2)	-2(2)	4(2)	0(2)
C(113)	20(2)	29(3)	12(2)	-1(2)	4(2)	2(2)
C(115)	22(3)	16(2)	25(3)	2(2)	6(2)	1(2)
C(116)	18(2)	17(2)	17(2)	-1(2)	4(2)	1(2)
C(112)	21(2)	16(2)	18(2)	-3(2)	4(2)	1(2)
C(114)	24(3)	24(3)	17(3)	4(2)	7(2)	0(2)
C(121)	17(2)	15(2)	15(2)	0(2)	3(2)	0(2)
C(122)	20(2)	20(2)	17(2)	-1(2)	6(2)	0(2)
C(126)	24(3)	22(3)	18(3)	0(2)	9(2)	0(2)
C(123)	25(3)	27(3)	15(3)	-1(2)	1(2)	-2(2)
C(125)	22(3)	25(3)	23(3)	1(2)	10(2)	6(2)
C(124)	19(2)	21(3)	28(3)	1(2)	6(2)	0(2)
C(136)	24(3)	17(2)	15(2)	0(2)	6(2)	1(2)
C(131)	20(2)	16(2)	15(2)	-2(2)	7(2)	1(2)
C(134)	38(3)	19(3)	19(3)	-4(2)	10(2)	-9(2)
C(135)	32(3)	18(3)	17(3)	0(2)	7(2)	1(2)
C(133)	22(3)	28(3)	22(3)	-5(2)	4(2)	-5(2)
C(132)	25(3)	19(3)	24(3)	-4(2)	7(2)	-1(2)
C(211)	17(2)	18(2)	18(2)	-3(2)	5(2)	-1(2)
C(216)	23(3)	24(3)	22(3)	-1(2)	6(2)	2(2)
C(214)	24(3)	28(3)	40(4)	-4(3)	15(3)	4(2)
C(212)	26(3)	25(3)	24(3)	1(2)	5(2)	8(2)
C(213)	23(3)	38(3)	38(4)	3(3)	9(3)	10(3)
C(215)	32(3)	30(3)	23(3)	-8(2)	12(2)	-6(2)
C(222)	21(2)	18(2)	15(2)	-2(2)	4(2)	-2(2)
C(221)	16(2)	20(2)	10(2)	-1(2)	4(2)	1(2)
C(223)	22(3)	27(3)	13(2)	-1(2)	4(2)	-6(2)
C(225)	22(3)	21(3)	18(3)	1(2)	5(2)	5(2)
C(226)	20(2)	19(2)	15(2)	0(2)	5(2)	2(2)
C(224)	18(2)	35(3)	13(2)	1(2)	2(2)	1(2)
C(231)	13(2)	19(2)	16(2)	-1(2)	0(2)	2(2)
C(236)	20(3)	24(3)	17(2)	-4(2)	6(2)	-3(2)
C(233)	23(3)	21(3)	25(3)	2(2)	8(2)	0(2)
C(232)	21(3)	18(2)	17(2)	0(2)	4(2)	0(2)
C(235)	19(3)	22(3)	24(3)	-8(2)	1(2)	0(2)
C(234)	25(3)	18(3)	27(3)	-2(2)	3(2)	-1(2)

B30. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações no complexo (14).

Ag(1)-O(2)	2,390(4)	C(221)-P(2)-Ag(1)	111,94(16)
Ag(1)-P(2)	2,4178(13)	C(131)-P(1)-C(111)	103,3(2)
Ag(1)-P(1)	2,4642(13)	C(131)-P(1)-C(121)	104,2(2)
Ag(1)-O(1)	2,515(4)	C(111)-P(1)-C(121)	105,5(2)
Se(1)-O(2)	1,681(3)	C(131)-P(1)-Ag(1)	105,92(16)
Se(1)-O(1)	1,678(4)	C(111)-P(1)-Ag(1)	118,24(16)
Se(1)-C(1)	1,958(5)	C(121)-P(1)-Ag(1)	117,82(16)
P(2)-C(211)	1,811(5)	C(4)-C(5)-C(6)	120,1(6)
P(2)-C(231)	1,820(5)	C(4)-C(5)-H(5)	119,9
P(2)-C(221)	1,820(5)	C(6)-C(5)-H(5)	119,9
P(1)-C(131)	1,819(5)	C(1)-C(2)-C(3)	120,0(6)
P(1)-C(111)	1,818(5)	C(1)-C(2)-H(2)	120,0
P(1)-C(121)	1,822(5)	C(3)-C(2)-H(2)	120,0
C(5)-C(4)	1,378(9)	C(6)-C(1)-C(2)	121,2(5)
C(5)-C(6)	1,398(8)	C(6)-C(1)-Se(1)	117,6(4)
C(2)-C(1)	1,356(8)	C(2)-C(1)-Se(1)	121,1(4)
C(2)-C(3)	1,401(8)	C(4)-C(3)-C(2)	119,4(6)
C(1)-C(6)	1,397(7)	C(4)-C(3)-H(3)	120,3
C(3)-C(4)	1,376(9)	C(2)-C(3)-H(3)	120,3
C(111)-C(116)	1,393(7)	C(3)-C(4)-C(5)	120,6(5)
C(111)-C(112)	1,394(7)	C(3)-C(4)-H(4)	119,7
C(113)-C(112)	1,393(7)	C(5)-C(4)-H(4)	119,7
C(113)-C(114)	1,388(7)	C(1)-C(6)-C(5)	118,5(5)
C(115)-C(114)	1,384(7)	C(1)-C(6)-H(6)	120,8
C(115)-C(116)	1,387(7)	C(5)-C(6)-H(6)	120,8
C(121)-C(126)	1,392(7)	Se(1)-O(2)-Ag(1)	98,07(16)
C(121)-C(122)	1,402(7)	Se(1)-O(1)-Ag(1)	93,55(15)
C(122)-C(123)	1,387(7)	C(116)-C(111)-C(112)	119,3(5)
C(126)-C(125)	1,396(7)	C(116)-C(111)-P(1)	117,7(4)
C(123)-C(124)	1,391(7)	C(112)-C(111)-P(1)	123,0(4)
C(125)-C(124)	1,385(7)	C(112)-C(113)-C(114)	119,8(5)
C(136)-C(135)	1,386(7)	C(112)-C(113)-H(113)	120,1
C(136)-C(131)	1,384(7)	C(114)-C(113)-H(113)	120,1
C(131)-C(132)	1,409(7)	C(114)-C(115)-C(116)	120,3(5)
C(134)-C(133)	1,393(8)	C(114)-C(115)-H(115)	119,9
C(134)-C(135)	1,383(8)	C(116)-C(115)-H(115)	119,9
C(133)-C(132)	1,386(7)	C(115)-C(116)-C(111)	120,2(5)
C(211)-C(212)	1,398(7)	C(115)-C(116)-H(116)	119,9
C(211)-C(216)	1,403(7)	C(111)-C(116)-H(116)	119,9
C(216)-C(215)	1,393(7)	C(113)-C(112)-C(111)	120,3(5)
C(214)-C(213)	1,378(9)	C(113)-C(112)-H(112)	119,8
C(214)-C(215)	1,392(8)	C(111)-C(112)-H(112)	119,8
C(212)-C(213)	1,383(8)	C(115)-C(114)-C(113)	120,1(5)
C(222)-C(223)	1,394(7)	C(115)-C(114)-H(114)	120,0
C(222)-C(221)	1,413(7)	C(113)-C(114)-H(114)	120,0
C(221)-C(226)	1,390(7)	C(126)-C(121)-C(122)	118,4(5)
C(223)-C(224)	1,400(8)	C(126)-C(121)-P(1)	123,6(4)
C(225)-C(224)	1,380(7)	C(122)-C(121)-P(1)	118,0(4)
C(225)-C(226)	1,405(7)	C(123)-C(122)-C(121)	120,6(5)
C(231)-C(236)	1,391(7)	C(123)-C(122)-H(122)	119,7
C(231)-C(232)	1,396(7)	C(121)-C(122)-H(122)	119,7
C(236)-C(235)	1,391(7)	C(121)-C(126)-C(125)	121,0(5)
C(233)-C(234)	1,398(8)	C(121)-C(126)-H(126)	119,5
C(233)-C(232)	1,385(7)	C(125)-C(126)-H(126)	119,5
C(235)-C(234)	1,373(8)	C(124)-C(123)-C(122)	120,4(5)
		C(124)-C(123)-H(123)	119,8
O(2)-Ag(1)-P(2)	120,21(10)	C(122)-C(123)-H(123)	119,8
O(2)-Ag(1)-P(1)	111,44(9)	C(124)-C(125)-C(126)	120,0(5)
P(2)-Ag(1)-P(1)	126,29(4)	C(124)-C(125)-H(125)	120,0
O(2)-Ag(1)-O(1)	64,69(12)	C(126)-C(125)-H(125)	120,0
P(2)-Ag(1)-O(1)	120,89(10)	C(123)-C(124)-C(125)	119,6(5)
P(1)-Ag(1)-O(1)	92,97(10)	C(123)-C(124)-H(124)	120,2
O(2)-Se(1)-O(1)	102,86(17)	C(125)-C(124)-H(124)	120,2
O(2)-Se(1)-C(1)	101,93(19)	C(135)-C(136)-C(131)	120,5(5)
O(1)-Se(1)-C(1)	100,4(2)	C(135)-C(136)-H(136)	119,7
C(211)-P(2)-C(231)	106,0(2)	C(131)-C(136)-H(136)	119,7
C(211)-P(2)-C(221)	105,7(2)	C(136)-C(131)-C(132)	118,9(5)
C(231)-P(2)-C(221)	103,2(2)	C(136)-C(131)-P(1)	123,8(4)
C(211)-P(2)-Ag(1)	116,00(17)	C(132)-C(131)-P(1)	117,0(4)
C(231)-P(2)-Ag(1)	112,96(17)	C(133)-C(134)-C(135)	119,8(5)

Continuação do anexo B30.

C(133)-C(134)-H(134)	120,1	C(226)-C(221)-P(2)	123,1(4)
C(135)-C(134)-H(134)	120,1	C(222)-C(221)-P(2)	117,3(4)
C(136)-C(135)-C(134)	120,5(5)	C(222)-C(223)-C(224)	120,9(5)
C(136)-C(135)-H(135)	119,7	C(222)-C(223)-H(223)	119,5
C(134)-C(135)-H(135)	119,7	C(224)-C(223)-H(223)	119,5
C(132)-C(133)-C(134)	119,8(5)	C(224)-C(225)-C(226)	120,9(5)
C(132)-C(133)-H(133)	120,1	C(224)-C(225)-H(225)	119,5
C(134)-C(133)-H(133)	120,1	C(226)-C(225)-H(225)	119,5
C(133)-C(132)-C(131)	120,4(5)	C(221)-C(226)-C(225)	120,3(5)
C(133)-C(132)-H(132)	119,8	C(221)-C(226)-H(226)	119,9
C(131)-C(132)-H(132)	119,8	C(225)-C(226)-H(226)	119,9
C(212)-C(211)-C(216)	119,2(5)	C(225)-C(224)-C(223)	119,0(5)
C(212)-C(211)-P(2)	116,7(4)	C(225)-C(224)-H(224)	120,5
C(216)-C(211)-P(2)	124,0(4)	C(223)-C(224)-H(224)	120,5
C(211)-C(216)-C(215)	119,7(5)	C(236)-C(231)-C(232)	119,2(5)
C(211)-C(216)-H(216)	120,2	C(236)-C(231)-P(2)	117,8(4)
C(215)-C(216)-H(216)	120,2	C(232)-C(231)-P(2)	122,9(4)
C(213)-C(214)-C(215)	120,1(5)	C(235)-C(236)-C(231)	120,4(5)
C(213)-C(214)-H(214)	120,0	C(235)-C(236)-H(236)	119,8
C(215)-C(214)-H(214)	120,0	C(231)-C(236)-H(236)	119,8
C(213)-C(212)-C(211)	120,4(5)	C(234)-C(233)-C(232)	120,0(5)
C(213)-C(212)-H(212)	119,8	C(234)-C(233)-H(233)	120,0
C(211)-C(212)-H(212)	119,8	C(232)-C(233)-H(233)	120,0
C(212)-C(213)-C(214)	120,4(5)	C(233)-C(232)-C(231)	120,2(5)
C(212)-C(213)-H(213)	119,8	C(233)-C(232)-H(232)	119,9
C(214)-C(213)-H(213)	119,8	C(231)-C(232)-H(232)	119,9
C(214)-C(215)-C(216)	120,2(5)	C(234)-C(235)-C(236)	120,3(5)
C(214)-C(215)-H(215)	119,9	C(234)-C(235)-H(235)	119,9
C(216)-C(215)-H(215)	119,9	C(236)-C(235)-H(235)	119,9
C(223)-C(222)-C(221)	119,8(5)	C(235)-C(234)-C(233)	119,9(5)
C(223)-C(222)-H(222)	120,1	C(235)-C(234)-H(234)	120,1
C(221)-C(222)-H(222)	120,1	C(233)-C(234)-H(234)	120,1
C(226)-C(221)-C(222)	119,1(4)		

As distâncias C–H foram fixadas em 0,95 Å.

B31. Coordenadas atômicas ($\times 10^4$) e parâmetros de deslocamento isotrópico equivalente ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(16)**.

	x	y	z	U(eq)
Ag(1)	677(1)	738(1)	7596(1)	79(1)
Ag(2)	-1089(1)	3823(1)	7495(1)	80(1)
Ag(3)	2004(1)	2737(1)	6526(1)	93(1)
Ag(4)	1685(1)	3911(1)	8311(1)	91(1)
Ag(5)	1379(2)	2070(1)	7778(1)	100(1)
Ag(6)	882(1)	3830(1)	7364(1)	82(1)
Br(1)	-2931(2)	2542(2)	10278(1)	114(1)
Br(2)	6321(3)	-1333(2)	6655(2)	198(2)
Br(3)	6352(3)	345(3)	9139(2)	223(2)
Br(4)	-206(4)	7305(3)	5788(3)	244(3)
Br(5)	3731(3)	6027(3)	5461(2)	172(2)
Br(6)	-2971(3)	8189(2)	8398(2)	185(2)
C(11)	-1176(2)	2289(2)	8539(1)	73(6)
C(12)	-1995(2)	2113(2)	8620(1)	82(7)
C(13)	-2505(2)	2150(2)	9139(1)	98(8)
C(14)	-2197(2)	2364(2)	9576(1)	84(7)
C(15)	-1378(2)	2540(2)	9495(1)	100(8)
C(16)	-868(2)	2503(2)	8977(1)	80(7)
C(21)	3130(2)	598(2)	6864(1)	91(8)
C(22)	3481(2)	140(2)	6404(1)	106(9)
C(23)	4428(2)	-435(2)	6347(2)	152(14)
C(24)	5024(2)	-552(2)	6751(2)	140(14)
C(25)	4673(2)	-95(2)	7211(2)	128(11)
C(26)	3726(2)	480(2)	7267(1)	110(9)
C(31)	3185(2)	1812(2)	8668(1)	92(7)
C(32)	3327(2)	1146(2)	9023(1)	200(19)
C(33)	4248(2)	678(2)	9168(2)	280(30)
C(34)	5027(2)	875(2)	8958(2)	142(13)
C(35)	4885(2)	1541(2)	8603(2)	147(13)

Continuação do anexo B31.

C(36)	3964(2)	2010(2)	8458(1)	104(9)
C(41)	-59(2)	4717(2)	6293(1)	100(9)
C(42)	363(2)	4848(2)	5775(1)	128(11)
C(43)	337(3)	5604(2)	5611(1)	159(16)
C(44)	-111(3)	6230(2)	5965(2)	168(18)
C(45)	-533(2)	6099(2)	6483(1)	142(12)
C(46)	-506(2)	5343(2)	6647(1)	110(9)
C(51)	2996(2)	4189(2)	6714(1)	85(7)
C(52)	2266(2)	4914(2)	6575(1)	90(7)
C(53)	2490(3)	5457(2)	6209(2)	112(9)
C(54)	3444(3)	5275(2)	5981(2)	95(8)
C(55)	4174(2)	4550(2)	6119(2)	124(10)
C(56)	3950(2)	4007(2)	6486(1)	91(7)
C(61)	-1057(2)	5472(2)	8265(1)	90(8)
C(62)	-1922(2)	5748(2)	8612(1)	97(8)
C(63)	-2483(2)	6565(2)	8638(2)	127(11)
C(64)	-2180(2)	7106(2)	8316(2)	129(12)
C(65)	-1315(2)	6829(2)	7969(2)	112(9)
C(66)	-754(2)	6013(2)	7943(1)	100(8)
C(111)	2585(2)	-923(2)	8207(2)	77(6)
C(112)	2892(2)	-1237(2)	7690(2)	96(8)
C(113)	3853(3)	-1754(2)	7557(2)	125(11)
C(114)	4508(3)	-1957(2)	7939(2)	132(12)
C(115)	4202(3)	-1644(2)	8455(2)	125(11)
C(116)	3240(3)	-1127(2)	8589(2)	98(8)
C(121)	1160(2)	35(2)	9029(1)	83(7)
C(122)	1093(2)	799(2)	9102(1)	110(9)
C(123)	1085(2)	1028(2)	9622(1)	122(10)
C(124)	1145(3)	492(2)	10068(1)	124(10)
C(125)	1212(3)	-272(2)	9995(1)	144(13)
C(126)	1219(3)	-501(2)	9476(2)	114(10)
C(131)	663(3)	-964(2)	8407(2)	85(7)
C(132)	1138(3)	-1787(2)	8488(2)	156(14)
C(133)	612(3)	-2264(2)	8572(2)	170(15)
C(134)	-391(3)	-1917(2)	8575(2)	134(11)
C(135)	-866(3)	-1094(2)	8494(2)	111(9)
C(136)	-340(3)	-617(2)	8410(2)	96(8)
C(211)	972(3)	-600(2)	6587(2)	130(11)
C(212)	1693(3)	-667(2)	6154(2)	151(14)
C(213)	2436(3)	-1409(2)	6041(2)	180(20)
C(214)	2460(3)	-2084(2)	6361(2)	280(40)
C(215)	1739(3)	-2017(2)	6794(2)	420(60)
C(216)	996(3)	-1275(2)	6908(2)	154(14)
C(221)	-1074(3)	117(2)	7101(2)	108(9)
C(222)	-1301(3)	-471(2)	6918(2)	202(19)
C(223)	-2197(3)	-503(3)	7094(2)	240(30)
C(224)	-2867(3)	53(3)	7453(2)	220(20)
C(225)	-2640(2)	641(2)	7636(2)	178(18)
C(226)	-1744(2)	673(2)	7460(2)	116(10)
C(231)	-329(2)	925(2)	6213(1)	91(8)
C(232)	-522(3)	617(2)	5776(2)	132(12)
C(233)	-896(3)	1117(3)	5331(2)	136(13)
C(234)	-1077(3)	1925(3)	5324(1)	155(15)
C(235)	-885(2)	2233(2)	5761(1)	145(13)
C(236)	-511(2)	1733(2)	6206(1)	104(8)
C(311)	2819(3)	3262(2)	5112(1)	86(7)
C(312)	2942(3)	3930(2)	5248(1)	137(12)
C(313)	2726(3)	4600(2)	4892(1)	159(14)
C(314)	2387(3)	4603(3)	4400(1)	135(12)
C(315)	2264(3)	3936(3)	4264(1)	160(16)
C(316)	2480(3)	3266(3)	4620(1)	131(11)
C(321)	4346(2)	2117(2)	5694(1)	89(8)
C(322)	5004(2)	2310(2)	5320(1)	123(11)
C(323)	5974(2)	2018(3)	5407(2)	152(15)
C(324)	6286(2)	1533(2)	5868(2)	132(13)
C(325)	5628(2)	1340(2)	6243(2)	109(9)
C(326)	4658(2)	1632(2)	6156(1)	104(8)
C(331)	2920(2)	1660(2)	5309(1)	95(8)
C(332)	3707(3)	1055(2)	5041(1)	108(9)
C(333)	3570(3)	455(3)	4808(1)	133(11)

Continuação do anexo B31.

C(334)	2646(3)	461(3)	4844(1)	125(10)
C(335)	1859(3)	1066(2)	5112(1)	108(9)
C(336)	1996(3)	1665(2)	5345(1)	101(8)
C(411)	2762(2)	5334(2)	8400(2)	75(6)
C(412)	3016(2)	5223(2)	7842(2)	94(8)
C(413)	3377(2)	5726(2)	7516(2)	131(11)
C(414)	3485(3)	6340(2)	7749(2)	115(9)
C(415)	3231(3)	6451(2)	8307(2)	96(8)
C(416)	2870(3)	5948(2)	8632(2)	82(7)
C(421)	3189(2)	3986(2)	9226(1)	71(6)
C(422)	4111(2)	3992(2)	9161(2)	79(7)
C(423)	4838(3)	3419(3)	9439(2)	103(9)
C(424)	4644(3)	2840(3)	9782(2)	113(9)
C(425)	3723(3)	2835(2)	9848(1)	107(9)
C(426)	2995(2)	3408(2)	9569(1)	93(8)
C(431)	1340(3)	5279(2)	9335(1)	76(6)
C(432)	1550(3)	5325(2)	9855(2)	87(7)
C(433)	831(3)	5810(2)	10233(2)	104(8)
C(434)	-100(3)	6249(2)	10091(2)	101(9)
C(435)	-311(3)	6203(2)	9572(2)	98(8)
C(436)	409(2)	5718(2)	9194(1)	81(7)
C(511)	-3477(2)	5371(2)	7211(2)	85(7)
C(512)	-3226(2)	6016(2)	7233(2)	115(9)
C(513)	-3670(2)	6719(2)	6927(2)	157(14)
C(514)	-4366(2)	6776(2)	6599(2)	148(14)
C(515)	-4616(2)	6131(2)	6577(2)	141(13)
C(516)	-4172(2)	5429(2)	6883(2)	108(9)
C(521)	-3417(2)	4794(2)	8328(2)	80(7)
C(522)	-4181(2)	5527(2)	8436(2)	102(8)
C(523)	-4522(2)	5748(2)	8973(2)	99(8)
C(524)	-4099(2)	5235(2)	9402(2)	91(8)
C(525)	-3335(2)	4502(2)	9294(1)	99(8)
C(526)	-2994(2)	4281(2)	8757(1)	100(9)
C(531)	-3404(2)	3770(2)	7514(2)	86(7)
C(532)	-4294(2)	3822(2)	7787(2)	100(8)
C(533)	-4679(2)	3288(3)	7683(2)	132(11)
C(534)	-4174(2)	2701(3)	7306(2)	123(10)
C(535)	-3284(2)	2649(2)	7033(2)	142(13)
C(536)	-2899(2)	3183(2)	7137(2)	109(9)
P(1)	1291(4)	-259(4)	8342(3)	79(2)
P(2)	33(4)	307(4)	6847(3)	86(2)
P(3)	3035(4)	2465(4)	5634(3)	88(2)
P(4)	2255(4)	4653(3)	8819(2)	68(2)
P(5)	-2883(4)	4472(4)	7633(2)	72(2)
Se(1)	-528(2)	2259(1)	7812(1)	80(1)
Se(2)	1851(2)	1332(2)	6881(1)	91(1)
Se(3)	1866(2)	2444(1)	8610(1)	84(1)
Se(4)	9(2)	3670(2)	6507(1)	85(1)
Se(5)	2762(2)	3398(1)	7204(1)	75(1)
Se(6)	-295(1)	4330(1)	8259(1)	73(1)

B32. Parâmetros de deslocamento anisotrópicos ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para os átomos não hidrogenóides do complexo **(16)**. O fator exponencial de deslocamento anisotrópico possui a forma seguinte: $-2\pi^2[h^2(a^*)^2U^{11} + \dots + 2hk(a^*)(b^*)U^{12}]$.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ag(1)	73(1)	75(1)	95(1)	-17(1)	0(1)	-36(1)
Ag(2)	52(1)	85(1)	104(1)	-19(1)	7(1)	-31(1)
Ag(3)	88(1)	107(2)	86(1)	-34(1)	26(1)	-47(1)
Ag(4)	91(1)	88(1)	109(2)	-21(1)	-24(1)	-44(1)
Ag(5)	110(2)	98(2)	109(2)	-19(1)	1(1)	-59(1)
Ag(6)	59(1)	110(2)	80(1)	-24(1)	7(1)	-37(1)
Br(1)	89(2)	141(3)	95(2)	-5(2)	12(2)	-36(2)
Br(2)	106(3)	130(3)	359(7)	-29(4)	-33(3)	-41(2)
Br(3)	105(3)	214(5)	289(6)	64(4)	-31(3)	-15(3)
Br(4)	258(6)	204(5)	291(7)	115(5)	-61(5)	-131(5)

Continuação do anexo B32.

Br(5)	252(5)	171(4)	127(3)	14(3)	8(3)	-134(4)
Br(6)	123(3)	100(3)	321(6)	-10(3)	-27(3)	-33(2)
C(11)	61(13)	66(14)	75(15)	-11(12)	0(11)	-10(11)
C(12)	72(15)	86(17)	101(19)	-29(14)	-6(13)	-40(13)
C(13)	80(16)	110(20)	110(20)	-34(17)	15(14)	-48(15)
C(14)	92(17)	77(16)	80(17)	-27(13)	14(13)	-33(14)
C(15)	95(19)	110(20)	100(20)	-18(16)	-16(15)	-45(16)
C(16)	56(13)	120(20)	72(16)	-1(14)	-5(11)	-47(13)
C(21)	88(17)	130(20)	73(17)	-26(16)	33(13)	-75(17)
C(22)	85(18)	90(20)	150(30)	-5(18)	-6(18)	-50(16)
C(23)	130(30)	160(30)	200(40)	-20(30)	30(30)	-110(30)
C(24)	54(16)	63(18)	290(50)	-40(20)	30(20)	-17(13)
C(25)	160(30)	80(20)	180(30)	20(20)	-50(20)	-70(20)
C(26)	100(20)	120(20)	130(20)	-14(19)	2(18)	-65(18)
C(31)	78(16)	84(18)	110(20)	-8(15)	-12(14)	-31(14)
C(32)	120(30)	160(30)	310(50)	100(30)	-130(30)	-30(20)
C(33)	190(40)	180(40)	490(90)	160(50)	-70(50)	-120(40)
C(34)	76(19)	140(30)	150(30)	40(20)	-32(19)	7(18)
C(35)	33(14)	240(40)	170(30)	0(30)	-2(16)	-61(19)
C(36)	64(15)	98(19)	160(20)	20(17)	10(15)	-54(14)
C(41)	44(13)	120(20)	100(20)	-20(17)	-2(12)	3(13)
C(42)	90(19)	210(40)	100(20)	-30(20)	23(16)	-90(20)
C(43)	190(40)	180(40)	140(30)	40(30)	-20(30)	-120(30)
C(44)	120(30)	180(40)	240(50)	110(40)	-90(30)	-100(30)
C(45)	120(30)	150(30)	140(30)	10(20)	-40(20)	-40(20)
C(46)	110(20)	84(19)	130(20)	36(18)	-7(17)	-53(17)
C(51)	69(15)	140(20)	55(14)	-7(15)	-11(12)	-54(15)
C(52)	68(15)	110(20)	91(19)	3(16)	3(13)	-37(14)
C(53)	94(19)	180(30)	66(17)	-2(17)	13(14)	-61(19)
C(54)	110(20)	120(20)	83(18)	-16(16)	0(15)	-79(18)
C(55)	90(20)	120(20)	150(30)	20(20)	14(18)	-52(18)
C(56)	95(18)	110(20)	78(17)	0(15)	6(13)	-58(16)
C(61)	72(15)	150(20)	85(17)	-12(16)	-9(13)	-76(16)
C(62)	76(16)	130(20)	110(20)	-17(17)	-18(14)	-59(16)
C(63)	64(16)	76(19)	240(40)	-30(20)	-20(19)	-26(14)
C(64)	83(19)	66(18)	250(40)	-60(20)	-40(20)	-17(15)
C(65)	67(16)	110(20)	160(30)	-40(20)	-10(16)	-34(16)
C(66)	92(18)	100(20)	110(20)	2(17)	-16(15)	-38(16)
C(111)	60(13)	59(14)	113(19)	-5(13)	12(13)	-34(11)
C(112)	62(15)	80(17)	150(20)	-41(16)	7(14)	-27(13)
C(113)	130(30)	61(18)	150(30)	-33(18)	20(20)	-14(17)
C(114)	100(20)	130(30)	140(30)	30(20)	31(19)	-38(19)
C(115)	63(17)	180(30)	120(20)	40(20)	-17(16)	-48(18)
C(116)	58(15)	140(20)	100(20)	-17(17)	7(13)	-48(16)
C(121)	58(13)	51(14)	140(20)	-9(14)	-5(13)	-23(11)
C(122)	120(20)	160(30)	72(18)	1(18)	5(15)	-80(20)
C(123)	140(30)	130(30)	110(20)	0(20)	-20(20)	-70(20)
C(124)	84(19)	170(30)	110(20)	10(20)	-12(16)	-50(20)
C(125)	160(30)	90(20)	160(30)	-20(20)	40(20)	-30(20)
C(126)	99(19)	110(20)	120(20)	-31(19)	39(17)	-36(17)
C(131)	81(16)	80(17)	102(19)	-9(14)	-6(13)	-42(14)
C(132)	78(19)	90(20)	290(40)	-30(20)	10(20)	-27(17)
C(133)	90(20)	110(30)	310(50)	-20(30)	-30(30)	-40(20)
C(134)	90(20)	150(30)	170(30)	-10(20)	-30(20)	-60(20)
C(135)	100(20)	120(20)	130(20)	0(20)	-14(17)	-64(19)
C(136)	54(14)	81(17)	140(20)	-17(16)	6(14)	-20(13)
C(211)	160(30)	110(20)	130(30)	-10(20)	-80(20)	-40(20)
C(212)	170(30)	200(40)	100(20)	-50(20)	30(20)	-110(30)
C(213)	120(30)	210(40)	200(40)	-160(40)	10(20)	-30(30)
C(214)	220(50)	110(30)	450(90)	-130(40)	-160(60)	70(30)
C(215)	170(50)	490(110)	530(120)	-280(90)	-210(70)	50(60)
C(216)	130(30)	140(30)	170(30)	-60(30)	-60(20)	-20(20)
C(221)	91(19)	140(30)	120(20)	25(19)	-29(16)	-75(18)
C(222)	210(40)	260(50)	230(40)	-60(40)	-40(30)	-170(40)
C(223)	250(50)	440(80)	170(40)	60(40)	-40(30)	-310(60)
C(224)	120(30)	350(70)	230(50)	20(50)	-20(30)	-140(40)
C(225)	70(20)	280(50)	180(30)	80(30)	-40(20)	-80(30)
C(226)	66(17)	140(30)	120(20)	-8(19)	-3(15)	-21(16)
C(231)	75(15)	130(20)	91(18)	-45(17)	3(13)	-55(15)
C(232)	90(20)	190(30)	140(30)	-70(20)	9(18)	-80(20)

Continuação do anexo B32.

C(233)	100(20)	200(40)	120(30)	-20(30)	-26(19)	-60(30)
C(234)	120(30)	250(50)	100(20)	0(30)	-20(20)	-80(30)
C(235)	130(30)	190(30)	100(20)	70(20)	0(20)	-60(20)
C(236)	100(20)	120(20)	88(19)	-26(18)	11(15)	-52(18)
C(311)	49(13)	120(20)	86(18)	-29(17)	5(12)	-34(13)
C(312)	230(40)	140(30)	54(17)	-9(17)	-14(19)	-80(30)
C(313)	250(40)	150(30)	80(20)	10(20)	20(20)	-100(30)
C(314)	90(20)	160(30)	130(30)	-10(20)	3(19)	-30(20)
C(315)	90(20)	260(50)	130(30)	-40(30)	20(20)	-80(30)
C(316)	110(20)	190(30)	120(30)	10(20)	-32(19)	-80(20)
C(321)	69(15)	140(20)	77(16)	-41(15)	32(12)	-63(15)
C(322)	81(18)	160(30)	140(20)	-70(20)	49(17)	-66(18)
C(323)	70(20)	190(40)	190(40)	-90(30)	50(20)	-50(20)
C(324)	90(20)	120(30)	200(40)	-70(30)	-10(20)	-43(19)
C(325)	110(20)	110(20)	130(20)	-37(18)	-11(18)	-67(18)
C(326)	76(17)	120(20)	120(20)	-5(18)	-7(16)	-47(16)
C(331)	53(14)	150(20)	98(18)	-38(17)	-1(12)	-46(15)
C(332)	56(15)	160(30)	110(20)	-44(19)	16(13)	-50(17)
C(333)	100(20)	130(20)	170(30)	-60(20)	50(20)	-49(19)
C(334)	100(20)	120(20)	160(30)	-60(20)	-21(19)	-31(18)
C(335)	80(17)	100(20)	140(20)	-40(18)	-11(16)	-20(15)
C(336)	96(18)	100(20)	92(18)	-46(16)	33(14)	-32(16)
C(411)	49(12)	79(16)	106(18)	-22(14)	-5(11)	-31(11)
C(412)	98(18)	110(20)	76(17)	-51(15)	12(13)	-40(15)
C(413)	180(30)	140(30)	140(30)	-20(20)	10(20)	-140(20)
C(414)	110(20)	120(20)	120(20)	2(19)	13(17)	-55(18)
C(415)	68(15)	71(16)	150(20)	8(17)	-1(15)	-32(13)
C(416)	81(15)	99(18)	76(16)	-18(14)	12(12)	-51(14)
C(421)	78(15)	85(16)	38(12)	-12(11)	20(10)	-29(13)
C(422)	57(14)	99(18)	83(17)	-11(14)	16(12)	-39(13)
C(423)	65(16)	120(20)	140(20)	-23(19)	-9(15)	-44(16)
C(424)	84(18)	100(20)	150(30)	-21(19)	-13(17)	-37(16)
C(425)	120(20)	87(19)	130(20)	53(17)	-30(18)	-60(17)
C(426)	68(15)	80(17)	140(20)	18(16)	-36(15)	-37(13)
C(431)	72(15)	71(15)	105(19)	3(13)	-11(13)	-49(12)
C(432)	78(16)	110(20)	79(17)	-24(15)	-20(13)	-35(14)
C(433)	130(20)	110(20)	85(19)	5(16)	-11(17)	-61(19)
C(434)	88(17)	120(20)	120(20)	-56(18)	36(16)	-64(16)
C(435)	88(18)	77(17)	140(20)	-24(17)	-41(16)	-32(14)
C(436)	56(14)	85(17)	92(17)	-29(14)	-7(12)	-14(12)
C(511)	52(13)	101(19)	78(17)	-16(14)	25(11)	-17(13)
C(512)	110(20)	73(19)	160(30)	-23(18)	-7(18)	-37(16)
C(513)	140(30)	90(20)	220(40)	-10(30)	0(30)	-30(20)
C(514)	110(30)	160(30)	140(30)	-10(20)	-20(20)	-10(20)
C(515)	100(20)	170(40)	120(30)	0(20)	-33(19)	-20(20)
C(516)	68(17)	110(20)	100(20)	3(17)	14(15)	-5(16)
C(521)	42(12)	66(15)	140(20)	-19(15)	-12(13)	-27(11)
C(522)	69(16)	130(20)	92(19)	7(17)	-15(14)	-30(16)
C(523)	80(17)	120(20)	90(20)	-50(17)	18(14)	-32(15)
C(524)	65(15)	130(20)	82(18)	25(16)	-8(13)	-55(15)
C(525)	93(19)	120(20)	96(19)	-6(17)	-5(15)	-51(17)
C(526)	74(17)	100(20)	130(20)	-44(18)	21(15)	-40(15)
C(531)	52(13)	91(18)	105(19)	-20(15)	-14(12)	-12(12)
C(532)	46(13)	103(19)	130(20)	1(16)	17(13)	-23(13)
C(533)	120(20)	140(30)	180(30)	10(20)	-40(20)	-100(20)
C(534)	110(20)	100(20)	180(30)	10(20)	-60(20)	-57(19)
C(535)	84(19)	140(30)	220(40)	-80(20)	-30(20)	-39(19)
C(536)	63(15)	110(20)	150(20)	-49(19)	-47(15)	-10(14)
P(1)	61(4)	76(4)	100(5)	-11(4)	1(3)	-30(3)
P(2)	76(4)	87(5)	104(5)	-37(4)	-3(4)	-37(4)
P(3)	63(4)	116(6)	82(5)	-34(4)	18(3)	-36(4)
P(4)	63(3)	79(4)	74(4)	-20(3)	9(3)	-42(3)
P(5)	51(3)	75(4)	89(4)	-25(3)	2(3)	-24(3)
Se(1)	71(2)	72(2)	90(2)	-17(1)	9(1)	-27(1)
Se(2)	78(2)	106(2)	98(2)	-21(2)	14(1)	-49(2)
Se(3)	73(2)	82(2)	105(2)	-13(1)	5(1)	-43(1)
Se(4)	65(1)	113(2)	81(2)	-24(2)	3(1)	-39(1)
Se(5)	60(1)	95(2)	75(2)	-18(1)	7(1)	-38(1)
Se(6)	56(1)	83(2)	83(2)	-26(1)	8(1)	-31(1)

B33. Comprimentos (Å) e ângulos (°) das ligações no complexo (16).

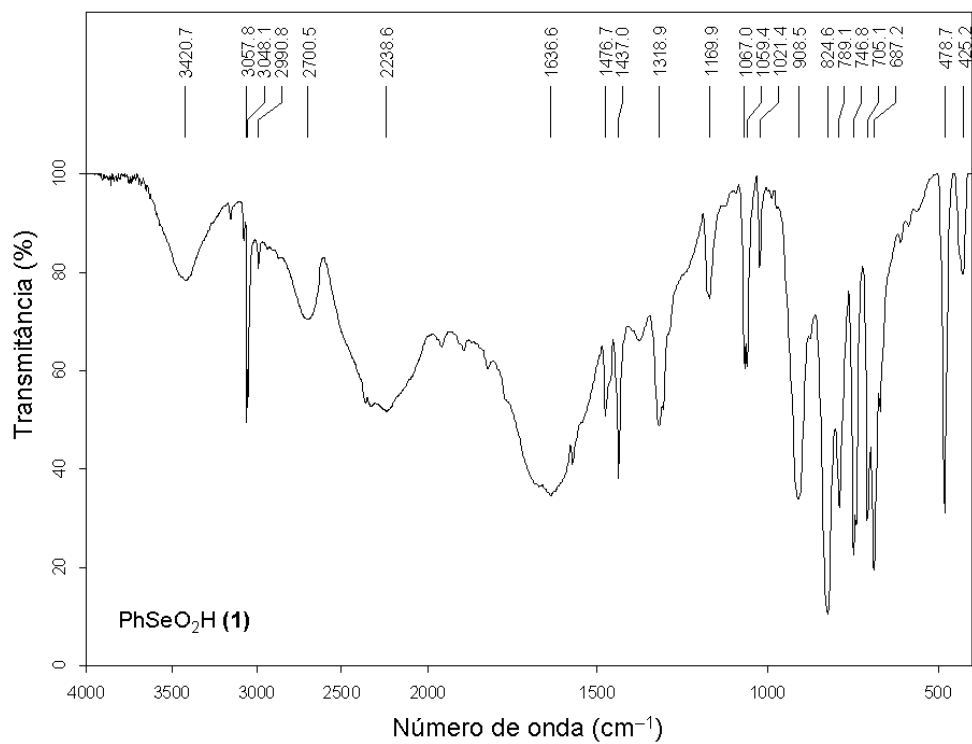
Ag(1)-P(1)	2,460(7)	P(5)-Ag(2)-Se(6)	110,57(15)
Ag(1)-P(2)	2,548(6)	Se(1)-Ag(2)-Se(6)	100,12(9)
Ag(1)-Se(1)	2,693(3)	Se(4)-Ag(2)-Se(6)	110,24(8)
Ag(1)-Se(2)	2,786(3)	P(5)-Ag(2)-Ag(6)	153,56(16)
Ag(1)-Ag(5)	3,129(2)	Se(1)-Ag(2)-Ag(6)	95,97(8)
Ag(2)-P(5)	2,476(5)	Se(4)-Ag(2)-Ag(6)	57,85(6)
Ag(2)-Se(1)	2,703(3)	Se(6)-Ag(2)-Ag(6)	53,88(6)
Ag(2)-Se(4)	2,719(3)	P(3)-Ag(3)-Se(2)	105,56(19)
Ag(2)-Se(6)	2,800(3)	P(3)-Ag(3)-Se(5)	109,57(17)
Ag(2)-Ag(6)	2,969(2)	Se(2)-Ag(3)-Se(5)	117,31(11)
Ag(3)-P(3)	2,478(6)	P(3)-Ag(3)-Se(4)	117,16(18)
Ag(3)-Se(2)	2,724(3)	Se(2)-Ag(3)-Se(4)	97,09(9)
Ag(3)-Se(5)	2,781(3)	Se(5)-Ag(3)-Se(4)	109,96(9)
Ag(3)-Se(4)	2,813(3)	P(3)-Ag(3)-Ag(6)	149,66(19)
Ag(3)-Ag(6)	2,867(2)	Se(2)-Ag(3)-Ag(6)	104,78(8)
Ag(3)-Ag(5)	3,363(3)	Se(5)-Ag(3)-Ag(6)	55,08(6)
Ag(4)-P(4)	2,410(6)	Se(4)-Ag(3)-Ag(6)	58,13(7)
Ag(4)-Se(3)	2,629(3)	P(3)-Ag(3)-Ag(5)	149,31(19)
Ag(4)-Se(6)	2,806(3)	Se(2)-Ag(3)-Ag(5)	48,62(7)
Ag(4)-Ag(6)	2,842(3)	Se(5)-Ag(3)-Ag(5)	77,36(7)
Ag(4)-Se(5)	3,000(3)	Se(4)-Ag(3)-Ag(5)	86,09(7)
Ag(5)-Se(3)	2,530(3)	Ag(6)-Ag(3)-Ag(5)	59,00(6)
Ag(5)-Se(2)	2,573(3)	P(4)-Ag(4)-Se(3)	122,19(18)
Ag(5)-Se(1)	2,764(3)	P(4)-Ag(4)-Se(6)	122,35(15)
Ag(5)-Ag(6)	3,098(3)	Se(3)-Ag(4)-Se(6)	88,72(9)
Ag(6)-Se(5)	2,613(3)	P(4)-Ag(4)-Ag(6)	148,02(18)
Ag(6)-Se(6)	2,618(2)	Se(3)-Ag(4)-Ag(6)	89,62(8)
Ag(6)-Se(4)	2,760(3)	Se(6)-Ag(4)-Ag(6)	55,22(6)
Br(1)-C(14)	1,901(4)	P(4)-Ag(4)-Se(5)	116,96(14)
Br(2)-C(24)	1,902(4)	Se(3)-Ag(4)-Se(5)	91,54(9)
Br(3)-C(34)	1,944(5)	Se(6)-Ag(4)-Se(5)	108,26(8)
Br(4)-C(44)	1,925(6)	Ag(6)-Ag(4)-Se(5)	53,05(6)
Br(5)-C(54)	1,927(4)	Se(3)-Ag(5)-Se(2)	149,95(12)
Br(6)-C(64)	1,867(4)	Se(3)-Ag(5)-Se(1)	117,57(10)
C(11)-Se(1)	1,913(3)	Se(2)-Ag(5)-Se(1)	91,27(9)
C(21)-Se(2)	1,856(4)	Se(3)-Ag(5)-Ag(6)	85,95(8)
C(31)-Se(3)	1,881(3)	Se(2)-Ag(5)-Ag(6)	102,34(10)
C(41)-Se(4)	1,903(4)	Se(1)-Ag(5)-Ag(6)	91,85(8)
C(51)-Se(5)	1,906(4)	Se(3)-Ag(5)-Ag(1)	132,38(10)
C(61)-Se(6)	1,936(3)	Se(2)-Ag(5)-Ag(1)	57,52(7)
C(111)-P(1)	1,843(6)	Se(1)-Ag(5)-Ag(1)	53,95(6)
C(121)-P(1)	1,795(7)	Ag(6)-Ag(5)-Ag(1)	135,67(9)
C(131)-P(1)	1,876(7)	Se(3)-Ag(5)-Ag(3)	119,71(9)
C(211)-P(2)	1,794(7)	Se(2)-Ag(5)-Ag(3)	52,60(8)
C(221)-P(2)	1,862(7)	Se(1)-Ag(5)-Ag(3)	106,59(9)
C(231)-P(2)	1,853(8)	Ag(6)-Ag(5)-Ag(3)	52,49(5)
C(311)-P(3)	1,807(8)	Ag(1)-Ag(5)-Ag(3)	106,23(7)
C(321)-P(3)	1,853(7)	Se(5)-Ag(6)-Se(6)	128,25(10)
C(331)-P(3)	1,829(7)	Se(5)-Ag(6)-Se(4)	117,01(8)
C(411)-P(4)	1,876(6)	Se(6)-Ag(6)-Se(4)	114,65(8)
C(421)-P(4)	1,812(7)	Se(5)-Ag(6)-Ag(4)	66,57(7)
C(431)-P(4)	1,830(6)	Se(6)-Ag(6)-Ag(4)	61,69(7)
C(511)-P(5)	1,827(7)	Se(4)-Ag(6)-Ag(4)	174,43(9)
C(521)-P(5)	1,834(6)	Se(5)-Ag(6)-Ag(3)	60,79(7)
C(531)-P(5)	1,829(6)	Se(6)-Ag(6)-Ag(3)	157,05(10)
		Se(4)-Ag(6)-Ag(3)	59,96(7)
P(1)-Ag(1)-P(2)	116,5(2)	Ag(4)-Ag(6)-Ag(3)	121,51(8)
P(1)-Ag(1)-Se(1)	120,83(16)	Se(5)-Ag(6)-Ag(2)	163,42(10)
P(2)-Ag(1)-Se(1)	107,51(17)	Se(6)-Ag(6)-Ag(2)	59,75(7)
P(1)-Ag(1)-Se(2)	123,03(15)	Se(4)-Ag(6)-Ag(2)	56,52(6)
P(2)-Ag(1)-Se(2)	95,08(17)	Ag(4)-Ag(6)-Ag(2)	118,78(7)
Se(1)-Ag(1)-Se(2)	88,32(9)	Ag(3)-Ag(6)-Ag(2)	106,23(7)
P(1)-Ag(1)-Ag(5)	103,32(16)	Se(5)-Ag(6)-Ag(5)	84,78(8)
P(2)-Ag(1)-Ag(5)	138,62(18)	Se(6)-Ag(6)-Ag(5)	90,29(8)
Se(1)-Ag(1)-Ag(5)	56,10(7)	Se(4)-Ag(6)-Ag(5)	92,42(8)
Se(2)-Ag(1)-Ag(5)	51,16(7)	Ag(4)-Ag(6)-Ag(5)	83,55(7)
P(5)-Ag(2)-Se(1)	108,65(16)	Ag(3)-Ag(6)-Ag(5)	68,52(7)
P(5)-Ag(2)-Se(4)	124,63(17)	Ag(2)-Ag(6)-Ag(5)	80,48(7)
Se(1)-Ag(2)-Se(4)	99,18(9)	C(12)-C(11)-Se(1)	118,06(10)

Continuação do anexo B33.

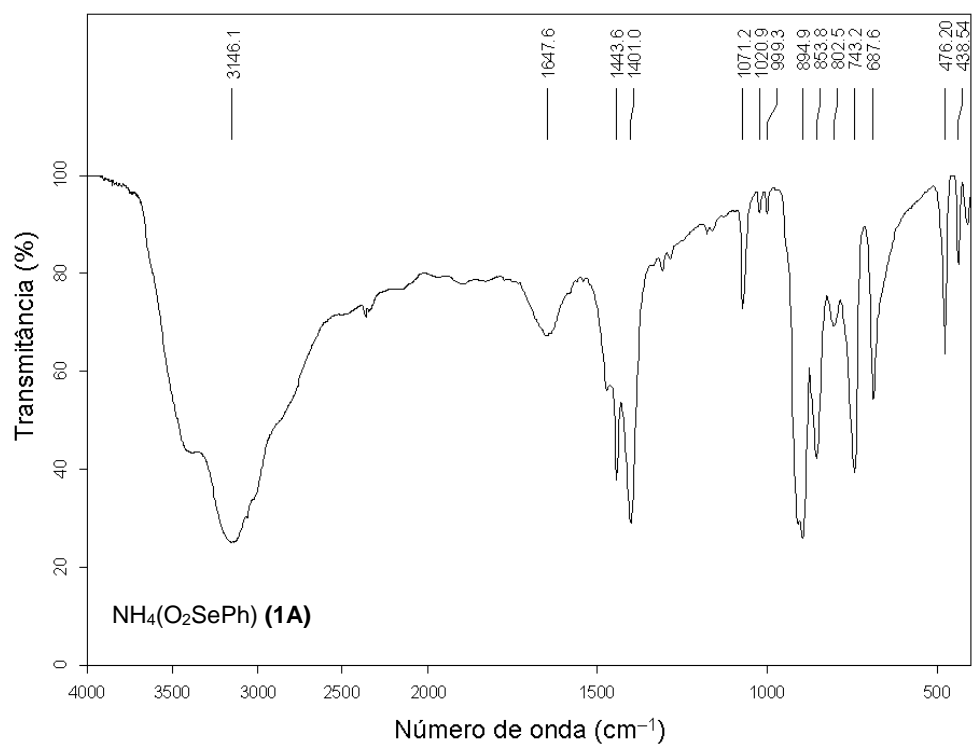
C(16)-C(11)-Se(1)	121,91(10)	C(331)-P(3)-C(321)	105,3(3)
C(15)-C(14)-Br(1)	117,23(16)	C(311)-P(3)-Ag(3)	118,8(3)
C(13)-C(14)-Br(1)	122,41(16)	C(331)-P(3)-Ag(3)	110,3(3)
C(22)-C(21)-Se(2)	114,79(11)	C(321)-P(3)-Ag(3)	113,2(3)
C(26)-C(21)-Se(2)	125,21(11)	C(421)-P(4)-C(431)	102,4(3)
C(23)-C(24)-Br(2)	118,9(2)	C(421)-P(4)-C(411)	106,8(3)
C(25)-C(24)-Br(2)	121,1(2)	C(431)-P(4)-C(411)	105,5(3)
C(32)-C(31)-Se(3)	112,87(11)	C(421)-P(4)-Ag(4)	111,1(3)
C(36)-C(31)-Se(3)	126,48(11)	C(431)-P(4)-Ag(4)	114,4(3)
C(35)-C(34)-Br(3)	113,1(2)	C(411)-P(4)-Ag(4)	115,6(3)
C(33)-C(34)-Br(3)	126,8(2)	C(511)-P(5)-C(531)	105,7(3)
C(42)-C(41)-Se(4)	118,76(10)	C(511)-P(5)-C(521)	102,8(3)
C(46)-C(41)-Se(4)	121,23(10)	C(531)-P(5)-C(521)	103,7(3)
C(45)-C(44)-Br(4)	115,7(2)	C(511)-P(5)-Ag(2)	117,7(3)
C(43)-C(44)-Br(4)	124,3(2)	C(531)-P(5)-Ag(2)	110,3(3)
C(52)-C(51)-Se(5)	123,22(10)	C(521)-P(5)-Ag(2)	115,3(3)
C(56)-C(51)-Se(5)	116,77(10)	C(11)-Se(1)-Ag(1)	109,26(15)
C(55)-C(54)-Br(5)	120,8(2)	C(11)-Se(1)-Ag(2)	103,22(13)
C(53)-C(54)-Br(5)	119,20(19)	Ag(1)-Se(1)-Ag(2)	146,89(10)
C(62)-C(61)-Se(6)	117,99(10)	C(11)-Se(1)-Ag(5)	113,38(14)
C(66)-C(61)-Se(6)	122,00(10)	Ag(1)-Se(1)-Ag(5)	69,95(7)
C(65)-C(64)-Br(6)	123,6(2)	Ag(2)-Se(1)-Ag(5)	91,61(9)
C(63)-C(64)-Br(6)	116,4(2)	C(21)-Se(2)-Ag(5)	108,37(16)
C(112)-C(111)-P(1)	116,2(2)	C(21)-Se(2)-Ag(3)	103,81(14)
C(116)-C(111)-P(1)	123,8(2)	Ag(5)-Se(2)-Ag(3)	78,78(9)
C(122)-C(121)-P(1)	117,8(2)	C(21)-Se(2)-Ag(1)	108,91(16)
C(126)-C(121)-P(1)	121,9(2)	Ag(5)-Se(2)-Ag(1)	71,32(8)
C(132)-C(131)-P(1)	123,4(2)	Ag(3)-Se(2)-Ag(1)	141,02(11)
C(136)-C(131)-P(1)	116,5(2)	C(31)-Se(3)-Ag(5)	109,58(14)
C(212)-C(211)-P(2)	126,9(3)	C(31)-Se(3)-Ag(4)	108,14(14)
C(216)-C(211)-P(2)	112,7(3)	Ag(5)-Se(3)-Ag(4)	100,32(11)
C(222)-C(221)-P(2)	125,0(2)	C(41)-Se(4)-Ag(2)	105,14(14)
C(226)-C(221)-P(2)	114,6(2)	C(41)-Se(4)-Ag(6)	83,61(13)
C(236)-C(231)-P(2)	118,4(2)	Ag(2)-Se(4)-Ag(6)	65,63(7)
C(232)-C(231)-P(2)	121,2(2)	C(41)-Se(4)-Ag(3)	104,21(13)
C(312)-C(311)-P(3)	115,4(2)	Ag(2)-Se(4)-Ag(3)	115,08(10)
C(316)-C(311)-P(3)	124,5(2)	Ag(6)-Se(4)-Ag(3)	61,90(7)
C(322)-C(321)-P(3)	124,8(2)	C(51)-Se(5)-Ag(6)	106,66(14)
C(326)-C(321)-P(3)	115,2(2)	C(51)-Se(5)-Ag(3)	100,51(14)
C(332)-C(331)-P(3)	123,0(2)	Ag(6)-Se(5)-Ag(3)	64,12(7)
C(336)-C(331)-P(3)	117,03(19)	C(51)-Se(5)-Ag(4)	117,59(14)
C(412)-C(411)-P(4)	118,42(18)	Ag(6)-Se(5)-Ag(4)	60,38(6)
C(416)-C(411)-P(4)	121,57(18)	Ag(3)-Se(5)-Ag(4)	118,96(8)
C(422)-C(421)-P(4)	121,56(19)	C(61)-Se(6)-Ag(6)	115,02(15)
C(426)-C(421)-P(4)	118,13(19)	C(61)-Se(6)-Ag(2)	103,24(14)
C(436)-C(431)-P(4)	117,9(2)	Ag(6)-Se(6)-Ag(2)	66,37(7)
C(432)-C(431)-P(4)	122,1(2)	C(61)-Se(6)-Ag(4)	113,26(13)
C(512)-C(511)-P(5)	117,8(2)	Ag(6)-Se(6)-Ag(4)	63,09(7)
C(516)-C(511)-P(5)	122,2(2)	Ag(2)-Se(6)-Ag(4)	126,33(8)
C(526)-C(521)-P(5)	116,9(2)		
C(522)-C(521)-P(5)	123,0(2)		
C(532)-C(531)-P(5)	121,20(18)		
C(536)-C(531)-P(5)	118,80(18)		
C(121)-P(1)-C(111)	104,1(4)		
C(121)-P(1)-C(131)	103,6(3)		
C(111)-P(1)-C(131)	103,5(3)		
C(121)-P(1)-Ag(1)	121,3(3)		
C(111)-P(1)-Ag(1)	113,9(3)		
C(131)-P(1)-Ag(1)	108,7(3)		
C(211)-P(2)-C(231)	102,5(4)		
C(211)-P(2)-C(221)	108,9(3)		
C(231)-P(2)-C(221)	101,5(3)		
C(211)-P(2)-Ag(1)	107,5(3)		
C(231)-P(2)-Ag(1)	123,0(3)		
C(221)-P(2)-Ag(1)	112,6(3)		
C(311)-P(3)-C(331)	104,4(4)		
C(311)-P(3)-C(321)	103,7(3)		

As distâncias C–H e C–C foram fixadas em 0,93 Å e 1,39 Å respectivamente. Os ângulos C–C–C e C–C–H foram fixados em 120°.

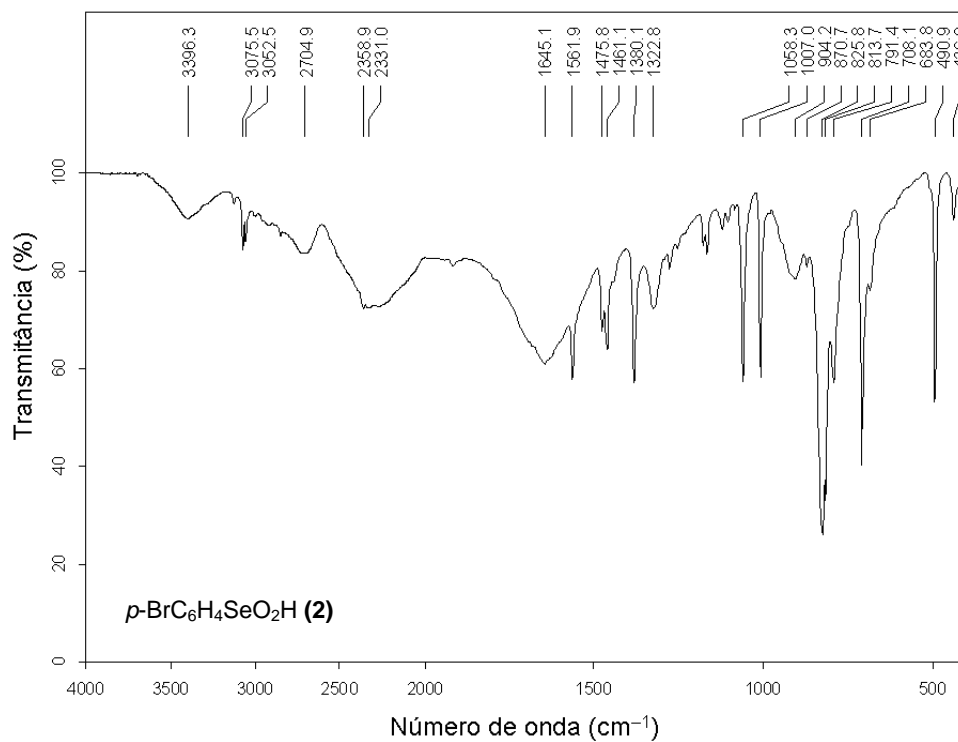
Capítulo 9. Anexo C



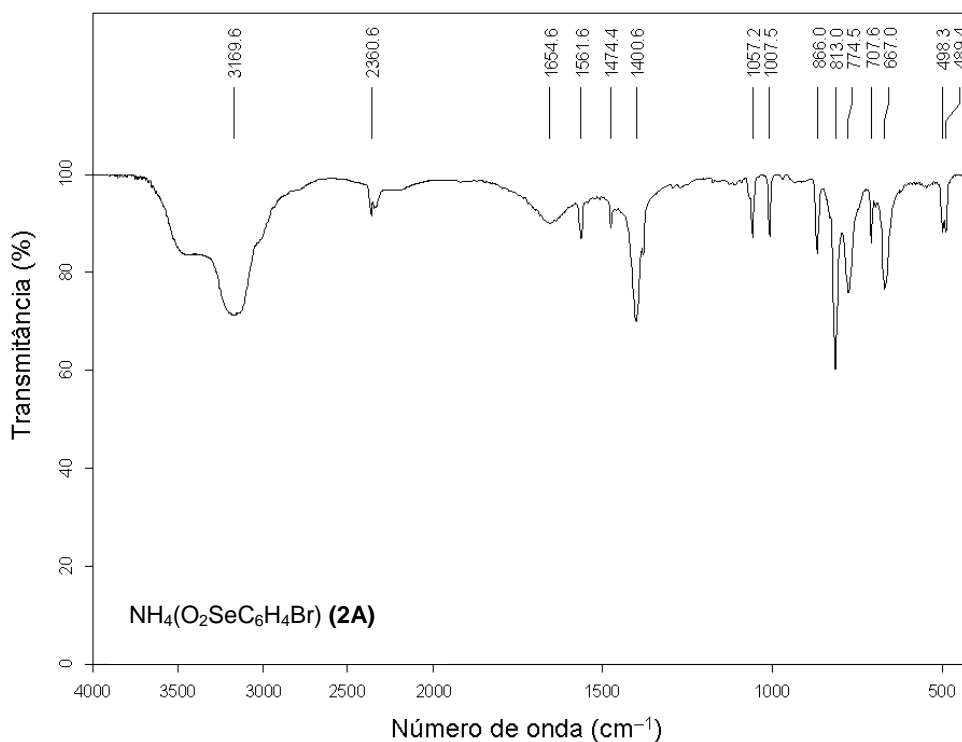
C1. Espectro de infravermelho do ácido fenilselenínico (1).



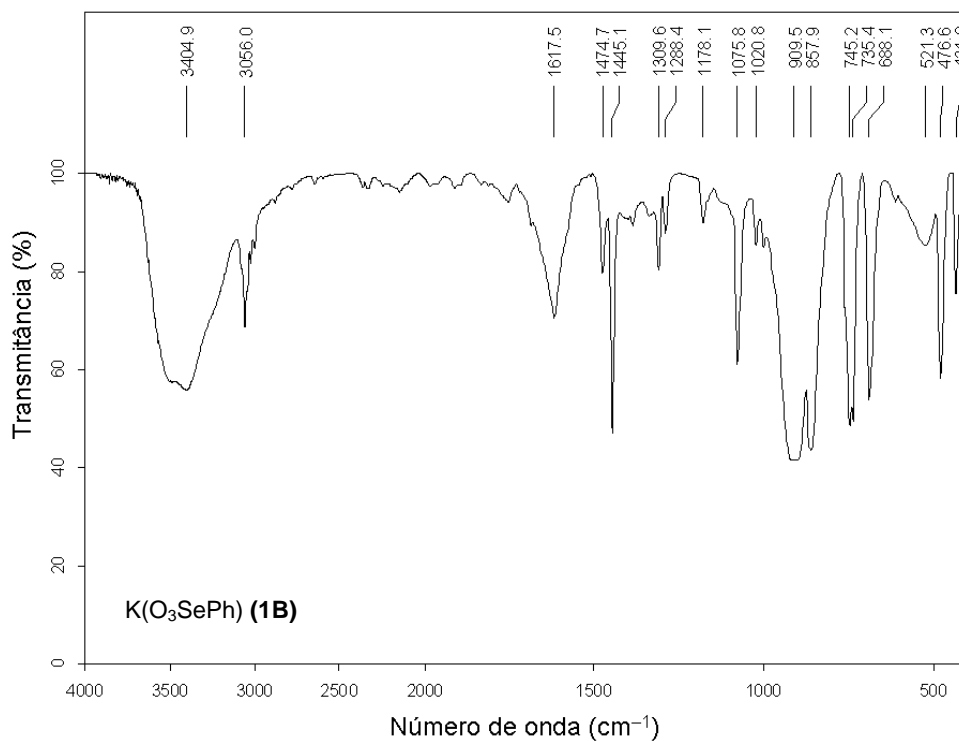
C2. Espectro de infravermelho do fenilseleninato de amônio (1A).



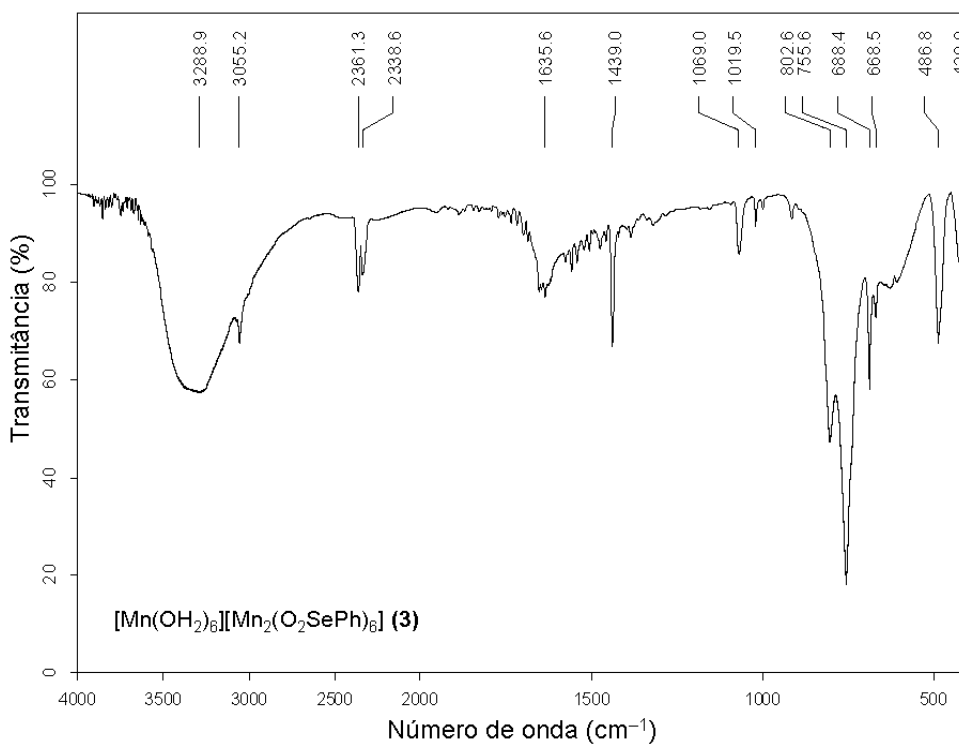
C3. Espectro de infravermelho do ácido 4-bromofenilselenínico (**2**).



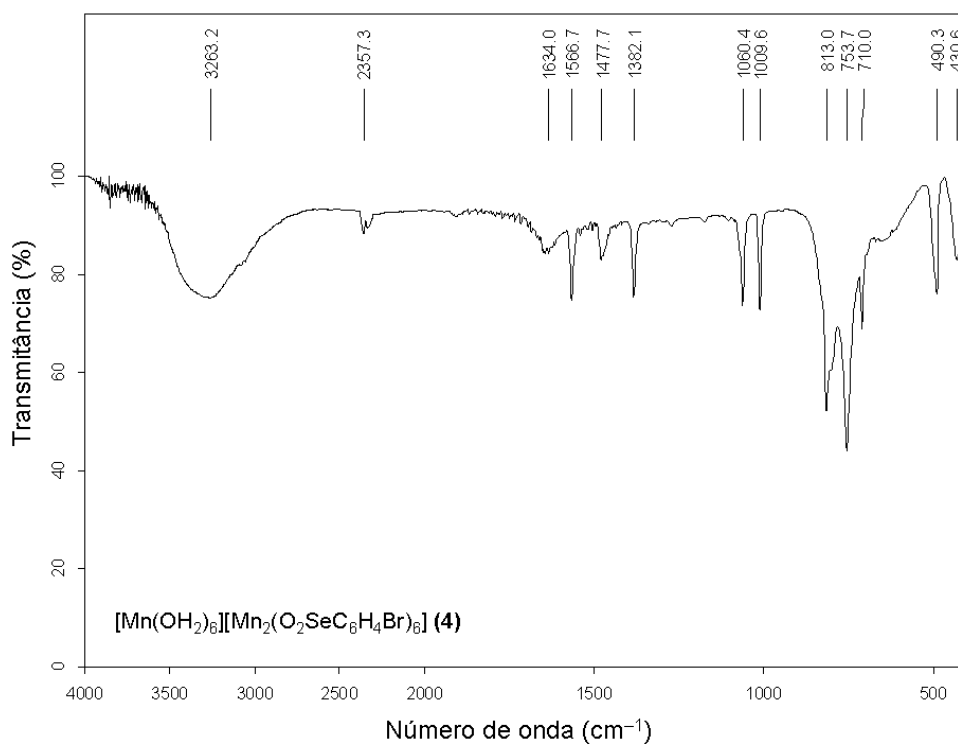
C4. Espectro de infravermelho do 4-bromofenilseleninato de amônio (**2A**).



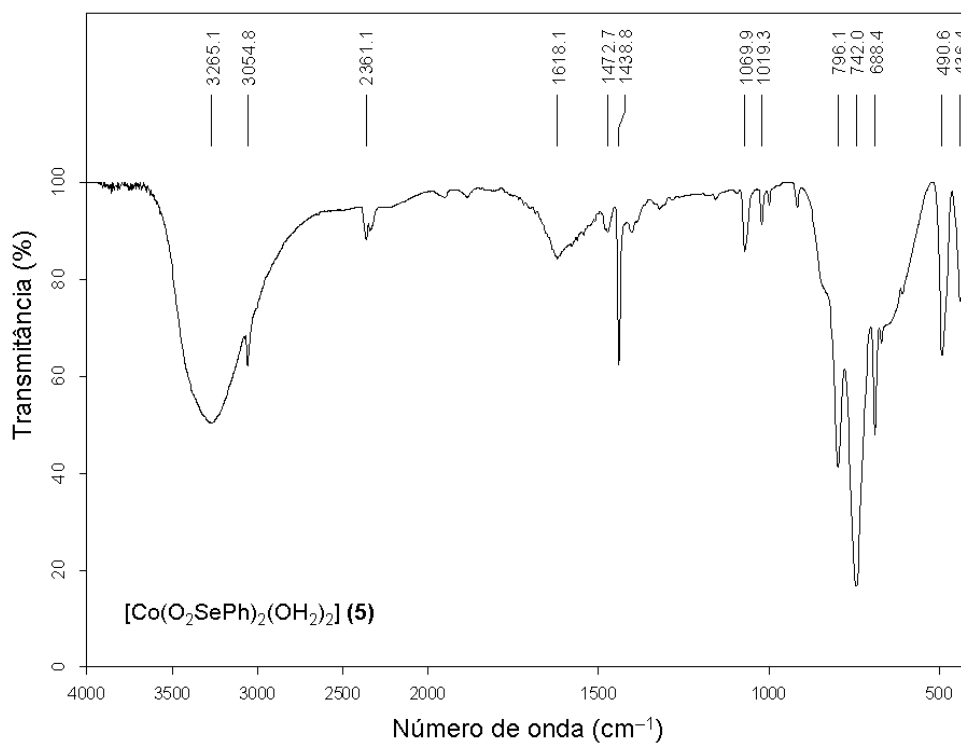
C5. Espectro de infravermelho do fenilselenonato de potássio (1B).



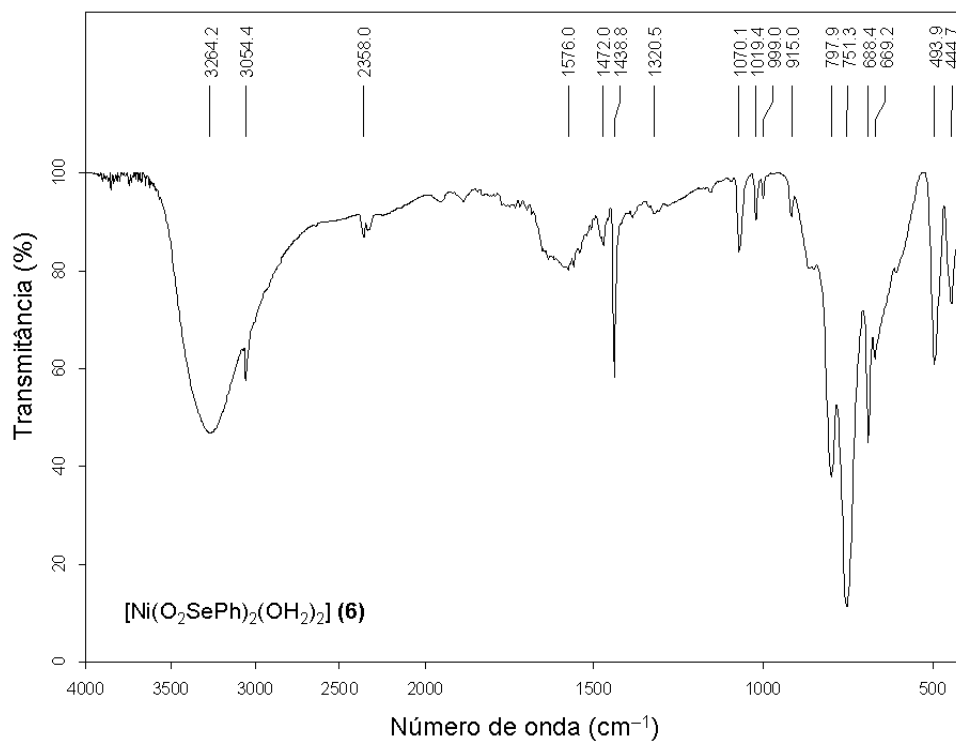
C6. Espectro de infravermelho do composto (3).



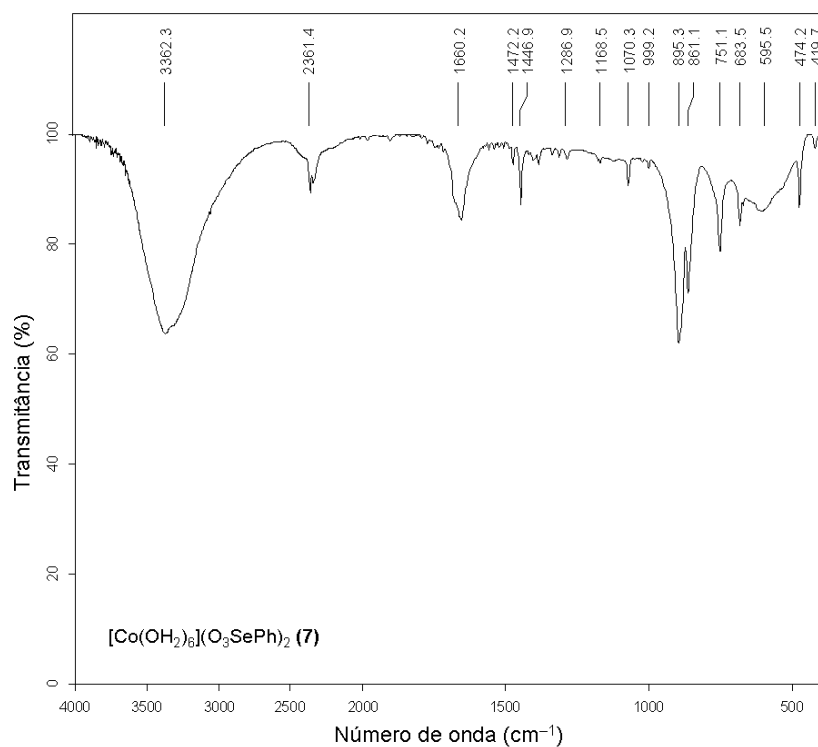
C7. Espectro de infravermelho do composto (4).



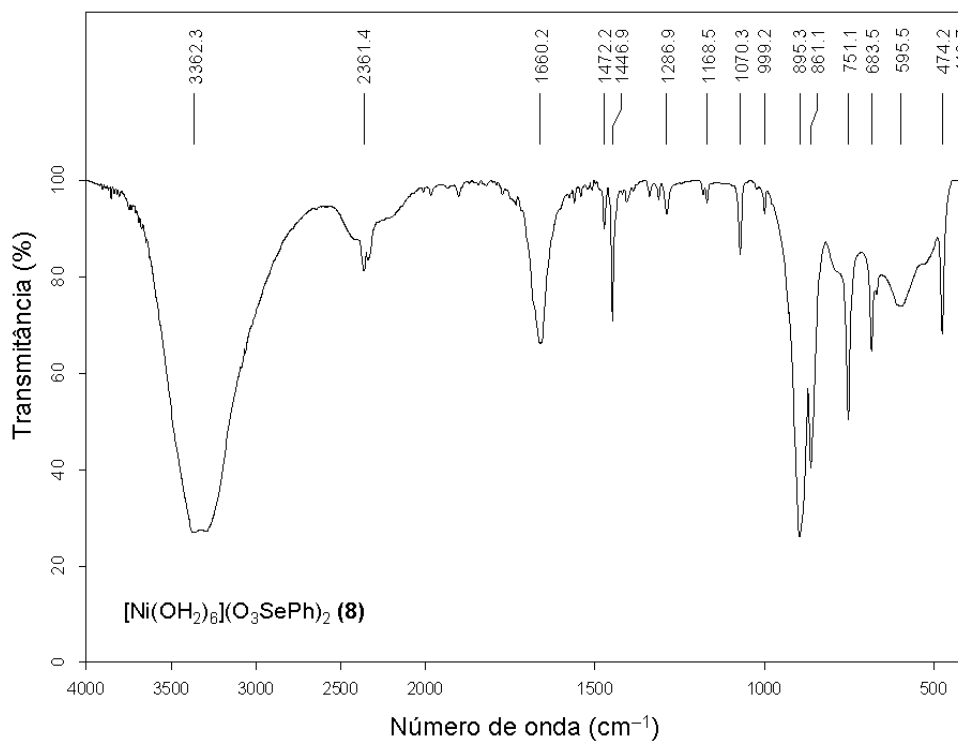
C8. Espectro de infravermelho do composto (5).



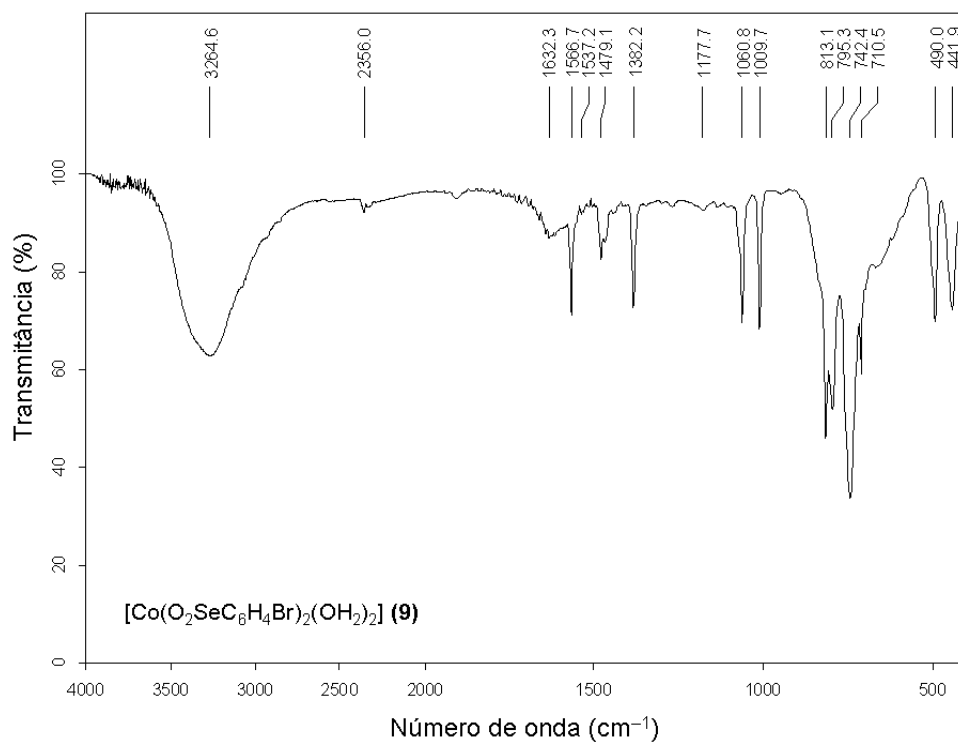
C9. Espectro de infravermelho do composto **(6)**.



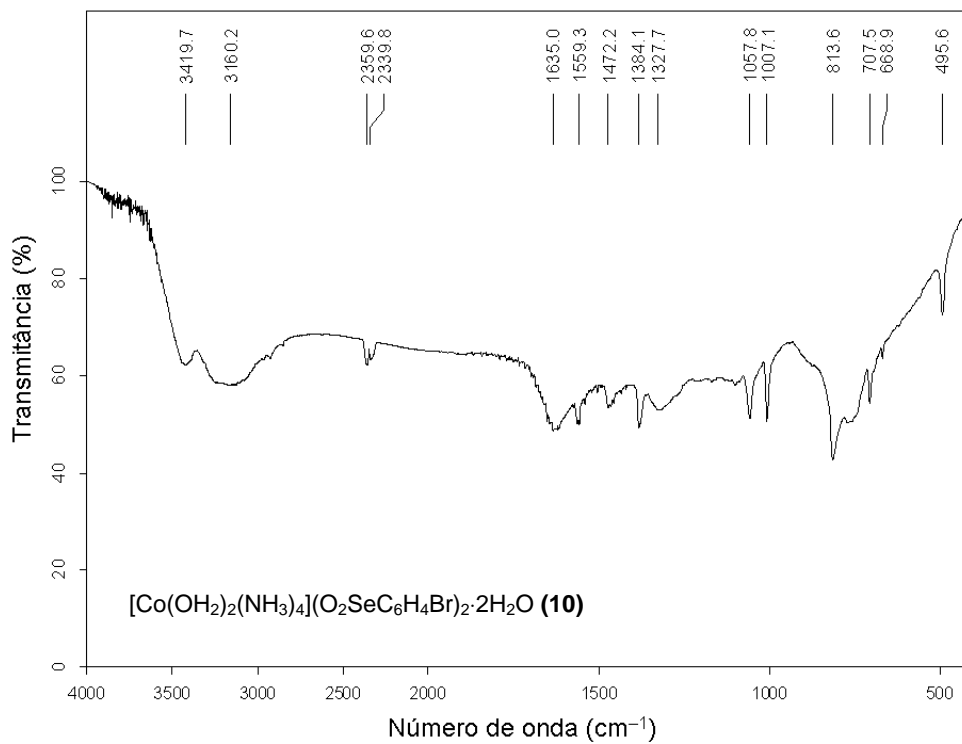
C10. Espectro de infravermelho do composto **(7)**.



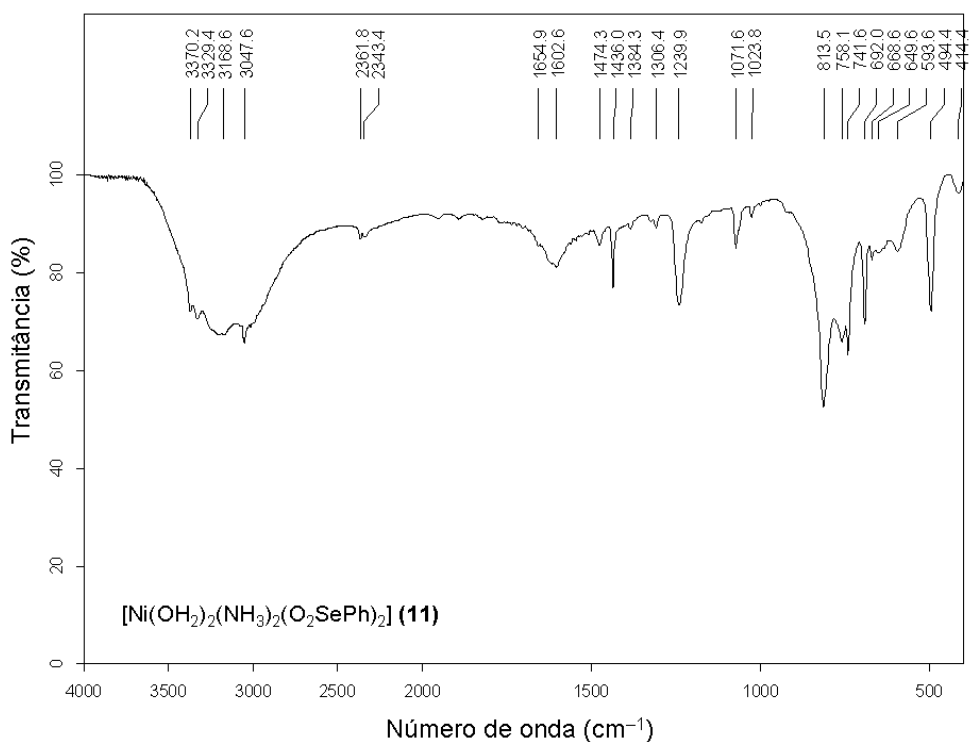
C11. Espectro de infravermelho do composto (8).



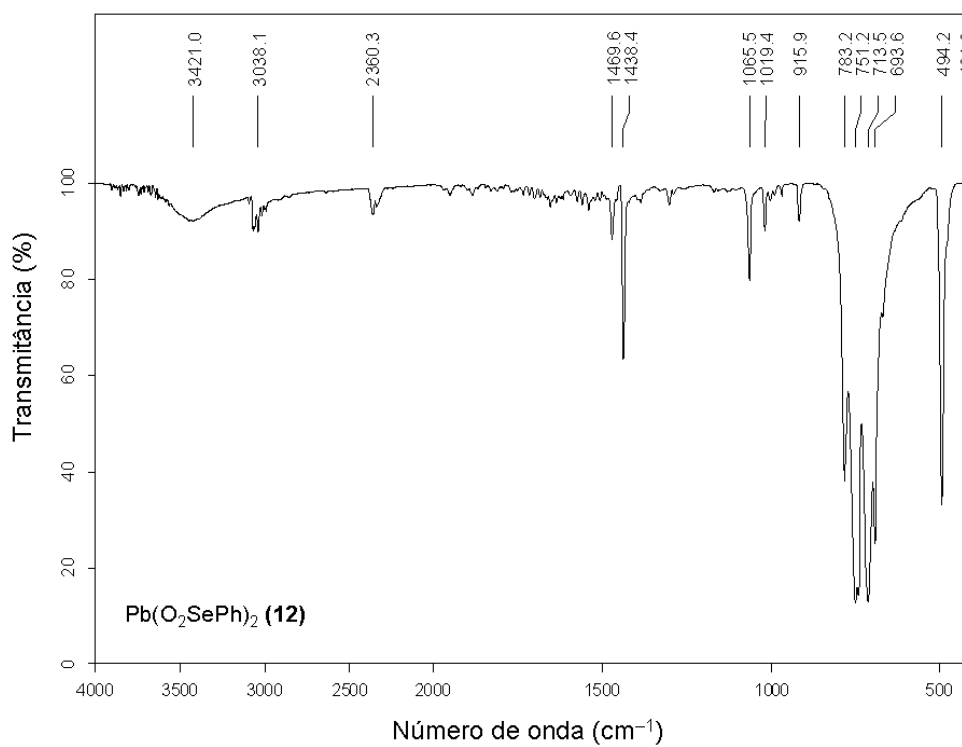
C12. Espectro de infravermelho do composto (9).



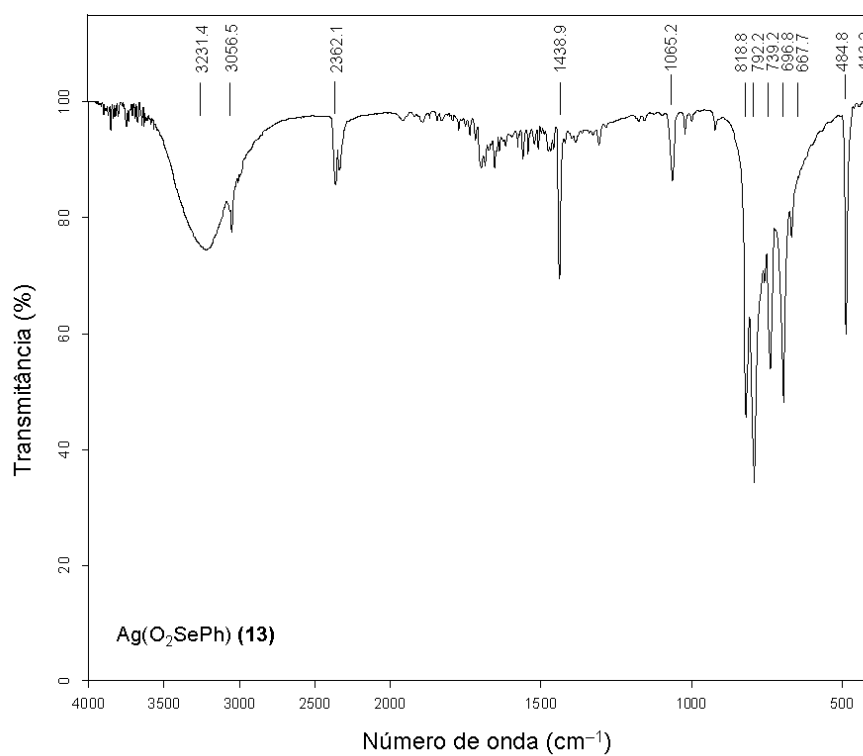
C13. Espectro de infravermelho do composto (10).



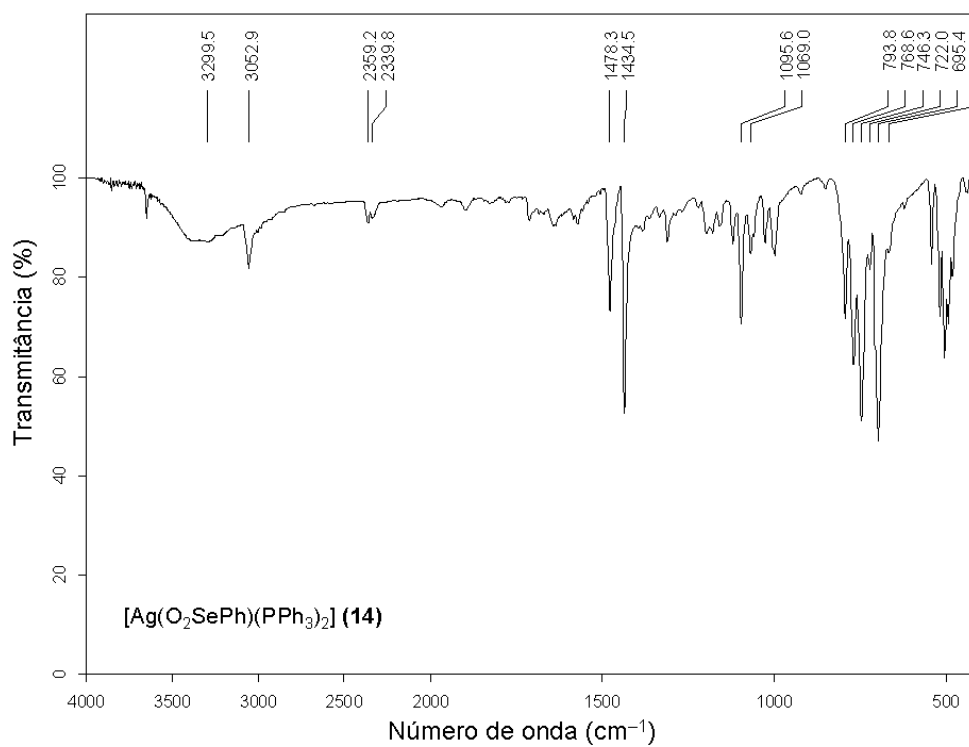
C14. Espectro de infravermelho do composto (11).



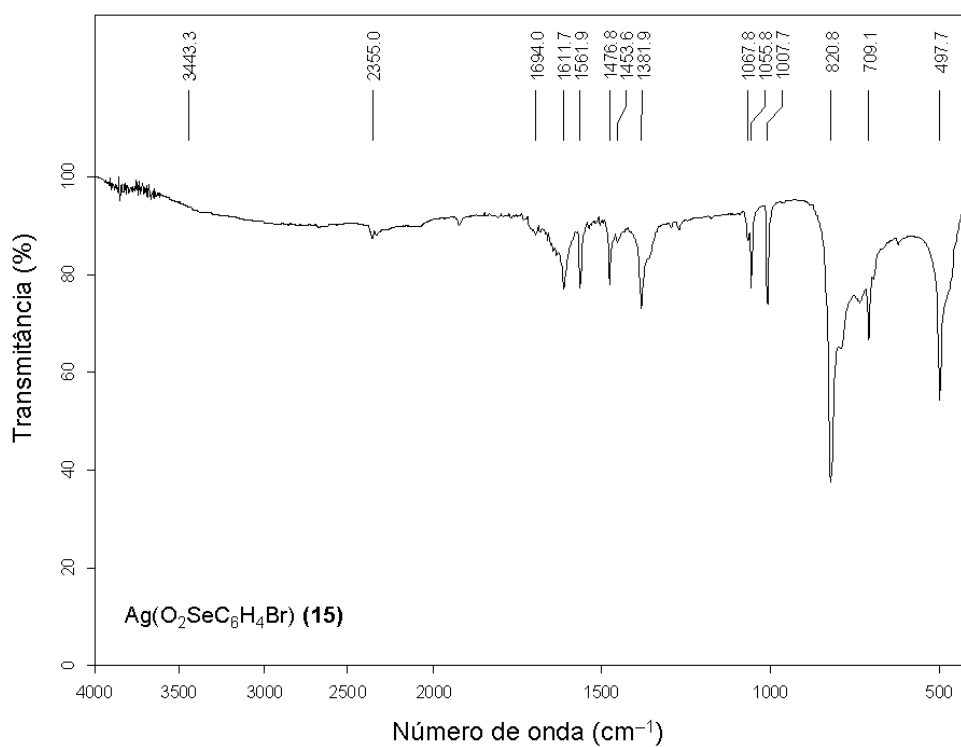
C15. Espectro de infravermelho do composto (12).



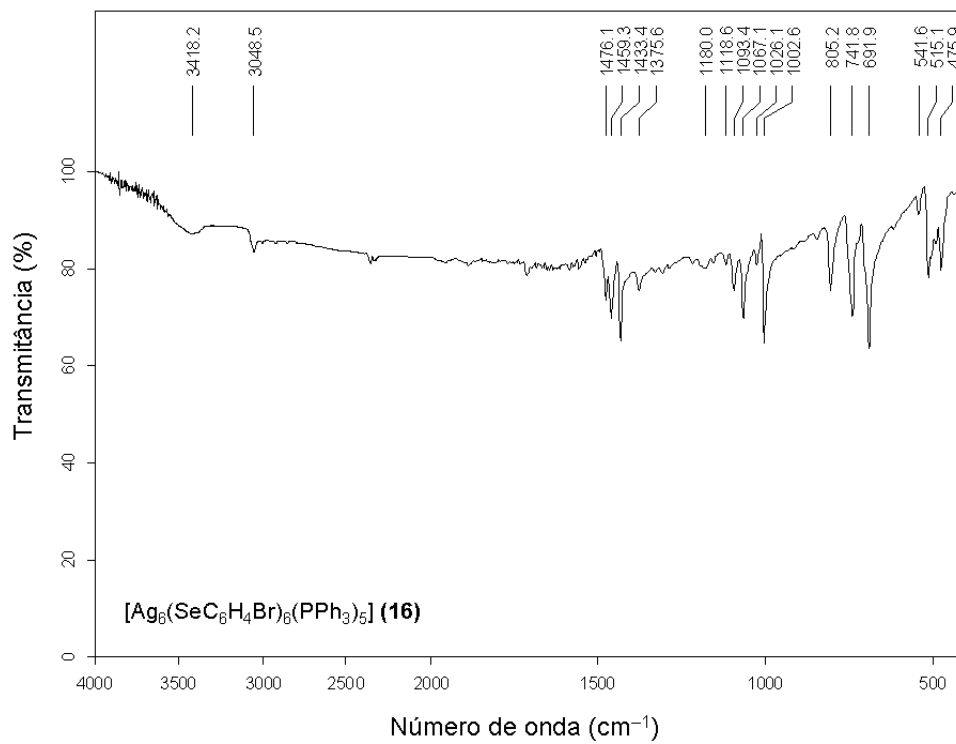
C16. Espectro de infravermelho do composto (13).



C17. Espectro de infravermelho do composto (14).



C18. Espectro de infravermelho do composto (15).



C19. Espectro de infravermelho do composto **(16)**.