

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO DE SELENINATOS DE ZINCO E
CÁDMIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Tiago Bessega

Santa Maria, 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO DE SELENINATOS DE ZINCO E CÁDMIO

por

Tiago Bessega

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

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Santa Maria, RS, Brasil

2009

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

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

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO DE SELENINATOS DE ZINCO E CÁDMIO**

elaborada por

Tiago Bessega

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Robert Alan Burrow – Orientador – UFSM

Prof. Dr. Clovis Peppe – Co-orientador – UFSM

Prof^a. Dr^a. Fatima Squizani – UFSM

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang – Suplente – UFSM

Santa Maria, 2009

Aos meus pais e aos Humildes.

Agradecimentos

- * Agradeço minha mãe Marilene e meu pai Leo pelo incentivo e amor incondicional;
- * Minha família de uma maneira geral, tios, avós, primos, enfim, todos que me apoiaram e me deram forças;
- * Minha grande amiga Luciane Fugali (Lu), por todo apoio e paciência;
- * Todas as pessoas que moraram comigo durante estes anos em Santa Maria, em especial à Clarissa, Lilian, Cris, Jones, Alex, Nicole, Maicon e Luciano pelo companheirismo e paciência;
- * Aos meus colegas de laboratório Aline, Andrea, Carla, Carson, Luciele, Márcia, Maurício, Roberta, Rodrigo, Vânia e Vanessa por terem tornado os dias de trabalho mais agradáveis e em especial à Rubia pelo companheirismo, auxílio e grande amizade nestes anos de convivência;
- * Aos colegas de graduação, os quais sempre me apoiaram com boa amizade e incentivo durante os anos que estive na UFSM.
- * Ao Prof. Dr. Robert Alan Burrow pela orientação, paciência e pelos conhecimentos transmitidos;
- * Ao Prof. Dr. Clovis Pepe pelos valiosos ensinamentos durante estes anos e por aceitar prontamente o convite para fazer parte da co-orientação deste trabalho;
- * Aos meus amigos Cleo, Willian, Gago e suas famílias;
- * Aos alunos e professores do grupo LMI, pelo auxílio, amizade e coleguismo durante os anos em que estive pesquisando com o grupo.
- * Aos alunos do grupo NITriCo, em especial a Vinícios, Mariana, Bernardo, Renato e Aline.
- * Aos funcionários da UFSM, em especial ao Ademir, Maria e Rosângela pelo atendimento dedicado;
- * Aos alunos do Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM) da

UFSM pelo auxílio na operação do difratômetro de raios-X em pó;

* Ao Prof. Dr. Sandro Giacomini do Centro de Ciências Rurais (CCR) pelo auxílio na realização da análise elementar para os compostos sintetizados;

* Ao CNPq, pela bolsa de auxílio.

RESUMO

Título: Síntese e Caracterização de Novos Polímeros de Coordenação de Seleninatos de Zinco e Cádmi

Autor: Tiago Bessega

Orientador: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados seis novos compostos poliméricos de coordenação de metais do grupo 12, Zn e Cd, com o ligante fenilseleninato. As reações do ácido fenilselenínico com os acetatos de zinco e cádmio originaram pós brancos microcristalinos dos compostos *catena*-poli-[aquazinco(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **1** e *catena*-poli-[aquacádmi(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **2**, respectivamente. A dissolução de **1** e **2** em amônia aquosa e a lenta evaporação do solvente deram origem aos compostos *catena*-poli-[aquazinco(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **1** e *catena*-poli-[amincádmi(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **3**, na forma cristalina. A dissolução do composto **2** em amônia aquosa e posterior adição de piridina e 4,4'-bipiridina às soluções, seguido da evaporação lenta das mesmas, deram origem aos compostos *catena*-poli-[*bis*-(piridin- κN) cádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **4** e *catena*-poli-[[cádmi(II) [*bis*-(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **5**, na forma cristalina. Para a obtenção do composto *catena*-poli-[aqua-dicádmi(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2 O, O'$)] **6**, uma solução de ácido fenilselenínico em água foi adicionada à uma solução de acetato de cádmio, também em água. A solução resultante foi agitada mecanicamente e colocada sob condições hidrotermais durante uma semana, originando cristais do composto **6**. Os seis compostos foram analisados por espectroscopia vibracional de infravermelho. Análise termogravimétrica e análise elementar foram realizadas para os compostos **1** a **5**. Os compostos **1** a **4** foram analisados através de difração de raios-X de pó. Exceto para o composto **2**, que apresentou-se em forma de um pó microcristalino, análises de raios-X de monocristal foram realizadas para os compostos **1**, **3**, **4**, **5** e **6**.

O composto **1** apresenta-se na forma de um polímero unidimensional, formado por pontes duplas do ligante fenilseleninato conectando os centros metálicos de zinco na direção [100]. A molécula de água coordenada ao zinco é responsável por

conectar as cadeias poliméricas, gerando uma rede bidimensional através de ligações de hidrogênio. O composto **3** é um polímero de coordenação bidimensional formado através de pontes do ligante fenilseleninato, o qual adota dois diferentes modos de coordenação. O polímero **3** se estende na direção [010] através de pontes duplas do ligante fenilseleninato, e na direção [001] através de uma ponte formada por um átomo de oxigênio do ligante fenilseleninato, que conecta dois centros metálicos. O polímero de coordenação **4** é unidimensional, e se estende na direção [100] através de pontes duplas do ligante fenilseleninato conectando os átomos de cádmio. Os átomos de cádmio apresentam geometria octaédrica, com duas moléculas de piridina conectadas em posição *trans*. O composto **5** é um polímero bidimensional no qual os átomos de cádmio são unidos por pontes duplas do ligante fenilseleninato na direção [001] e por pontes de 4,4'-bipiridina na direção [010]. No interior da estrutura cristalina do composto **5** formaram-se vãos que correspondem a 17,3% do volume total da estrutura. O composto **6** é um polímero bidimensional, que se estende na direção [010] através de pontes duplas do ligante fenilseleninato, e na direção [101] através de pontes do ligante oxalato. Os compostos **1**, **3**, **5** e **6**, têm suas redes bidimensionais dispostas em camadas sobrepostas no interior da estrutura cristalina.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA-UFSM

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Título: Síntese e Caracterização de Novos Polímeros de Coordenação de Seleninatos de Zinco e Cádmio

Autor: Tiago Bessega

Dissertação de Mestrado em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

Santa Maria, fevereiro de 2009

ABSTRACT

Title: Synthesis and crystal structures of new coordination polymers of zinc and cadmium seleninates

Author: Tiago Bessega

Academic Advisor: Prof. Dr. Robert Alan Burrow

In this work, were synthesized and characterized six new coordination polymers with metals Zn and Cd, and the phenylseleninate ligand. The reaction of phenylseleninic acid with zinc and cadmium acetate led to microcrystalline white powder of compounds *catena*-poli-[aquazinc(II)-*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')] **1** and *catena*-poli-[aquacadmium(II)-*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')] **2**, respectively. The dissolution of **1** and **2** in aqueous ammonia and the slow evaporation of the solvent led to the compound *catena*-poli-[aquazinc(II)-*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')] **1** and *catena*-poli-[amincadmium(II)-*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')] **3**, in crystalline form. The dissolution of the compound **2** in aqueous ammonia and subsequent addition of pyridine and 4,4'-bipyridine in the solutions, followed by slow evaporation of them, gave rise to the compound *catena*-poli-[*bis*-(pyridin- κ N) cadmium(II)-*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')] **4** and *catena*-poli-[[cadmium(II) [*bis*-(μ -4,4'-bipyridine- κ^2 N, N')]-*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')] **5**, in crystalline form. To obtain the compound *catena*-poli-[aqua-dicadmium(II) -*bis*-(μ -phenylseleninate- κ^2 O, O')-(μ -oxalate- κ^2 O, O')] **6**, a solution of phenylseleninic acid in water was added to a solution of cadmium acetate, also in water. The resulting solution was stirred mechanically and placed under hydrothermal conditions for a week, forming crystals of the compound **6**. The six compounds were analyzed by infrared spectroscopy. Thermogravimetric analysis and elemental analysis were conducted for the compound **1** to **5**. The compounds **1** to **4** were examined through X-ray powder diffraction. Except for the compound **2**, which is presented in the form of a microcrystalline powder, single crystal X-ray analysis was performed.

The compound **1** is an unidimensional polymer, formed by the phenylseleninate double bridge connecting the zinc centers in [100] direction. A water molecule coordinated to zinc is responsible for connecting the polymer chains, creating a two-dimensional network through hydrogen bonding. The compound **3** is a two-

dimensional coordination polymer formed by the phenylseleninate bridges, which adopts two different coordination modes. The polymer **3** extends in [010] direction through the phenylseleninate double bridges, and in the [001] direction by an oxygen bridge of phenylseleninate ligand, which will connect with two metal centers. The coordination polymer of **4** is unidimensional and extends in [100] direction through the double bridges of phenylseleninate, connecting the cadmium atoms. The cadmium atoms have an octahedral geometry, with two pyridine molecules connected in *trans* position. The compound **5** is a two-dimensional polymer with cadmium centers united by phenylseleninate double bridges towards [001] direction and by 4,4'-bipyridina bridges towards [010]. The crystal structure of the compound **5** is formed with voids that correspond to 17,3% of the structure volume. The compound **6** is a two-dimensional polymer, which extends in the [010] direction through the phenylseleninate double bridges, and the [101] direction through the oxalate bridges. The compounds **1**, **3**, **5** and **6**, have their two-dimensional networks overlapping in the crystalline structure.

FEDERAL UNIVERSITY OF SANTA MARIA

GRADUATE CHEMISTRY PROGRAM

Title: Synthesis, crystal structures of new coordination polymers of zinc and cadmium seleninates

Author: Tiago Bessega

Master Dissertation in Chemistry

Area: Inorganic Chemistry

Santa Maria, February, 2009

Sumário

RESUMO.....	1
ABSTRACT	9
Lista de Figuras.....	14
Lista de Tabelas	17
Lista de Esquemas.....	18
Lista de Histogramas.....	19
Lista de Siglas e Abreviaturas	20
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	21
1.1 Objetivos.....	24
1.2 Polímeros de coordenação e química supramolecular	25
1.3 Interações intermoleculares.....	27
1.4 A química dos ácidos selenínicos.....	28
1.5 Polímeros de coordenação de ligantes seleninatos.....	30
1.6 Métodos térmicos de análise	34
1.6.1 Métodos termogravimétricos	34
1.7 Topologia de redes cristalinas	35
CAPÍTULO 2: ESTUDO DAS LIGAÇÕES DOS CENTROS METÁLICOS.....	38
2.1 Classificação das ligações químicas.....	39
2.2 Estudo das ligações Zn–O, Cd–O e Cd–N	42
2.2.1 Estudo das distâncias das ligações Zn–O.....	42
2.2.2 Estudo das distâncias das ligações Cd–O e Cd–N.....	44
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL.....	48
3.1 Materiais e Métodos.....	49
3.1.1 Espectroscopia de infravermelho	49
3.1.2 Análise termogravimétrica.....	49
3.1.3 Análise elementar.....	49

3.1.4 Difração de raios-X em pó.....	49
3.1.5 Solventes e reagentes.....	50
3.1.6 Teste de condutividade elétrica.....	50
3.1.7 Difração de raios-X em monocristal	50
3.2 Procedimentos experimentais.....	55
3.2.1 Síntese de difenildisseleneto.....	55
3.2.2 Síntese do ácido fenilselenínico.....	56
3.2.3 Síntese do composto <i>catena</i> -poli-[aquazinco(II)- <i>bis</i> (μ -fenilseleninato $\kappa^2 O, O'$)] 1	56
3.2.4 Síntese do composto <i>catena</i> -poli-[aquacádmio(II)- <i>bis</i> (μ -fenilseleninato $\kappa^2 O, O'$)] 2	57
3.2.5 Síntese do composto <i>catena</i> -poli-[amincádmio(II)- <i>bis</i> (μ -fenilseleninato $\kappa^2 O, O'$)] 3	57
3.2.6 Síntese do composto <i>catena</i> -poli-[<i>trans</i> -dipiridincádmio(II)- <i>bis</i> (μ -fenilseleninato $\kappa^2 O, O'$)] 4	57
3.2.7 Síntese do composto <i>catena</i> -poli-[[cádmio(II)][<i>bis</i> (μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]- <i>bis</i> (μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] 5	58
3.2.8 Síntese do composto <i>catena</i> -poli-[aqua-dicádmio(II)- <i>bis</i> (μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2 O, O'$)] 6	58
CAPÍTULO 4: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
4.1 Discussão da síntese e caracterização.....	60
4.1.1 Síntese do difenildisseleneto.....	60
4.1.2 Síntese do pré-ligante ácido fenilselenínico.....	61
4.1.3 Síntese dos compostos metal-seleninatos	62
4.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 1, 3, 4, 5 e 6	65
4.2.1 Discussão da estrutura cristalina do composto 1	65
4.2.2 Discussão da estrutura cristalina do composto 3	71
4.2.3 Discussão da estrutura cristalina do composto 4	77

4.2.4 Discussão da estrutura cristalina do composto 5	81
4.2.5 Discussão da estrutura cristalina do composto 6	88
4.3 Aspectos gerais das estruturas.....	93
4.4 Espectroscopia de infravermelho.....	97
4.5 Análise termogravimétrica	98
4.6 Análise de raios-X em pó.....	105
4.5.1 Análise de raios-X em pó para o composto 1	105
4.5.2 Análise de raios-X em pó para o composto 2	106
4.5.3 Análise de raios-X em pó para o composto 3	107
4.5.4 Análise de raios-X em pó para o composto 4	108
CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
LISTA DE ANEXOS.....	116

Lista de Figuras

Figura 1: (a) representação genérica de uma ligação de hidrogênio; (b) representação de uma ligação de hidrogênio do tipo doador bifurcada; (c) representação de uma ligação de hidrogênio do tipo acceptor bifurcada.	28
Figura 2: Estrutura do ácido fenilselenínico.....	29
Figura 3: Termograma para a decomposição de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma atmosfera inerte.	35
Figura 4: Duas formas geométricas diferentes de uma rede 6^3	36
Figura 5: (a) Representação de uma rede com topologia 4^4 . (b) Representação de uma interpenetração de duas redes paralelas com topologia 4^4	36
Figura 6: (a) Representação de uma rede com topologia $3^2.4.3.4$; (b) Representação de uma rede com topologia $3.4.6.4$	37
Figura 7: Grau de covalência e comprimentos de ligação C-O em metal-carboxilatos.	40
Figura 8: Geometria pesquisada no C.S.D para o átomo de zinco pentacoordenado.	42
Figura 9: Geometrias pesquisadas no C.S.D. para os átomos de cádmio hexacoordenados.....	44
Figura 10: Gráfico de condutividade versus concentração para o composto 2	63
Figura 11: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto <i>catena</i> -poli-[aquazinco(II)- <i>bis</i> -(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)] 1	65
Figura 12: (a) Projeção da cela unitária do composto 1 na direção cristalográfica [010]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $I2/a$	66
Figura 13: Geometria de coordenação do átomo de zinco no composto 1	66
Figura 14: Cadeia polimérica unidimensional do composto 1	68
Figura 15: Ligações de hidrogênio do composto 1 , dando ênfase à formação de anéis de oito e dez membros.	69
Figura 16: Topologia 3^6 do composto 1	70
Figura 17: Estrutura lamelar do composto 1	70
Figura 18: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto <i>catena</i> -poli-[amincádmio(II)- <i>bis</i> -(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)] 3	71

Figura 19: (a) Projeção da cela unitária do composto 3 na direção [-100]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $P2_1/c$	72
Figura 20: Geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto 3	73
Figura 21: Principais ligações químicas no composto 3	75
Figura 22: Topologia 3^6 do composto 3	76
Figura 23: Estrutura lamelar do composto 3	76
Figura 24: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto <i>catena</i> -poli-[<i>bis</i> -(piridina- κN)cádmio(II)- <i>bis</i> -(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] 4	77
Figura 25: (a) projeção do conteúdo da cela unitária do composto 4 na direção cristalográfica [100]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $P1$	78
Figura 26: Geometria de coordenação do átomo de cádmio do composto 4	79
Figura 27: Representação da cadeia polimérica unidimensional do composto 4	80
Figura 28: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto <i>catena</i> -poli-[[cádmio(II)][<i>bis</i> -(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]- <i>bis</i> -(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] dihidratado 5	81
Figura 29: Representação da cela unitária do composto 5 na direção cristalográfica [010]; (b) Operações de simetria para o grupo espacial $C2/c$	82
Figura 30: Geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto 5	82
Figura 31: Principais ligações químicas do composto 5	84
Figura 32: Representação da rede polimérica bidimensional do composto 5	85
Figura 33: Redes bidimensionais sobrepostas com topologia 4^4 no composto 5	86
Figura 34: Anéis no interior da estrutura polimérica do composto 5	86
Figura 35: Estrutura lamelar do composto 5	87
Figura 36: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto <i>catena</i> -poli-[aqua dicádmio(II)- <i>bis</i> -(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2 O, O'$)] 6	88
Figura 37: (a) Projeção da cela unitária do composto 6 na direção cristalográfica [010]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $P2_1/n$	89
Figura 38: Geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto 6	89
Figura 39: Representação da cadeia polimérica bidimensional do composto 6 no plano cristalográfico (10-1).	91
Figura 40: Topologia $3^3.4^2$ do composto 6	92
Figura 41: Ligações de hidrogênio do composto 6	92
Figura 42: Modos de coordenação do ligante nos compostos 1 (a); 3 (b); 4 (c); 5 (d) e 6 (e).	94

Figura 43: Grau de covalência de Sanderson versus comprimento de ligação M-O.	95
Figura 44: Relação do comprimento de ligação Cd–O com o comprimento de ligação Se–O.	96
Figura 45: Gráfico de análise de espectroscopia de massa para o produto de decomposição do composto 2 .	98
Figura 46: Análise de raios-X em pó para do produto de decomposição térmica do composto 2 .	99
Figura 47: Análise termogravimétrica para o composto 1 .	100
Figura 48: Análise termogravimétrica para o composto 2 .	101
Figura 49: Análise termogravimétrica para o composto 3 .	102
Figura 50: Análise termogravimétrica para o composto 4 .	103
Figura 51: Análise termogravimétrica para o composto 5 .	104
Figura 52: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 1 .	106
Figura 53: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 2 .	107
Figura 54: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 3 .	108
Figura 55: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 4 .	109

Lista de Tabelas

Tabela 1: (a) Representação da estrutura cristalina dos compostos. (b) Representação do modo de coordenação do ligante fenilseleninato. (c) Representação da sobreposição das redes bidimensionais.....	31
Tabela 2: Principais dados referentes aos compostos relatados por Machado e Vicenti.	33
Tabela 3: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Zn–O e dados estatísticos dos histogramas.	43
Tabela 4: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Cd–O e Cd–N e dados estatísticos dos histogramas.....	45
Tabela 5: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 1 , 3 e 4	53
Tabela 6: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 5 e 6	54
Tabela 7: Dados de condutividade versus concentração do composto 2	63
Tabela 8: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 1	67
Tabela 9: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto 1	69
Tabela 10: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 3	73
Tabela 11: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto 3	74
Tabela 12: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 4	79
Tabela 13: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 5	83
Tabela 14: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 6	90
Tabela 15: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto 6	92
Tabela 16: Principais comprimentos de ligação dos ligantes e dos centros metálicos nos compostos 1 , 3-6	96
Tabela 17: Principais bandas no espectro de infravermelho para os compostos 1 a 5 e ácido fenilselenínico (cm^{-1}).	97
Tabela 18: Dados de análise termogravimétrica do composto 1	100
Tabela 19: Dados de análise termogravimétrica do composto 2	101
Tabela 20: Dados de análise termogravimétrica do composto 3	101
Tabela 21: Dados de análise termogravimétrica do composto 4	102
Tabela 22: Dados de análise termogravimétrica do composto 5	103

Lista de Esquemas

Esquema 1: Esquema mostrando o papel da química supramolecular na síntese de dispositivos moleculares e supramoleculares, onde as letras A, B, C e D são espécies do tipo M=octaédrico.....	26
Esquema 2: Equações representando os processos envolvidos na síntese de ácidos selenínicos.	29
Esquema 3: Ligações iônicas (a) intermediárias entre covalente e iônica (b) e covalentes (c) para o ligante carboxilato.	39
Esquema 4: (a) Desprotonação do ácido selenínico, gerando (b) o ânion seleninato com carga deslocalizada ou (c) com carga localizada.	41
Esquema 5: Síntese do difenildisseleneto: (a) brometo de fenilmagnésio, (b) brometo de fenilselenetomagnésio, (c) fenilselenol e (d) difenildisseleneto.	60
Esquema 6: Síntese do ácido fenilselenínico.	61
Esquema 7: Rota sintética geral para a obtenção dos compostos metal-seleninatos.	62
Esquema 8: Rota sintética para os compostos 3 , 4 e 5	63
Esquema 9: Processo de decomposição térmica do composto 1	100
Esquema 10: Processo de decomposição térmica dos compostos 2 a 5	100

Lista de Histogramas

Histograma 1: Comprimento das ligações Zn-O equatoriais para compostos com geometria bipiramidal trigonal.	43
Histograma 2: Comprimento das ligações Zn-O axiais em compostos com geometria bipiramidal trigonal.	44
Histograma 3: Média das distâncias de ligação Cd–O(I), buscadas no C. S. D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.	46
Histograma 4: Média das distâncias de ligação Cd–O(II), buscadas no C.S.D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.	46
Histograma 5: Média das distâncias de ligação Cd–O(III), buscadas no C.S.D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.	46
Histograma 6: Média das distâncias de ligação Cd–N(I), buscadas no C.S.D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.	47
Histograma 7: Média das distâncias de ligação Cd–N(II), buscadas no C.S.D em compostos com geometria de coordenação octaédrica.	47

Lista de Siglas e Abreviaturas

Ph: grupamento fenila

C. S. D.: Cambridge Structural Database

v: estiramento axial

δ : deformação angular

MeOH: metanol

EtOH: etanol

4,4'-bipy: 4,4'-bipiridina

py: piridina

DMSO: dimetilsulfóxido

THF: tetrahidrofurano

DMF: dimetilformamida

TGA: análise termogravimétrica

DTA: análise térmica diferencial

I.V.: infravermelho

τ : parâmetro tau de geometria molecular

1: *catena*-poli-[aquazinc(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)]

2: *catena*-poli-[aquacádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)]

3: *catena*-poli-[amincádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)]

4: *catena*-poli-[*bis*-(piridin- κN) cádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)]

5: *catena*-poli-[[cádmio(II) [*bis*-(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)]

6: *catena*-poli-[aquacádmio(II) -*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2 O, O'$)]

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

V: volume da cela unitária

Z: número de fórmulas elementares por cela unitária

ρ_{calc} : densidade calculada

μ : coeficiente de absorção

T_{min} : transmissão mínima

T_{max} : transmissão máxima

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

I : intensidade das reflexões coletadas

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de estruturas moleculares que combinam compostos orgânicos e inorgânicos formando um único arranjo estrutural está em constante crescimento. Isto pode ser observado através do índice h ,^{1,i} que é de 101 para retículos metal-orgânicos (*metal-organic frameworks*). Este crescimento é devido à possibilidade de unir as propriedades físicas e químicas de cada constituinte orgânico e inorgânico. Isso faz com que estas estruturas tenham aplicação na síntese de novos materiais que possam apresentar propriedades úteis no estado sólido, tais como condutividade, supercondutividade, magnetismo, óptica não linear, porosidade, entre outras.^{2,3}

Polímeros de coordenação envolvendo ligantes seleninatos ($RSeO_2^-$) e metais de transição são exemplos de estruturas moleculares híbridas orgânicas/inorgânicas. Estes polímeros de coordenação de seleninatos apresentam grande semelhança com compostos análogos de sulfinatos^{4,5,6} e fosfinatos^{7,8,9} mas ainda são pouco estudados. Os compostos de organoseleninato de metais de transição, no estado sólido, apresentam-se sob a forma de lâminas, onde a parte orgânica, representada por R, localiza-se na parte externa da lâmina e há possibilidade de o átomo de oxigênio ligado ao átomo de selênio coordenar-se mais fortemente aos metais para formar a parte inorgânica. Estes compostos são capazes de formar interações intermoleculares, e os complexos metálicos com este tipo de ligantes levam à formação de sólidos supramoleculares com as lâminas sobrepostas em camadas.

Neste trabalho, polímeros de coordenação de seleninatos são quebrados através da dissolução dos mesmos em solventes apropriados e novos co-ligantes são adicionados às soluções. Após a recristalização dos polímeros, os co-ligantes neutros coordenam-se aos centros metálicos, possibilitando a modificação da estrutura original dos polímeros, alterando a dimensionalidade e as propriedades destes polímeros no estado sólido. Braga e Desiraju¹⁰ usam a expressão “engenharia de cristal” para descrever este processo supramolecular no controle da arquitetura de cristais. Utilizando-se desta metodologia foi possível sintetizar, caracterizar e estudar as estruturas cristalinas de novos polímeros de coordenação híbridos orgânico/inorgânico

ⁱ Em palavras, o **índice h** é o número de artigos com citações maiores ou iguais a esse número. Por exemplo: um pesquisador com $h = 10$ tem 10 artigos que receberam 10 ou mais citações; um departamento com $h = 20$ tem 20 artigos com 20 ou mais citações; e assim por diante. No caso citado acima, existem pelo menos 101 artigos que receberam 101 citações.

de fenilseleninato com os metais zinco e cádmio, os quais serão apresentados no decorrer deste trabalho.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivos gerais a síntese e a caracterização de novos polímeros de coordenação obtidos a partir do ligante fenilseleninato e dos metais zinco e cádmio.

São objetivos específicos deste trabalho os que se seguem:

I - Síntese de novos sólidos supramoleculares multidimensionais contendo ligações de hidrogênio e/ou forças de van der Waals e evidenciar a influência destas interações no empacotamento cristalino destes compostos;

II - Caracterização dos novos polímeros de coordenação sintetizados utilizando espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios-X em pó e em monocristal e análise elementar;

III - Verificação dos modos de coordenação que ocorrem entre os metais zinco e cádmio e o ligante fenilseleninato, através de dados espectroscópicos e de difração de raios-X em monocristal;

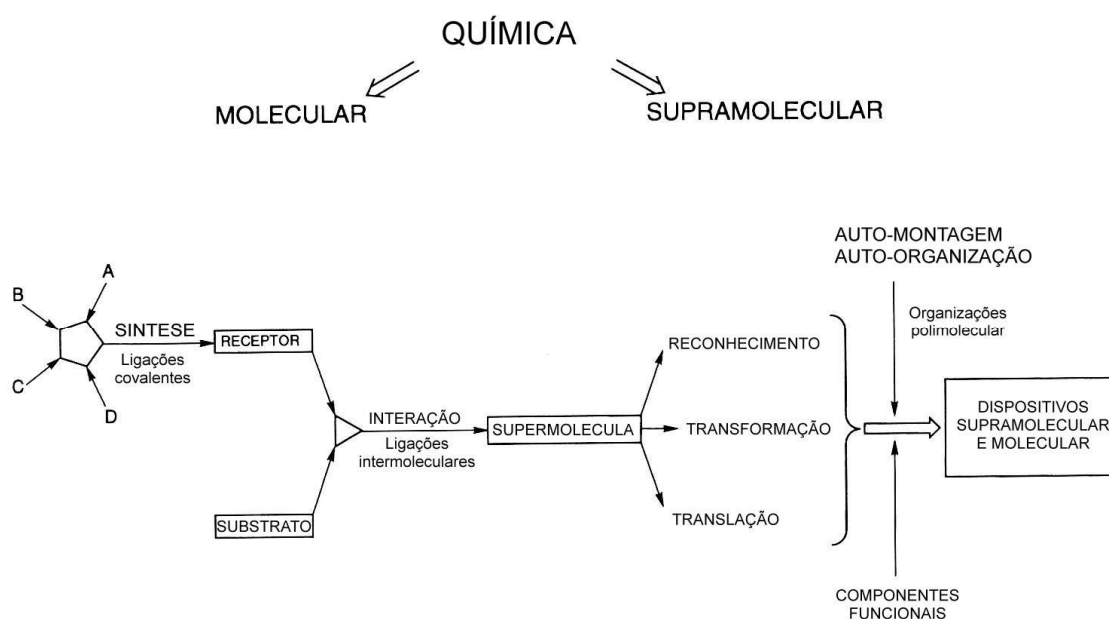
IV - Contribuir para a criação de um banco de dados contendo informações sobre estas novas moléculas, tendo em vista aprimorar a escassa literatura existente com relações aos compostos envolvendo os ligantes seleninatos.

1.2 Polímeros de coordenação e química supramolecular

Em polímeros de coordenação, ligações coordenadas relativamente fortes entre um ligante e um metal são usadas para gerar estruturas estendidas, que podem ser uni, bi ou tridimensionais. O uso de metais de transição conectados por pontes de ligantes bidentados para construir redes multidimensionais têm atraído grande atenção nos últimos anos.¹¹ A mais recente geração de polímeros de coordenação está associada ao uso de ânions que imitam os carboxilatos, os quais auxiliam na estabilidade das estruturas, as quais podem sobreviver à perda e/ou troca de moléculas hospedeiras.¹²

Uma maneira eficiente de sintetizar polímeros de coordenação é através da cristalização de moléculas em solução. A cristalização de moléculas em solução é um processo de automontagem regido por fatores termodinâmicos e cinéticos, no qual um número de moléculas competem umas com as outras de forma a produzirem uma estrutura cristalina. Antes do estágio mais primitivo da cristalização – conhecido como nucleação – todos os grupos moleculares experimentam diferentes rotas de interações intermoleculares possíveis. Entretanto, somente algumas destas interações são termodinamicamente e cineticamente sustentadas. As interações menos estáveis são rapidamente e eficientemente excluídas.¹³

O processo de auto-montagem de polímeros de coordenação em estruturas cristalinas é conhecido como química supramolecular. O termo “química supramolecular” surgiu em 1967, criado por Jean-Marie Lehn, e foi usado para definir qualquer sistema dentro do qual existem ligações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals.¹⁴ Trata-se de uma parte da química utilizada para sintetizar compostos moleculares ou supramoleculares, que propõe que os mesmos formam-se a partir de ligações intermoleculares entre os componentes funcionais com automontagem e auto-organização. O Esquema 1 resume a idéia do uso da química supramolecular na síntese de dispositivos moleculares ou supramoleculares.



Esquema 1: Esquema mostrando o papel da química supramolecular na síntese de dispositivos moleculares e supramoleculares, onde as letras A, B, C e D são espécies do tipo M=octaédrico.

O ponto central na química supramolecular é a associação de variadas espécies, formando sistemas organizados, cujas propriedades superam as expectativas de moléculas simples e individuais, permitindo que ocorra uma mudança em suas propriedades físicas e químicas de uma forma mais seletiva, como por exemplo, reconhecimento molecular. As estruturas supramoleculares com reconhecimento molecular são capazes de se montarem, de se corrigirem e se regenerarem espontaneamente. Podem-se citar como exemplos a formação de micelas, vesículas e membranas, a partir das substâncias anfífilas apropriadas.¹⁵ Na recristalização de polímeros de coordenação, um grande número de interações intermoleculares são possíveis. Entretanto, só algumas são realmente sustentadas e a fragilidade dessas interações faz com que seja difícil prever as estruturas supramoleculares destes polímeros. Este grande número de possíveis interações favorece o processo de cristalização, onde a capacidade de formar estados de transição de curta duração e executar correção por julgamento e erro é essencial.¹³

1.3 Interações intermoleculares

O processo de montagem supramolecular é um somatório de todas as forças de atração e repulsão moleculares. Neste estudo trataremos apenas de dois tipos de interações: de médio alcance - interações de van der Waals - e de longo alcance - ligações de hidrogênio.

O termo interação de van der Waals é utilizado para descrever a interação entre dipolo e/ou dipolo induzido. As interações de van der Waals atuam entre todos os átomos da molécula. Estas forças podem ser repulsivas ou atrativas, dependendo da distância entre os átomos envolvidos. Apesar de estas forças serem individualmente fracas – cerca de $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ comparados com os cerca de $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de ligações covalentes – elas se tornam significantes quando consideradas como um todo dentro da estrutura cristalina. Esta é a essência do pensamento da química supramolecular.¹³

O termo ligação de hidrogênio é utilizado para descrever a interação entre dipolo e dipolo, onde um átomo de hidrogênio de carga parcial positiva é atraído por dois átomos de carga parcial negativa, funcionando como uma ponte entre eles.¹⁶ As ligações de hidrogênio são direcionais e envolvem átomos parcialmente carregados – nitrogênio, oxigênio, cloro, fósforo e enxofre – ligados ao átomo de hidrogênio.¹⁶ Em geral, ligações de hidrogênio são constituídas por um átomo doador do tipo $D-H$ e um átomo aceptor A , sendo referida como $D-H\cdots A$. É reconhecido que esta atração sempre aumenta com o aumento da eletronegatividade de D e A . Se os átomos D e A apresentarem grande eletronegatividade, por exemplo $N-H\cdots O$, esta ligação de hidrogênio é forte, ou “convencional” ($20-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Se os átomos D e A apresentarem eletronegatividades fracas ou moderadas, por exemplo, $C-H\cdots O$, esta ligação de hidrogênio será fraca, ou “não-convencional” ($2-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).¹³ Além da diferença de eletronegatividade, vários critérios foram utilizados para descrever uma interação do tipo ligação de hidrogênio. As ligações podem ser descritas em termos de distâncias (d), ângulos (θ) e raio (r), como mostrado na Figura 1(a).¹⁷ Um tipo de ligação de hidrogênio interessante são as ligações de hidrogênio bifurcadas. As ligações de hidrogênio bifurcadas são divididas em duas classes: doador-bifurcada e

receptor-bifurcada. Permite-se assim, a separação pela distinção da geometria da ligação, como exemplificado na Figura 1(b) e (c).¹⁸

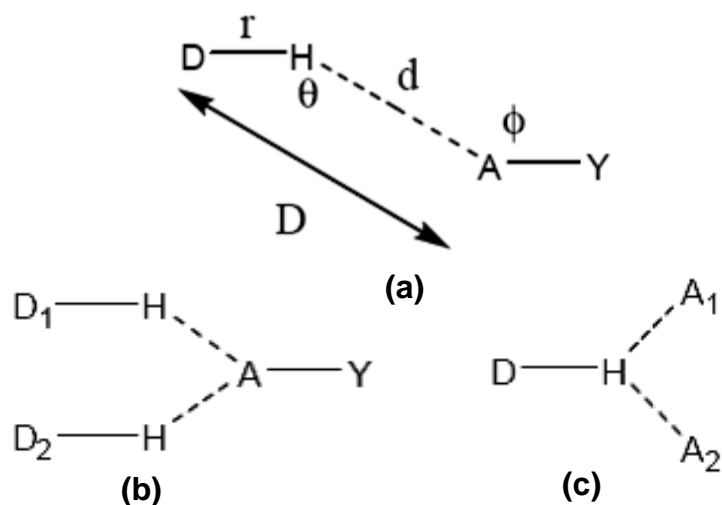
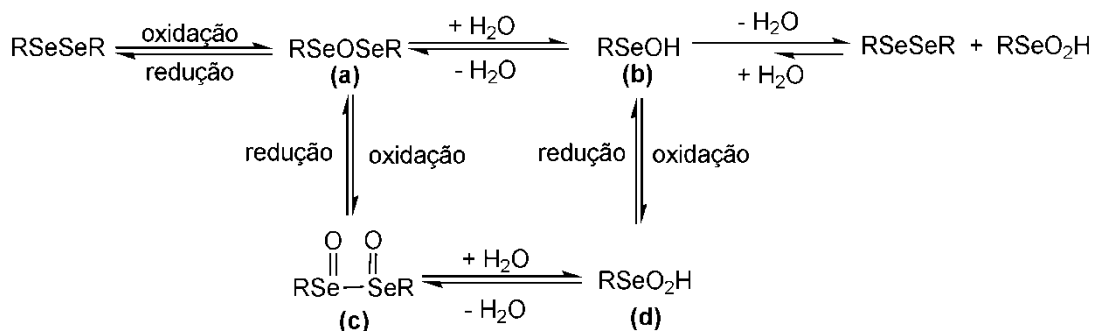


Figura 1: (a) representação genérica de uma ligação de hidrogênio; (b) representação de uma ligação de hidrogênio do tipo doador bifurcada; (c) representação de uma ligação de hidrogênio do tipo receptor bifurcada.

1.4 A química dos ácidos selenínicos

A oxidação parcial de disselenetos com oxidantes adequados tais como o peróxido de hidrogênio, inicialmente leva à formação do ácido selenínico correspondente.¹⁹ De uma maneira mais exata, podemos dizer que a oxidação parcial de disselenetos com oxidantes adequados inicialmente gera o correspondente ácido selenínico **(b)** ou o correspondente anidrido **(a)**. A oxidação adicional leva ao correspondente ácido selenínico **(d)** ou o correspondente anidrido **(c)**, conforme indicado no Esquema 2. Embora os compostos **(c)** e **(d)** são geralmente estáveis e isoláveis, os seus homólogos **(a)** e **(b)** geralmente não são e sofrem desproporcionamento para as misturas iniciais do disseleneto e os ácidos selenínicos ou anidridos correspondentes (Esquema 2).²⁰



Esquema 2: Equações representando os processos envolvidos na síntese de ácidos selenínicos.

Na estrutura cristalina do ácido fenilselenínico²¹ a geometria do átomo de selênio é piramidal trigonal devido à repulsão do par de elétrons isolado neste átomo. Os ângulos de ligação O1–Se–C1 e O2–Se–C1 são de 99,0(9)° e 98,5(9)°, enquanto o ângulo O2–Se–O1 é de 103,5(7)°. Este aumento no ângulo O2–Se–O1 deve-se ao fato de os átomos de oxigênio apresentarem uma maior repulsão entre si quando comparados à repulsão entre os átomos de oxigênio e carbono. Os comprimentos de ligação Se–O no ácido fenilselenínico são 1,707(15) Å (Se–O1) e 1,765(15) Å (Se–O2), como representado na Figura 2. O maior comprimento de ligação está associado ao átomo O2, pois este está ligado ao hidrogênio, que retira densidade eletrônica do átomo de oxigênio através de uma ligação simples. Esta ligação O2–H21 provoca uma perda da degenerescência das ligações Se1–O1 e Se1–O2, fazendo com que a carga negativa que estava em ressonância fique parcialmente localizada no átomo O1, podendo-se sugerir a existência de ligações simples e duplas. Neste caso, a ligação simples é mais longa que a dupla. Isto está de acordo quando se compara o comprimento das ligações do ácido fenilselenínico com um composto que apresente as ligações Se–O definidas como simples e duplas. Um dos poucos exemplos é o composto benzo(c)(1,2)-oxaselenolano Se-óxido,²² no qual a distância Se–O é de 1,794(5) Å, enquanto a distância da ligação Se=O é de 1,630(5) Å.

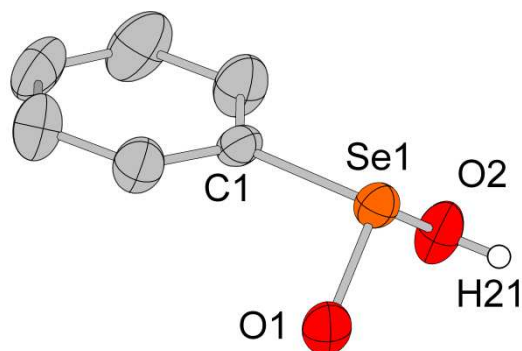


Figura 2: Estrutura do ácido fenilselenínico²¹.

1.5 Polímeros de coordenação de ligantes seleninatos

Os seleninatos são os ânions gerados na desprotonação do ácido selenínico. As estruturas cristalinas, os modos de coordenação do ligante fenilseleninato e as estruturas lamelares dos compostos relatados por Machado e Vicenti estão representados na Tabela 1. Os principais dados referentes a estas estruturas estão dispostos na Tabela 2. A geometria do átomo de selênio nestes ligantes é semelhante à geometria nos respectivos ácidos, ou seja, uma geometria piramidal trigonal. Estes ligantes são ânions que podem se coordenar a centros metálicos para formar polímeros de coordenação.

A literatura ainda apresenta grande carência no estudo de polímeros de coordenação envolvendo ligantes do tipo seleninato. O que se encontra na literatura são apenas estudos espectroscópicos, não sendo apresentadas informações a respeito das estruturas cristalinas destes compostos. Estes estudos espectroscópicos foram realizados por Preti e colaboradores^{23,24,25} e serão abordados no item 4.2 da Discussão dos Resultados.

Apenas em 2006, Machado²⁶ relatou a síntese e estrutura cristalina do composto *catena*-poli-[Ag(O₂SePh)]. A difração de raios-X em monocristal revelou uma estrutura bidimensional lamelar, que se estende paralela ao plano cristalográfico *ab* através de conexões em forma de pontes, por meio do ligante fenilseleninato interligando os centros metálicos de prata. No ano seguinte, Vicenti²⁷ relatou a síntese e estrutura cristalina de cinco novos polímeros de coordenação de seleninatos, *catena*-poli-[Na(O₂SePh)(OH₂)₂], poli-[Mg(O₂SePh)₂(OH₂)₄], *catena*-poli-[Ca(O₂SePh)₂(HO₂SePh)₂], *catena*-poli-[Sr₂(CH₃CO₂)(HO₂SePh)(O₃SePh)(O₂SePh)(H₂O)] e *catena*-poli-[Ba(O₂SePh)₂].

Tabela 1: (a) Representação da estrutura cristalina dos compostos. (b) Representação do modo de coordenação do ligante fenilseleninato. (c) Representação da sobreposição das redes bidimensionais.

	(a)	(b)	(c)
<i>Catena-poli-[prata(bis-μ-fenilseleninato-κ²O, O'κ³O, O')]</i>			
(i)			
<i>Catena-poli-[(aquisódio)(bis-μ-fenilseleninato-κ²O, O')]</i>			
(ii)			
<i>Catena-poli-[(tetraaquamanganês)(fenilseleninato-κO)]</i>			
(iii)			

Tabela 2: Principais dados referentes aos compostos relatados por Machado e Vicenti.

Fórmula Mínima	[Ag(O ₂ SePh)]	[Na(O ₂ SePh)(OH ₂) ₂]	[Mg(O ₂ SePh) ₂ (OH ₂) ₄]	[Ca(O ₂ SePh) ₂ (HO ₂ SePh) ₂]	[Sr ₂ (CH ₃ CO ₂)(HO ₂ SePh)(O ₃ SePh)(O ₂ SePh)(H ₂ O)]	[Ba(O ₂ SePh) ₂]
Nº de coordenação do metal	5	5	6	6	8	8
Geometria de coordenação do metal*	pbq	pbq	oh	oh	apq	apq
Dimensionalidade do polímero**	B	B	M	U	B	B
Faixa de comprimento da ligação M–O (Å)	2,388(9)- 2,548(7)	2,318(5)- 2,417(4)	2,0656(17)- 2,125(2)	2,3366(14)- 2,3703(12)	2,509(4)- 2,691(4)	2,749(4)- 2,875(4)
Comprimento das Ligações Se–O (Å)	1,693(6) e 1,728(5)	1,684(4) e 1,699(4)	1,6853(19) e 1,6895(17)	1,6746(13) e 1,7030(13)	1,763(2) e 1,624(6)	1,682(4)
Ângulo da ligação O–Se–O do ligante (°)	100,21(6)	106,7(2)	106,78(6)	105,10(2)	100,0(3)	102,0(3)

* pbq - pirâmide de base quadrada; oh - octaédrica; apq - antiprisma quadrado. ** U - unidimensional; B - bidimensional; M - composto molecular.

Estes polímeros de coordenação relatados por Machado e Vicenti demonstram a versatilidade do ligante fenilseleninato em formar polímeros de coordenação com metais de estado de oxidação I e II. Este estudo revelou cinco modos de coordenação diferentes para o ligante fenilseleninato. Observou-se também que cinco dos seis compostos relatados apresentam suas estruturas em forma de redes bidimensionais, seja por ligações covalentes ou ligações de hidrogênio. Quando os compostos apresentam a estrutura em forma de redes bidimensionais, estas estão sobrepostas em uma estrutura lamelar.

1.6 Métodos térmicos de análise

Uma definição geralmente aceita para análise térmica é: “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada”.²⁸ São conhecidas mais de uma dúzia de métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades medidas e nos programas de temperatura.²⁹ Esses métodos encontram ampla aplicação tanto em controle de qualidade como em pesquisa de produtos industriais, como polímeros, produtos farmacêuticos, metais e ligas. Restringiu-se a discussão apenas ao método conhecido como TG (termogravimetria) que foi utilizado como análise complementar dos compostos poliméricos sintetizados.

1.6.1 Métodos termogravimétricos

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de: uma balança analítica sensível que é capaz de fornecer informações quantitativas sobre amostras com massas de 5 a 20 mg; um forno, com uma faixa de temperatura que compreende desde a temperatura ambiente até 1.500°C; um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte (ou, em certos casos, reativa); nitrogênio ou argônio são comumente usados para purgar o forno e prevenir a oxidação da amostra; e um microcomputador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação de dados. Além disso, para aplicações nas quais o gás de purga deve ser modificado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de chaveamento de gás. A informação obtida por TG (termogravimetria) é bastante limitada quando comparada a outros métodos térmicos, porque o método consiste em que uma variação de temperatura deve provocar uma variação na massa do analito. Então, os métodos de TG estão limitados a reações de decomposição e de oxidação e a processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.

A Figura 3 mostra um termograma obtido pelo aumento de temperatura de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro, a uma velocidade de 5°C/min.³⁰ As regiões horizontais claramente definidas correspondem a intervalos de temperaturas nos quais os compostos intermediários são estáveis. Neste termograma, a primeira perda de massa ocorre em uma temperatura de 100 °C e corresponde à eliminação da água coordenada ao

cálcio. Em seguida, a uma temperatura de 346 °C, tem início a decomposição térmica do oxalato de cálcio, formando carbonato de cálcio e eliminando CO. A 660 °C, o carbonato de cálcio decompõe-se a óxido de cálcio, eliminando CO₂. A análise deste termograma permite concluir que o composto inicial CaC₂O₄·H₂O não apresentava nenhum tipo de impureza, pois as perdas de massa em intervalos determinados de temperatura coincidem exatamente com os produtos estáveis formados após cada perda.

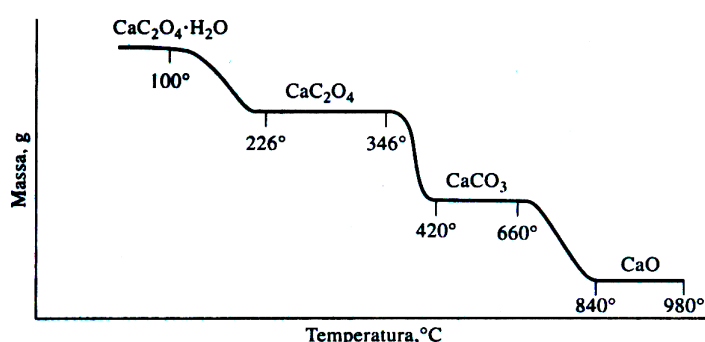


Figura 3: Termograma para a decomposição de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma atmosfera inerte.³⁰

1.7 Topologia de redes cristalinas

Na sua essência, as redes são entidades matemáticas abstratas, construídas por um conjunto de pontos ou nós com uma conectividade claramente definida, ou topologia.³¹ Neste trabalho, onde algumas redes apresentam mais de um tipo de polígono, é conveniente utilizar a nomenclatura proposta por O’Keeffe e Hyde.³² Neste caso, deve-se escolher um vértice, que representa um átomo da topologia, e observar as formas geométricas que se formam em volta deste vértice e quantas vezes estas formas geométricas se repetem em seqüência. Esta forma de conectividade pode ser dada em termos de símbolos gerais (n, p) , onde n é o símbolo de Schläfliⁱⁱ da figura geométrica e p é o número de vezes que esta figura se repete em seqüência. Tomamos como exemplo a Figura 4: neste caso, o número 6 do símbolo

ⁱⁱ O símbolo de Schläfli para um polígono regular com n lados é igual a n . Em outras palavras, o símbolo de Schläfli é o número de lados da figura geométrica formada.

6^3 indica que a figura geométrica que se forma ao redor do átomo é um hexágono, e o número 3 indica que este hexágono se repete três vezes.

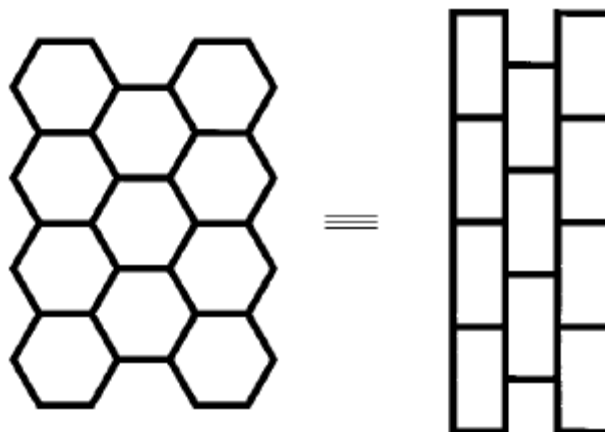


Figura 4: Duas formas geométricas diferentes de uma rede 6^3 .

A Figura 4 representa duas versões da rede 6^3 , mas que são topologicamente idênticas. Este exemplo ilustra as redes na generalidade, as quais podem ser geometricamente deformadas, mas que mantém a topologia inalterada. Na Figura 5(a), é apresentada uma rede com topologia do tipo 4^4 , a qual é encontrada no composto **5** apresentado neste trabalho. Neste caso, a figura geométrica é um quadrado que se repete por quatro vezes.

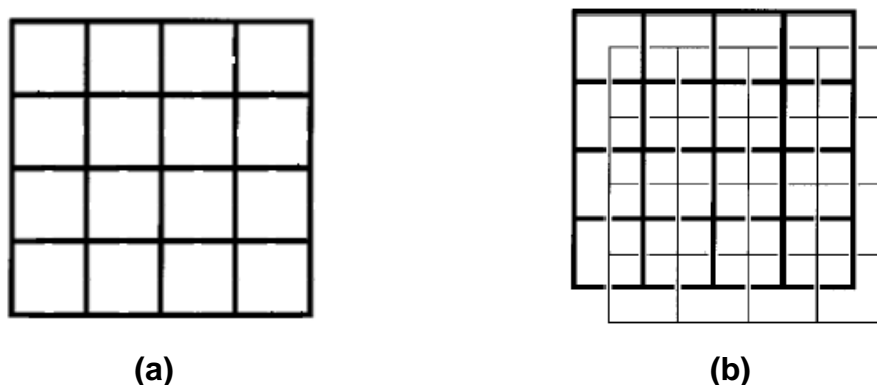
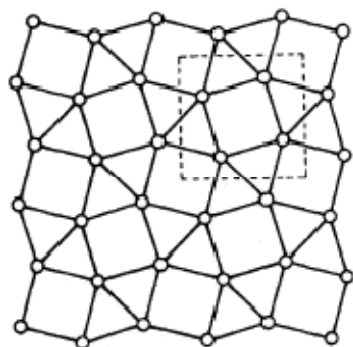


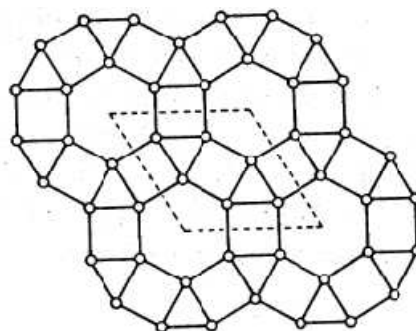
Figura 5: (a) Representação de uma rede com topologia 4^4 . (b) Representação de uma interpenetração de duas redes paralelas com topologia 4^4 .

A Figura 6(a) mostra uma topologia $3^2.4.3.4$. Isto quer dizer que se escolhermos um vértice qualquer, aqui representado por um círculo, este vértice é compartilhado por dois triângulos 3^2 , um quadrado 4, um triângulo 3 e outro quadrado 4, nesta seqüência. No caso da Figura 6(b), a topologia é representada por $3.4.6.4$, onde

um vértice é compartilhado por um triângulo 3, um quadrado 4, um hexágono 6 e um quadrado 4, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 6: (a) Representação de uma rede com topologia $3^2.4.3.4$; (b) Representação de uma rede com topologia $3.4.6.4$.

CAPÍTULO 2: ESTUDO DAS LIGAÇÕES DOS CENTROS METÁLICOS

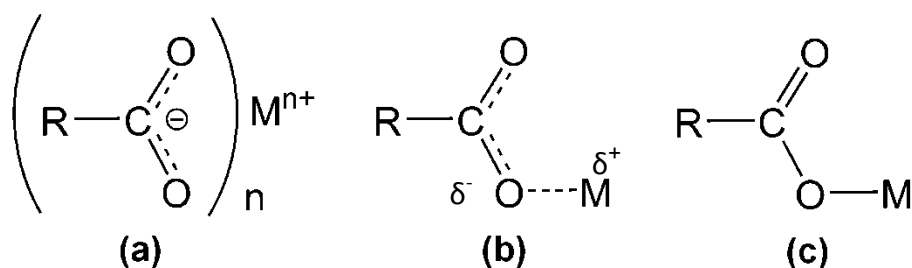
2.1 Classificação das ligações químicas

A distinção entre ligações iônicas e covalentes é um dos conceitos mais fundamentais da química.¹⁷ Apesar de ser um conceito bem aceito, sua determinação experimental apresenta certas dificuldades. Indiscutivelmente, a melhor quantificação do caráter covalente é derivada através da diferença de eletronegatividade entre dois átomos ligantes, como proposto por Pauling em 1940.¹⁷ Através da diferença de eletronegatividade entre os átomos da ligação, Pauling criou uma equação com a qual é possível estimar os valores do caráter iônico e covalente da ligação:

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

onde $(X_A - X_B)$ é a diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos na ligação. Sendo assim, quanto maior for a diferença em eletronegatividade entre dois elementos quaisquer, tanto mais iônica será a ligação entre eles.¹⁷

Apesar de ter uma razoável precisão quando se tratando de elementos do grupo principal, as diferenças de eletronegatividade são menos acentuadas em ligações envolvendo metais de transição. Muitas espécies químicas, como os compostos de coordenação, são estabilizadas por ressonância ou deslocalização de elétrons. Logo, surgem muitas tentativas em quantificar o caráter covalente das ligações metal–ligante. Por exemplo, no caso dos ânions carboxilatos³³ as duas ligações C–O são degeneradas, a menos que haja um interferente externo que consiga superar a energia de estabilização de ressonância. Se um segmento do grupo carboxilato está ligado covalentemente a outro elemento, a deslocalização de carga no sistema poderá ser perdida, havendo uma maior contribuição de uma das estruturas de ressonância, como ilustrado no Esquema 3.³⁴



Esquema 3: Ligações iônicas (a) intermediárias entre covalente e iônica (b) e covalentes (c) para o ligante carboxilato.

Para tentar esclarecer melhor o caráter covalente das ligações nos compostos de coordenação, Hambley³⁴ leva em consideração a eletronegatividade dos elementos metálicos centrais. Ele estudou mais de 40.000 compostos de carboxilatos com metais de transição. Segundo Hambley, as distâncias entre os átomos de carbono e oxigênio no ânion carboxilato podem aumentar ou diminuir seu comprimento quando coordenados a diferentes elementos centrais. Ele observou que se o elemento metálico tiver a eletronegatividade próxima à do oxigênio, favorecerá o grau covalente da ligação e, em consequência, haverá perda de ressonância e a distinção entre ligações C=O e C-O⁻, conforme o Esquema 3. Esta observação concorda em parteⁱⁱⁱ com a teoria de Pauling, onde uma diminuição da diferença de eletronegatividade leva a um aumento no caráter covalente da ligação. O estudo de Hambley demonstrou que ocorre um aumento do caráter covalente em metais com o aumento de número de oxidação II < III < IV e com a diminuição do número de coordenação 6 < 5 < 4. Um cátion com número de oxidação mais alto polariza mais a ligação M-O, tornando-a mais forte e mais curta. Isso reflete no aumento do comprimento da ligação C-O. A variação no comprimento das ligações C-O torna-se muitas vezes tão grande que dificulta a confirmação do caráter covalente ou iônico da ligação M-O. O estudo de Hambley está resumido na Figura 7.

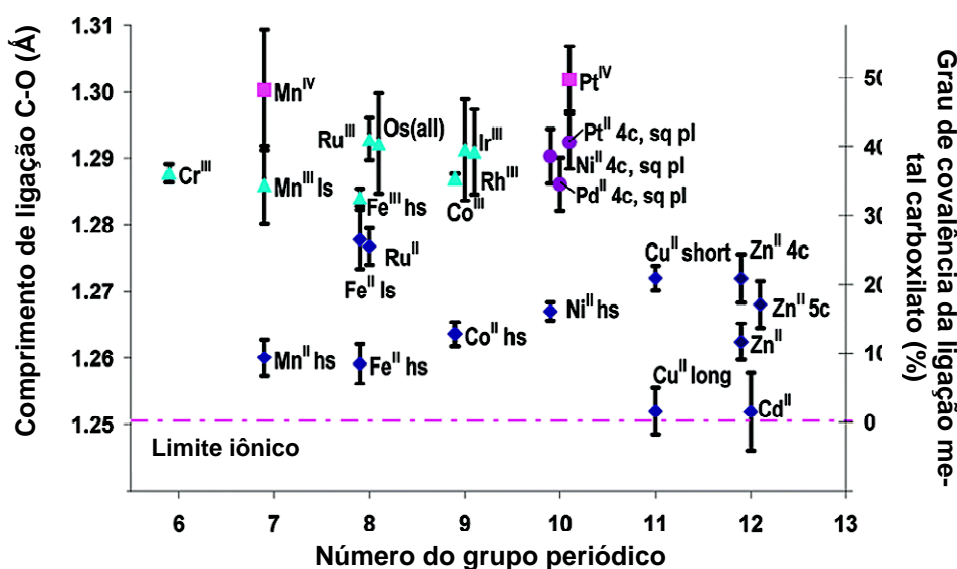
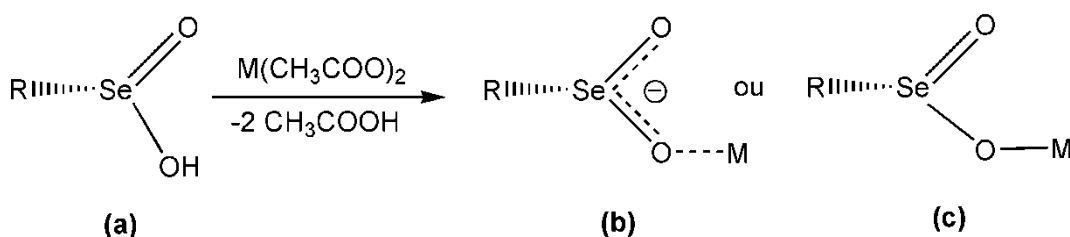


Figura 7: Grau de covalência e comprimentos de ligação C-O em metal-carboxilatos.

ⁱⁱⁱ A teoria de Hambley não concorda totalmente com a teoria de Pauling, pois esta sugere que para uma ligação X-Y o caráter iônico/covalente será sempre o mesmo, pois depende exclusivamente da diferença de eletronegatividade entre os dois átomos.

Devido às semelhanças estruturais entre carboxilatos e seleninatos, tomamos o exemplo proposto por Hambley para uma melhor compreensão do caráter das ligações envolvidas nos compostos de seleninato discutidos neste trabalho. Normalmente as ligações no grupo $\text{O}^--\text{Se}-\text{O}$, análogas ao grupo $\text{O}^--\text{C}-\text{O}$, são degeneradas e estabilizadas por ressonância, Esquema 4(b), a menos que uma forte interação externa possa superar esta energia de estabilização. Ligações covalentes exercem um grande efeito na localização da carga no sistema. Portanto, se um dos fragmentos $\text{O}-\text{Se}$ estiver ligado a outro elemento por uma ligação covalente a deslocalização da carga no sistema pode ser parcialmente perdida, resultando numa maior contribuição da estrutura de ressonância que sugere a localização do par eletrônico, como no Esquema 4(c). Os comprimentos destas ligações nos dois fragmentos $\text{O}-\text{Se}$, podem sofrer variações independentes uma da outra, tornando-se assim difícil distinguir entre ligações duplas e simples. O que ocorre neste caso é uma maior contribuição do caráter covalente em relação ao caráter iônico.



Esquema 4: (a) Desprotonação do ácido selenínico, gerando (b) o ânion seleninato com carga deslocalizada ou (c) com carga localizada.

2.2 Estudo das ligações Zn–O, Cd–O e Cd–N

Como visto anteriormente, as ligações M–O ou M–N não são puramente iônicas ou puramente covalentes. Assim, o objetivo desta seção é calcular o grau de covalência e ionicidade das ligações Zn–O, Cd–O e Cd–N encontradas nos compostos discutidos deste trabalho, através de cálculos matemáticos e da relação com os comprimentos de ligação de outros compostos semelhantes encontrados na literatura. Para isto foram realizados cálculos de covalência e ionicidade das ligações através de dados como eletronegatividade e comprimento de ligação. Foi feito um levantamento das médias dos comprimentos de ligações Zn–O, Cd–O e Cd–N obtidas na literatura, a partir do banco de dados C. S. D³⁵ e estes correlacionados com as estruturas discutidas neste trabalho. Para este fim tomaram-se os centros metálicos de zinco e cádmio com a esfera de coordenação e as geometrias de coordenação semelhantes às adotadas por estes metais nas estruturas aqui apresentadas. Foram feitas as buscas no C.S.D e gerados histogramas com a distribuição dos dados de comprimento de ligação obtidos, que serão discutidos e mais tarde comparados com as distâncias de ligação dos compostos apresentados.

2.2.1 Estudo das distâncias das ligações Zn–O

Para o estudo das ligações Zn–O foram pesquisados compostos com a mesma geometria de coordenação adotada pelo centro metálico Zn²⁺ na estrutura do composto **1** deste trabalho, conforme Figura 8. Para limitar a busca aos compostos com geometria bipiramidal trigonal, foram adotados parâmetros geométricos angulares, onde os ângulos equatoriais estivessem entre 110 e 130° e os axiais entre 170 e 180°. Após terem sido coletados, os dados foram tratados em uma planilha do programa Microsoft Excel 2007[®] e os resultados apresentados na Tabela 3 e nos Histogramas 1 e 2.

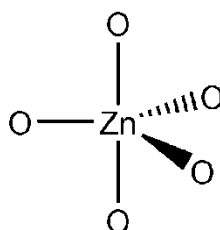
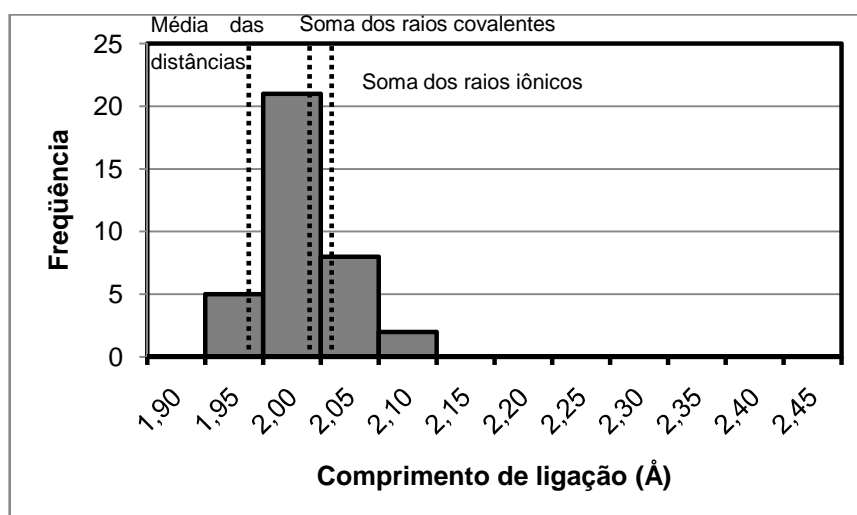


Figura 8: Geometria pesquisada no C.S.D³⁵ para o átomo de zinco pentacoordenado.

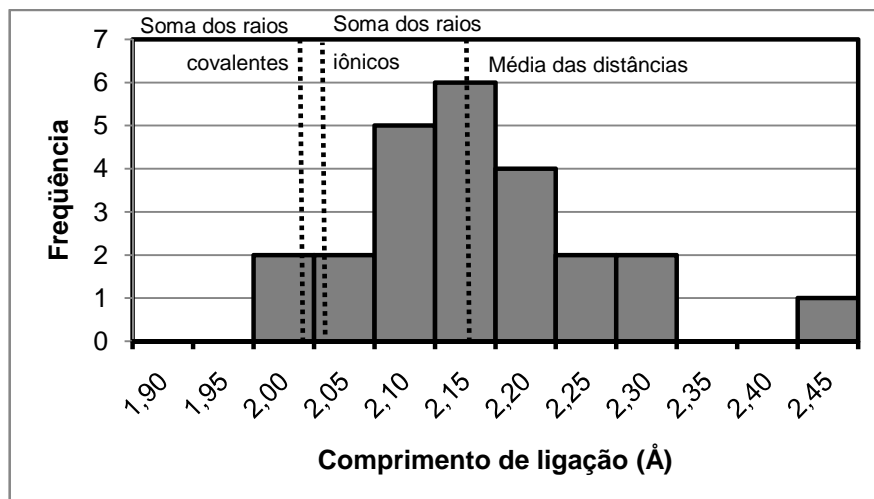
A análise de dados revela para a ligação Zn–O_{eq} uma distância média de 1,982(3) Å, valor que se encontra a baixo da soma dos raios covalentes destes elementos, Histograma 1. Para as ligações Zn–O_{ax} foi encontrada uma média de 2,137 Å, valor significativamente maior do que a média encontrada para ligações Zn–O_{eq}, Histograma 2. O cálculo de caráter iônico/covalente da ligação foi realizado utilizando-se a equação de Paulling,¹⁷ e o valor do caráter iônico para este tipo de ligação é 55% (45 % de caráter covalente).

Tabela 3: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Zn–O e dados estatísticos dos histogramas.

	Zn–O _{eq}	Zn–O _{ax}
Soma dos raios covalentes ³⁶	2,04	2,04
Soma dos raios iônicos ³⁷	2,06	2,06
Soma dos raios de van der Waals ³⁸	3,68	3,68
Diferença de eletronegatividade ¹⁷	1,79	1,79
Grau de covalência [%] ¹⁷	45	45
Número de dados ³⁵	36	24
Número de compostos ³⁵	12	12
Média	1,982	2,137
Desvio padrão	0,03	0,1
Mínimo	1,922	1,974
Máximo	2,057	2,425



Histograma 1: Comprimento das ligações Zn-O equatoriais para compostos com geometria bipiramidal trigonal.



Histograma 2: Comprimento das ligações Zn-O axiais em compostos com geometria bipiramidal trigonal.

2.2.2 Estudo das distâncias das ligações Cd-O e Cd-N

Para o estudo das ligações Cd-O e Cd-N foram feitas buscas no C.S.D.³⁵ de compostos com as mesmas geometrias de coordenação adotadas pelo centro metálico de cádmio nas estruturas discutidas neste trabalho, conforme Figura 9. Para limitar a busca aos compostos com geometria octaédrica, os ângulos foram limitados entre 70-90°(entre ângulos *cis*) e 165-180°(entre ângulos *trans*). Após terem sido coletados, os dados foram tratados em planilhas do programa Microsoft Exel 2007[®] e os resultados apresentados em Tabelas e Histogramas, apresentados a seguir.

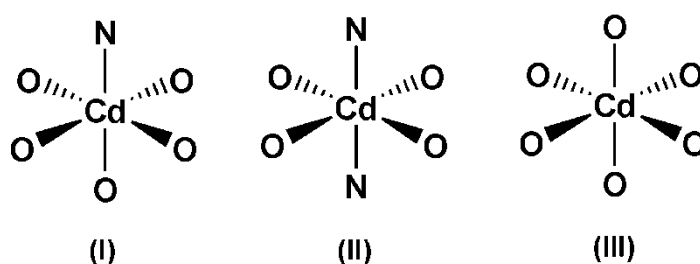


Figura 9: Geometrias pesquisadas no C.S.D.³⁴ para os átomos de cádmio hexacoordenados.

A geometria de coordenação do átomo de cádmio para todos os compostos estudados neste trabalho é octaédrica. O que difere para cada centro metálico é a sua esfera de coordenação. Na Figura 9(I), temos a representação do modo de coordenação adotado pelo átomo de cádmio no composto **3** deste trabalho. Na Figura 9(II) estão representadas as esferas de coordenação dos átomos de cádmio nos

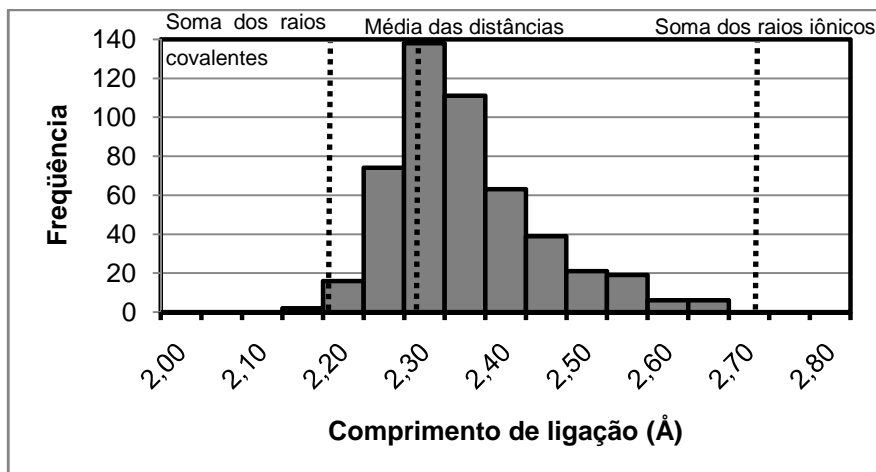
compostos **4** e **5** deste trabalho. A esfera de coordenação do átomo de cádmio no composto **6** esta representado na Figura 9(III). A Tabela 4 demonstra dados referentes à relação estatística com as médias e desvio padrão de cada conjunto de dados obtidos no estudo das distâncias entre o centro metálico cádmio para o mesmo tipo de geometria dos compostos sintetizados neste trabalho.

Tabela 4: Soma dos raios covalentes, iônicos, de van der Waals [Å] e diferença de eletronegatividade para Cd–O e Cd–N e dados estatísticos dos histogramas.

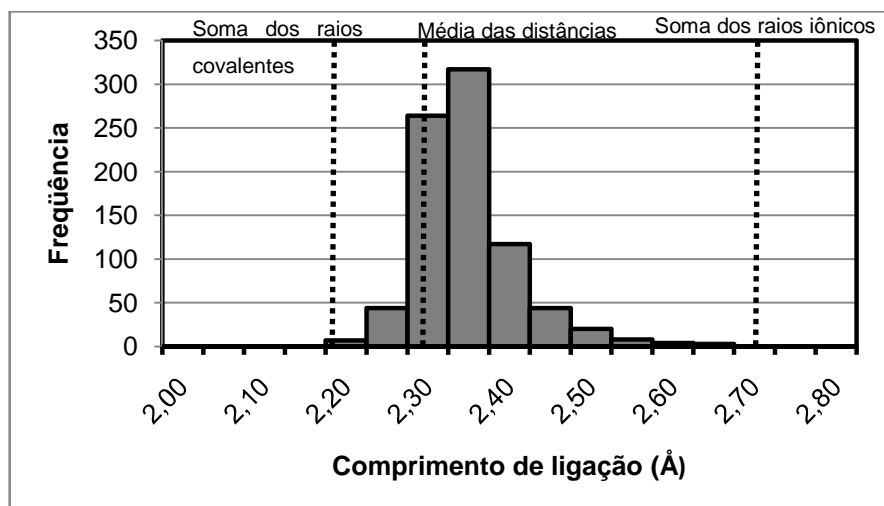
	Cd–O (I)	Cd–O (II)	Cd–O (III)	Cd–N (I)	Cd–N (II)
Soma dos raios covalentes ³⁶	2,21	2,21	2,21	2,23	2,23
Soma dos raios iônicos ³⁷	2,73	2,73	2,73	2,68	2,68
Soma dos raios de van der Waals ³⁸	3,75	3,75	3,75	3,80	3,80
Diferença de eletronegatividade ¹⁷	1,8	1,8	1,8	1,3	1,3
Grau de covalência [%] ¹⁷	63	63	63	72	72
Número de dados ³⁵	495	828	840	99	414
Número de compostos ³⁵	99	207	140	99	207
Média	2,325	2,327	2,287	2,324	2,307
Desvio padrão	0,09	0,06	0,06	0,06	0,05
Mínimo	2,104	2,176	2,149	2,204	2,181
Máximo	2,646	2,625	2,787	2,539	2,550

I: geometria octaédrica com um átomo de N; **II:** geometria octaédrica com dois átomos de N em posição *trans*; **III:** geometria octaédrica com seis átomos de oxigênio.

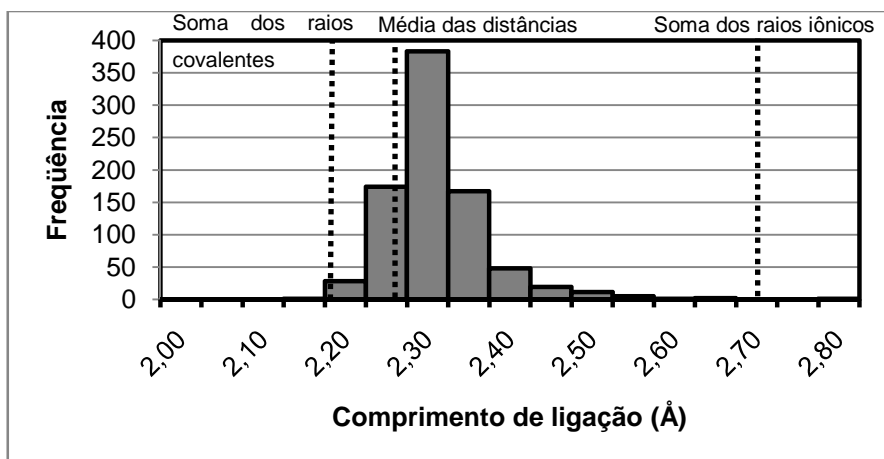
A seguir são apresentados os histogramas com os dados das buscas realizadas no C.S.D.³⁵ O Histograma 3 e o Histograma 6 são os resultados da busca no C.S.D por ligações Cd–O e Cd–N, respectivamente, em compostos de cádmio com a esfera de coordenação semelhante ao composto **3** deste trabalho. O Histograma 4 e o Histograma 7 são os resultados da busca de ligações Cd–O e Cd–N, respectivamente, em compostos de cádmio com a esfera de coordenação semelhante à dos compostos **4** e **5** deste trabalho. O Histograma 5 é o resultado da busca das distâncias das ligações Cd–O em compostos octaédricos de cádmio, onde existam apenas ligações Cd–O na esfera de coordenação do metal, similar ao composto **6** deste trabalho.



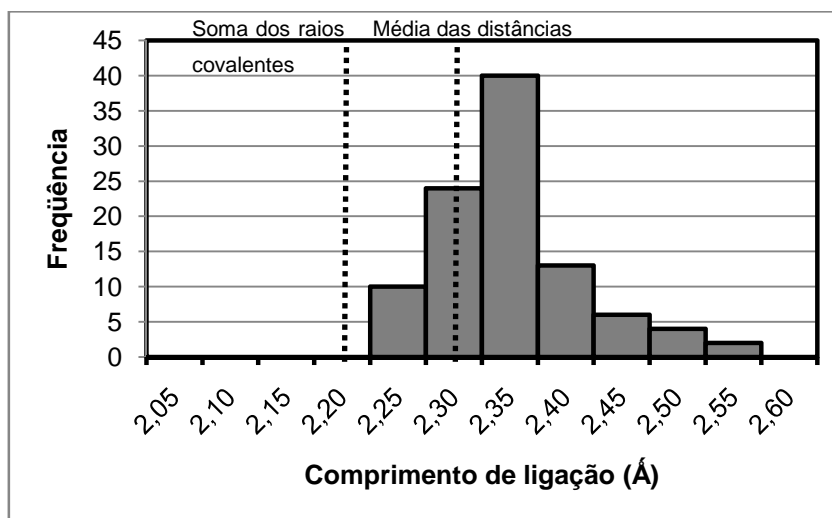
Histograma 3: Média das distâncias de ligação Cd–O(I), buscadas no C. S. D³⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica.



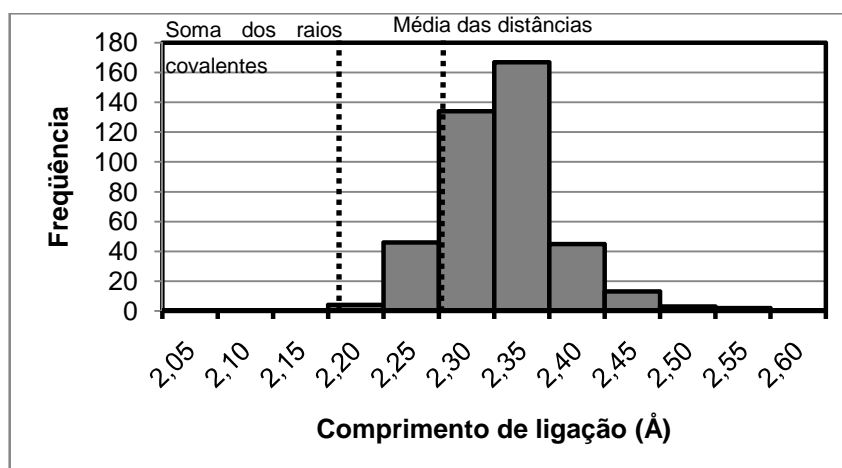
Histograma 4: Média das distâncias de ligação Cd–O(II), buscadas no C.S.D³⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica.



Histograma 5: Média das distâncias de ligação Cd–O(III), buscadas no C.S.D³⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica.



Histograma 6: Média das distâncias de ligação Cd–N(I), buscadas no C.S.D³⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica.



Histograma 7: Média das distâncias de ligação Cd–N(II), buscadas no C.S.D³⁵ em compostos com geometria de coordenação octaédrica.

Analisando os histogramas dos comprimentos de ligação em compostos semelhantes aos relatados neste trabalho, nota-se que a maioria dos comprimentos de ligação estão próximos à soma dos raios covalentes dos elementos envolvidos nas ligações. Em todos os casos, não são encontradas ligações com comprimentos iguais ou superiores – nem seria possível – à soma dos raios iônicos dos elementos. Este fato já é esperado quando se utiliza a equação de Pauling¹⁷ para calcular o grau de covalência das ligações Cd–O e Cd–N. Resolvendo-se a equação de Pauling para as ligações Cd–O e Cd–N, encontramos um caráter de covalência igual a 63 e 72%, respectivamente (grau de ionicidade igual a 37 e 28%, respectivamente).

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Espectroscopia de infravermelho

Para a análise dos espectros de absorção na região do infravermelho, foram confeccionadas pastilhas sólidas com os compostos macerados e brometo de potássio em uma proporção 1:50 (2 mg/100 mg) composto/KBr. O aparelho utilizado foi um espectrofotômetro Bruker Tensor 27 que abrange uma janela espectral de 400 – 4000 cm^{-1} . Os espectros foram registrados na região de 400 – 4000 cm^{-1} e encontram-se dispostos no Anexo A.

3.1.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) dos compostos **1** a **5** foi realizada em um equipamento Shimadzu DTG-60WS, utilizando-se uma elevação de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto, até 900 $^{\circ}\text{C}$. Os dados de análise e termogravimétrica foram coletados e tratados com auxílio do programa TA-60WS, que acompanha o aparelho.

3.1.3 Análise elementar

Os complexos foram analisados quanto aos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio em um equipamento Thermo Electron Analisador Elementar modelo FlashEA 1112. Como substância padrão utilizada para calibrar o equipamento foi empregado o 2,5-*bis*(5-*tert*-butil-benzoxazol-2-il) tiofeno ($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, BBOT) que apresenta 72,53% de C, 6,09% de H, 6,51% de N, 7,44% de S e 7,43% de O.

3.1.4 Difração de raios-X em pó

Os dados referentes à difração de raios-X em pó foram coletados em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XD-7A, com ânodo de cobre, $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ no Laboratório de Materiais Magnéticos e Magnetismo (LMMM), Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria. Os dados foram coletados na faixa de 2–60 $^{\circ}$ para 2θ com passo igual a 0,05 $^{\circ}$ e tratados para a forma de gráficos utilizando-se o programa Microsoft Excel[®].

3.1.5 Solventes e reagentes

Os solventes foram adquiridos da Vetec[®] e Merck[®]. Os solventes éter etílico e metanol foram tratados conforme técnicas descritas na literatura.³⁹ Os reagentes selênio, iodo e peróxido de hidrogênio foram adquiridos da empresa Vetec[®] e utilizados como recebidos. O reagente magnésio foi adquirido da Vetec[®], tratado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol·L⁻¹, lavado com éter etílico e seco em um dessecador. O reagente bromobenzeno foi adquirido junto à Vetec[®] e destilado em atmosfera inerte a uma temperatura de 150-160 °C.

3.1.6 Teste de condutividade elétrica

As soluções foram preparadas com a utilização de material volumétrico e as medidas de condutividade em μS (microsiemens) em diferentes concentrações foram realizadas utilizando-se um condutímetro HANNA HI 933000 com constante de cela igual a 1. Todas as medidas foram conduzidas a 0 °C.

3.1.7 Difração de raios-X em monocristal

Os cristais foram selecionados manualmente, com o auxílio de uma lupa, e colados na extremidade de um fio de vidro de diâmetro aproximado de 0,1 mm. Este sistema cristal/fio de vidro foi então fixado em uma cabeça de goniômetro e centralizado ópticamente. Os dados da coleta de difração de raios-X em monocristal dos complexos foram obtidos em um difratômetro automático de quatro ciclos com detector de área, Bruker X8 Kappa APEX-II CCD com fonte de radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) com monocromador de monocristal de grafite.

A suíte de programas do APEX2 (versão 2) A foi utilizada na determinação dos parâmetros da cela cristalina e retículo de Bravais preliminar dos compostos **1**, **3**, **4**, **5** e **6**, que foram obtidos com base no refinamento das reflexões de 24 imagens preliminares coletados em 3 regiões do espaço recíproco. A estratégia da coleção completa foi feita com o programa COSMO, com varreduras ω e Φ para atingir 100% das reflexões únicas com uma redundância de aproximadamente quatro, usando uma largura de varredura por imagem de 0,5° e completando até 61° em 2θ . O tempo de imagem foi constante por estrutura e estimado pelas intensidades vistas nas imagens preliminares. As estratégias atingiram toda a esfera de Ewald. As imagens

coletadas foram submetidas à redução dos dados envolvendo correções de polarização e Lorentz com o programa *SAINT*,⁴⁰ que forneceu as intensidades brutas e a celda final. Correções de absorção e de escala foram feitas com o programa *SADABS*⁴¹ para gerar as intensidades finais. A análise em função da simetria métrica, das estatísticas das reflexões e das condições de extinção, foram feitas pelo programa *XPREP*,⁴¹ a fim de confirmar o sistema cristalino, retículo de Bravais e os elementos de simetria de translação que podem compor o grupo espacial. Baseados nestes dados, um grupo espacial foi escolhido como mais provável.

A solução inicial foi determinada por métodos diretos usando *SHELXS* da suíte *WinGX*.⁴² Com subseqüentes ciclos de refinamento usando *SHELXL*, os demais átomos, com exceção do hidrogênio, foram localizados no mapa da diferença de Fourier e incluídos no refinamento com parâmetros de deslocamento isotrópicos. Ciclos seguintes de refinamento foram feitos usando parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para os átomos não hidrogênio. Finalmente, os átomos de hidrogênio foram observados no mapa de diferença de Fourier com é descrito abaixo e os ciclos finais de refinamento feitos até que mudanças significantes dos parâmetros não foram notadas.

As coordenadas dos átomos de hidrogênio da piridina no composto **4**, da 4,4'-bipiridina no composto **5** e dos anéis aromáticos do ligante fenilseleninato presente em todos os compostos apresentados foram calculadas com base na geometria completa da molécula. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento, em posições calculadas, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos de carbono e refinados como grupos rígidos (distância C-H = 0,93 Å a 296 K e a 200 K) e fator de temperatura como sendo 1,2 vezes o fator dos carbonos aos quais estão ligados ($U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$).⁴² Os hidrogênios das moléculas de água presentes nos compostos **1** e **6** foram localizados através da determinação da densidade eletrônica residual no mapa da diferença Fourier. Os átomos de hidrogênio da amônia presente no composto **3** foram idealizados⁴² como grupos rígidos (distância N-H = 0,89 Å e ângulos H-N-H = 109,5°) e refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Para a estrutura do composto **5**, a rotina *SQUEEZE* do programa *PLATON*⁴³ foi utilizada para remover densidade eletrônica de solventes desordenados do mapa

da diferença de Fourier. A densidade eletrônica removida corresponde a 10 elétrons por unidade assimétrica do composto, equivalente a uma molécula de água por unidade assimétrica. Esta densidade eletrônica difusa está localizada na posição 0,75; 0,25; 0,00 da cela unitária e é relacionada por simetria. O volume ocupado por esta densidade eletrônica é de 109 \AA^3 por posição, que relacionada por simetria dá um volume total de 436 \AA^3 por cela unitária (17,3% do volume da cela).

O programa *Diamond*⁴⁴ foi utilizado para a criação das projeções das estruturas cristalinas dos complexos determinadas através de difração de raios-X em monocristal. As tabelas completas obtidas após a solução e o refinamento das estruturas encontram-se dispostas no Anexo C, sendo que os parâmetros básicos das estruturas cristalinas determinadas encontram-se listados na Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 1, 3 e 4.

Composto	1	3	4
Fórmula molecular	C ₁₂ H ₁₂ O ₅ Se ₂ Zn	C ₁₂ H ₁₃ NO ₄ Se ₂ Cd	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄ Se ₂ Cd
Massa molecular (g·mol ⁻¹)	459,51	505,55	646,72
Tamanho do cristal (mm ³)	0,25 x 0,11 x 0,06	0,25 x 0,24 x 0,03	0,082 x 0,073 x 0,048
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>I2/a</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P$\bar{1}$</i>
<i>a</i> /Å	9,1544(7) Å	15,4202(10)	5,77120(10)
<i>b</i> /Å	5,7721(6) Å	10,4170(7)	9,1159(2)
<i>c</i> /Å	29,488(3) Å	9,3903(6)	10,6351(2)
α /°	90	90	84,4240(10)
β /°	92,121(3)	100,281(3)	83,3530(10)
γ /°	90	90	79,0010(10)
<i>V</i> /Å ³	1557,1(3)	1484,17(17)	543,920(18)
Z	4	4	1
T(K)	296(2)	296(2)	200(2)
ρ_{calc} (mg·m ⁻³)	1,96	2,263	1,974
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	6,265	6,386	4,382
Região de varredura angular θ (°)	3,6–30,66	2,37–30,55	2,28–29,59
Índices de varredura <i>h, k, l</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -42 ≤ <i>l</i> ≤ 41	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -11 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Refl. Coletadas	10153	19829	13609
Refl. Independentes	2408	4528	3039
<i>R</i> _{int}	0,0296	0,0424	0,0186
<i>R</i> _{sig}	0,0273	0,0426	0,0160
Critério de observação	[<i>I</i> > σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]
Número de parâmetros	96	182	142
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
<i>T</i> _{min}	0,645	0,2982	0,8588
<i>T</i> _{max}	1	0,8315	1
F(000)	888	960	314
Goodness-of-fit (<i>F</i> ²)	1,076	1,081	1,269
Índices de discordância finais	<i>R</i> ₁ = 0,0233 <i>wR</i> ₂ = 0,0535	<i>R</i> ₁ = 0,0273 <i>wR</i> ₂ = 0,0555	<i>R</i> ₁ = 0,0173 <i>wR</i> ₂ = 0,0535
Densidade eletrônica residual ($\rho_{\text{máx}}$ ρ_{min}) [e·Å ⁻³]	0,467 e -0,513	0,638 e -0,534	0,440 e -0,525

Tabela 6: Parâmetros básicos de refinamento dos compostos 5 e 6.

Composto	5	6
Fórmula molecular	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₆ Se ₂ Cd	C ₇ H ₇ O ₅ SeCd
Massa molecular (g·mol ⁻¹)	680,74	362,49
Tamanho do cristal (mm ³)	0,13 x 0,07 x 0,03	0,35 x 0,06 x 0,05
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	P2 ₁ /n
a/Å	18,4838(6)	11,0792(3)
b/Å	11,8589(4)	5,5766(2)
c/Å	11,4013(3)	16,0313(5)
α/°	90	90
β/°	93,829(2)	107,204(2)
γ/°	90	90
V/Å ³	2493,56(13)	946,17(5)
Z	4	4
T(K)	296(2)	296(2)
ρ _{calc} (mg·m ⁻³)	1,813	2,545
Coefficiente linear de absorção μ (mm ⁻¹)	3,834	6,146
Região de varredura angular θ (°)	2,67–30,50	3,85–31,55
Índices de varredura <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	26 ≤ <i>h</i> ≤ 26, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 13	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -6 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflexões Coletadas	16813	14320
Reflexões Independentes	3788	3161
R _{int}	0,0680	0,0342
R _{sig}	0,0790	0,0300
Critério de observação	[I > σ(I)]	[I > σ(I)]
Número de parâmetros	143	135
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
T _{min}	0,6316	0,2222
T _{max}	0,8839	0,7486
F(000)	1328	684
Goodness-of-fit (F ²)	0,945	1,072
Índices de discordância finais	R ₁ = 0,0453 wR ₂ = 0,1085	R ₁ = 0,0231 wR ₂ = 0,0446
Densidade eletrônica residual (ρ _{máx} ρ _{mín}) [e·Å ⁻³]	0,946 e -0,605	0,694 e -0,544

3.2 Procedimentos experimentais

3.2.1 Síntese de difenildisseleneto⁴⁵

Em um balão de 250 mL, com três bocas, equipado com condensador de refluxo e um funil de adição de líquido, foram adicionados 1,550 g (63,77 mmols) de magnésio e uma quantidade catalítica de iodo 0,025 g (0,2 mmol). O balão foi fechado e o meio reacional foi evacuado e rapidamente teve sua atmosfera preenchida com argônio. Em seguida, 75 mL de éter etílico - destilado em atmosfera inerte - foram adicionados ao funil de adição de líquido e transferidos para dentro do balão. Formou-se uma suspensão de coloração avermelhada devido à dissolução do iodo e a presença de magnésio sólido. Em seguida foram adicionados 10 mL (95 mmols) de bromobenzeno ao funil de adição de líquidos com o uso de uma seringa graduada. Foram adicionados mais 25 mL de éter etílico ao funil de adição de líquidos, formando uma solução éter/bromobenzeno, que foi gotejada lentamente sobre a suspensão avermelhada. A mistura reacional foi agitada vigorosamente a uma temperatura de refluxo do solvente (34-40 °C). A reação se procedeu até o consumo total do magnésio, indicando a formação do brometo de fenilmagnésio, reagente de Grignard. A suspensão resultante apresenta uma coloração bege escuro.

Após a formação do reagente de Grignard, adaptou-se ao sistema um funil de adição de sólidos, contendo 5,000 g (63,32 mmols) de selênio elementar. O selênio foi adicionado lentamente, mantendo-se as condições de refluxo. Durante a adição do selênio, pôde-se observar que o mesmo era consumido na reação. Quando o selênio era adicionado, a suspensão adquiria uma cor preta devido ao selênio, que aos poucos ia clareando com o consumo do mesmo. Com o fim da adição do selênio, a reação foi deixada em agitação mecânica e refluxo do solvente éter etílico (34-40 °C) durante uma hora. Depois disso o meio reacional foi esfriado à temperatura ambiente e aberto. Em seguida a reação foi acidificada com cloreto de amônio em banho de gelo e deixada por 24 h sob agitação à temperatura e atmosfera ambiente. Após as 24 h foram adicionados 100 mL de água desionizada. A suspensão escura resultante foi filtrada para a remoção de sólidos que não reagiram. Com o filtrado, que contém o produto, foram realizados os procedimentos de extração. Em um funil de extração de 1000 mL, foi adicionado o filtrado, que foi lavado com éter etílico (3x100 mL). O produto amarelado ficou dissolvido no éter etílico, que foi removido em um

rota-evaporador. Ao produto restante foram adicionados 8 mL de etanol 95%. A solução resultante foi fechada e resfriada à cerca de 4 °C durante 2 dias. Após este procedimento, o produto formou cristais do tipo agulha, de coloração amarelada, que foram filtrados em um funil de placa porosa e secos em um dessecador a temperatura ambiente. Rendimento com base no selênio utilizado: 6,813 g (69%). Ponto de fusão: 63-65°C. I.V. (cm^{-1}): 1568,6, 1468,2, 1016,3, 733,8 e 687,6.

3.2.2 Síntese do ácido fenilselenínico¹⁹

Em um balão de 100 mL dissolveram-se 3,000 g (9,620 mmols) de difenildisseleneto em 10 mL de 1,4-dioxano. A solução amarelada resultante foi resfriada em banho de gelo (5–10 °C) e foi adicionado, gota a gota, 1,2 mL (49,41 mmols) de peróxido de hidrogênio [28% m/m]. Após a completa adição do peróxido, a reação foi mantida em agitação por 1 h, até ocorrer a formação de um precipitado branco. O produto foi filtrado em um funil de placa porosa e lavado com éter etílico, secando-se o mesmo sob vácuo. Rendimento com base em difenildisseleneto: 3,343 g (92,0%). Ponto de fusão: 106–108 °C. I.V. (cm^{-1}): 479,1; 687,8; 739,4; 788,2; 825,8; 918,0; 1059,8; 1476,3; 3058,2 e 3445,5.

3.2.3 Síntese do composto *catena*-poli-[aquazinc(II)-*bis*(μ -fenilseleninato $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)] 1

Em um balão de duas bocas, conectado a argônio e com condensador de refluxo, contendo uma solução incolor de ácido fenilselenínico (0,3 g, 0,793 mmol) em metanol (5 mL), foi adicionada uma solução incolor de acetato de zinco diidratado (0,086 g, 0,396 mmol) em metanol (5 mL). Imediatamente após o início da adição da segunda solução foi observada a formação de um precipitado branco. A reação foi conduzida por 1 h com agitação mecânica e refluxo. O produto, um sólido branco microcristalino, foi filtrado a vácuo e seco em um dessecador. Após o produto estar seco, o mesmo foi dissolvido em 4 mL de NH_4OH 28% m/m. Após a evaporação do solvente, o produto formou cristais aptos à difração de raios-X. Rendimento com base em ácido fenilselenínico: 0,326 g (93,2%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elementar calculada: C 31,36%, H 2,63%. Experimental: C 32,29%, H 2,19%. I.V. (cm^{-1}): 498,1; 687,0; 742,6; 778,1; 1069,9; 1439,6; 3048,7 e 3443,1.

3.2.4 Síntese do composto *catena*-poli-[aquacádmio(II)-*bis*(μ -fenilseleninato κ^2O, O')]

2

O procedimento experimental para o composto **2** é idêntico ao do composto **1**. Foram utilizados 0,3 g (0,793 mmol) de ácido fenilselenínico e 0,106 g (0,396 mmol) de acetato de cádmio diidratado. O produto, um sólido branco microcristalino, foi filtrado a vácuo e seco em um dessecador. Rendimento com base em ácido fenilselenínico: 0,340 g (87,8%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elementar calculada: C 28,45%, H 2,39%. Experimental: C 28,20%, H 2,24%. I.V. (cm^{-1}): 503,4; 691,1; 799,6; 855,9; 927,3; 1071,6; 1438,7; 3049,1 3404,7.

3.2.5 Síntese do composto *catena*-poli-[amincádmio(II)-*bis*(μ -fenilseleninato κ^2O, O')]

3

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,204 mmol) do composto polimérico **2** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH_4OH (28%) m/m. A solução foi mecanicamente agitada durante 15 minutos. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a uma temperatura de cerca de 4 °C. Cristais incolores de **3**, do tipo bloco, aptos a difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente após uma semana. Rendimento dos cristais com base em **2**: 0,884 g (88,0%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elementar calculada: C 28,51%; H 2,59%; N 2,77%. Experimental: C 28,79%; H 2,54%; N 2,08%. I.V. (cm^{-1}): 500,3; 690,1; 742,6; 791,4; 814,5; 1066,6; 1438,5; 3054,5 e 3376,7.

3.2.6 Síntese do composto *catena*-poli-[*trans*-dipiridincádmio(II)-*bis*(μ -fenilseleninato κ^2O, O')]

4

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,204 mmol) do composto polimérico **2** e dissolvidos em 5 mL de uma solução 2:1:2 v/v de NH_4OH /etanol/py. A solução foi mecanicamente agitada durante 15 minutos. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada utilizando-se uma coluna de Celite[®]. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a um temperatura de cerca de 4 °C. Cristais incolores de **4**, do tipo bloco, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente após quatro semanas. Rendimento dos cristais com base em **2**: 0,082 g (52,0%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elemen-

tar calculada: C 40,86%; H 3,12%; N 4,33%. Experimental: C 40,18%; H 3,09%; N 4,29%. I.V. (cm^{-1}): 486,0; 690,0; 737,5; 768,6; 855,3; 915,2; 1070,8; 1221,2; 1440,3; 1596,1 e 3060,1.

3.2.7 Síntese do composto *catena*-poli-[[cádmio(II)][*bis*-(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N$)]-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] **5**

Em um béquer de 10 mL foram adicionados 100 mg (0,204 mmol) do composto polimérico **2** e dissolvidos em 2 mL de uma solução de NH_4OH (28%). A solução foi mecanicamente agitada durante 15 minutos. Após a completa dissolução, foram adicionados 27 mg (0,2 mmol) de 4,4-bipiridina, dissolvidos em 2 mL de metanol. Após a adição da segunda solução, não foi observada a formação de precipitado. A solução resultante foi filtrada em uma pipeta de Pasteur, contendo uma coluna de Celite[®], para remoção de impurezas insolúveis. A solução incolor e límpida foi posta em um dessecador e mantida a uma temperatura de cerca de 4 °C. Cristais incolores de **5**, do tipo agulha, aptos à difração de raios-X, foram obtidos através da evaporação lenta do solvente após cinco dias. Rendimento dos cristais com base em **2**: 0,108 g (81,0%). Ponto de fusão: acima de 250°C. Análise elementar calculada: C 38,82%; H 3,26%; N 4,12%. Experimental: C 40,41%; H 3,26%; N 3,98%. I.V. (cm^{-1}): 497,0; 689,3; 744,1; 807,2; 843,8; 898,3; 1076,5; 1220,2; 1402,2 e 1602,5.

3.2.8 Síntese do composto *catena*-poli-[aqua-dicádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2 O, O'$)] **6**

Uma solução incolor de ácido fenilselenínico (0,05 g, 0,039 mmol) dissolvido em água (2 mL), foi adicionada a uma solução incolor de acetato de cádmio diidratado (0,053 g, 0,020 mmol) igualmente dissolvido em 2 mL de água. Imediatamente após o início da adição foi observada a formação de um precipitado branco. Esta solução foi mecanicamente agitada por cinco minutos e colocada em uma autoclave de reação hidrotermal de 20 mL. A autoclave foi devidamente selada, colocada em um forno a uma temperatura de 170 °C por 4 dias e depois resfriada de 10 em 10 °C até a temperatura ambiente, formando-se cristais incolores do composto (**6**), tipo agulha, aptos à difração de raios-X de monocristal.

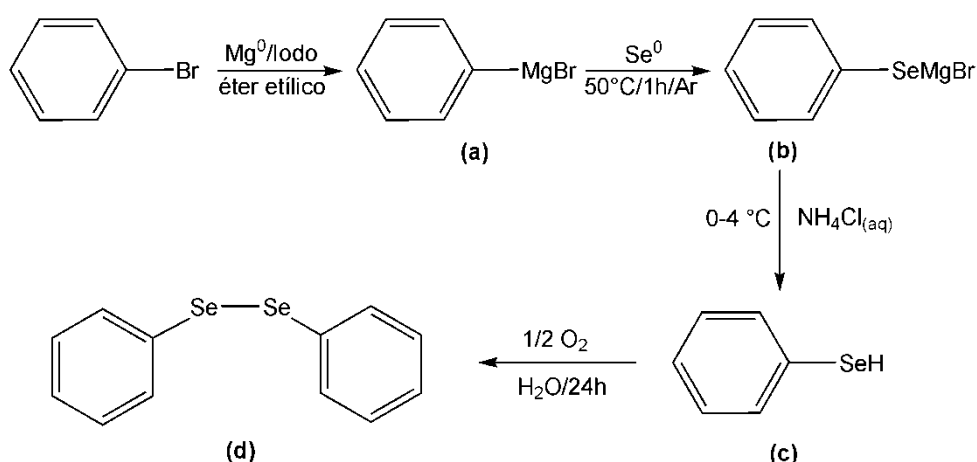
CAPÍTULO 4: DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Discussão da síntese e caracterização

O objetivo desta seção é descrever brevemente as etapas reacionais que acontecem até a obtenção do produto final, além das técnicas utilizadas na caracterização destes produtos. Detalhes mais aprofundados da caracterização dos compostos por difração de raios-X em monocristal, espectroscopia de infravermelho, análise termogravimétrica e análise de raios-X em pó são descritos nas seções seguintes.

4.1.1 Síntese do difenildisseleneto

A síntese do difenildisseleneto foi realizada baseando-se em técnicas anteriormente descritas na literatura,⁴⁵ sendo que alguns procedimentos foram adaptados de acordo com as necessidades encontradas. As reações que ocorrem nesta síntese estão descritas no Esquema 5.



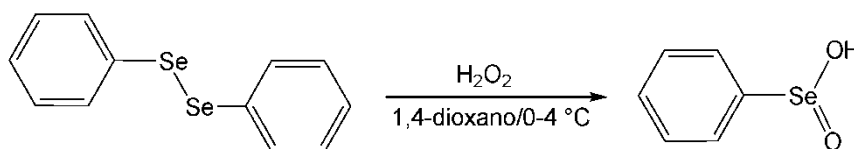
Esquema 5: Síntese do difenildisseleneto: (a) brometo de fenilmagnésio, (b) brometo de fenilselenetomagnésio, (c) fenilselenol e (d) difenildisseleneto.

A primeira etapa da reação é a formação do reagente de Grignard (**a**). Os reagentes de Grignard são formados reagindo o haleto de alquila ou de arila apropriado com o metal magnésio. A reação é conduzida em éter e atmosfera inerte para evitar a reação de neutralização entre o reagente de Grignard e o doador de próton: água. A reação de Grignard é exotérmica, mas devido à camada de óxido presente no magnésio, o começo da reação é por vezes retardado. Para iniciar a reação é geralmente necessário tratar a superfície do magnésio, agitar fortemente a mistura e adicionar pequenas quantidades catalíticas de iodo. Todos estes métodos enfraquecem a camada de óxido e expõem o magnésio ao haleto. Após formado o reagente

de Grignard, é feita a inserção metálica do selênio (**b**). Esta etapa da reação também é exotérmica, devendo ser realizada lentamente. Com o término da adição do selênio, a reação é conduzida por 1 h, a fim de se consumir todo o selênio adicionado. Após o consumo do selênio, o sistema reacional é aberto para a acidificação da solução, etapa que formará o selenol (**c**). Este selenol é oxidado a disseleneto através de agitação da solução em atmosfera ambiente, durante 24 h (**d**). Após todas estas etapas, o que se tem no balão é uma mistura de reagentes não consumidos, sais e o produto desejado. Assim, deve-se proceder com técnicas de extração, a fim de separar o produto da mistura. Quando o produto é separado, o mesmo é recristalizado em etanol e depois filtrado, o que rende um produto com maior grau de pureza. A confirmação da formação do produto foi feita por ponto de fusão. P. F. = 63-65 °C.

4.1.2 Síntese do pré-ligante ácido fenilselenínico

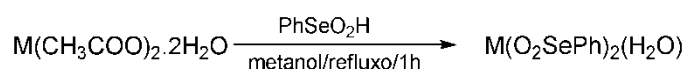
A síntese do pré-ligante ácido fenilselenínico foi realizada de acordo com técnica da literatura.²¹ O procedimento é simples e consiste em adicionar peróxido de hidrogênio gota a gota a uma solução de difenildisseleneto em dioxano, como mostrado no Esquema 6. Esta reação é exotérmica, sendo necessário um resfriamento do sistema reacional para que não ocorra uma oxidação adicional e a formação do ácido fenilselenônico. Após o término da adição do peróxido, a reação é conduzida por uma hora, para que ocorra a completa oxidação. O produto é um sólido branco, que é filtrado e seco. A comprovação da formação do produto foi feita por técnicas de ponto de fusão e espectroscopia de infravermelho. Ponto de fusão: 106–108 °C. I.V. (cm⁻¹): 479,1; 687,8; 739,4; 788,2; 825,8; 918,0; 1059,8; 1476,3; 3058,2 e 3445,5.



Esquema 6: Síntese do ácido fenilselenínico.

4.1.3 Síntese dos compostos metal-seleninatos

Complexos de zinco e cádmio envolvendo o ligante fenilseleninato foram sintetizados partindo-se dos seus respectivos acetatos e do ácido fenilselenínico como precursor para a formação do ligante. O Esquema 7 mostra a rota sintética de uma maneira geral, onde $M = \text{Cd}^{2+}$ e Zn^{2+} . O processo de síntese destes compostos é simples e consiste na adição do ácido fenilselenínico a uma solução do acetado do metal desejado, em metanol. O produto, um sólido branco microcristalino, é então filtrado, seco e caracterizado. Através desta técnica foi possível sintetizar os compostos $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PhSeO}_2)_2]$ **1** e $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{PhSeO}_2)_2]$ **2** na forma de um pó branco microcristalino. A comprovação da formação dos compostos **1** e **2** foi feita através de técnicas de análise elementar e espectroscopia de infravermelho, descritas no Capítulo 3.



Esquema 7: Rota sintética geral para a obtenção dos compostos metal-seleninatos.

Após o isolamento dos compostos **1** e **2**, diversos testes de solubilidade foram realizados. Os compostos **1** e **2** mostraram-se insolúveis frente aos solventes orgânicos testados (py, DMSO, DMF, THF e acetona), mas apresentaram boa solubilidade em amônia aquosa ou anidra. Os testes de solubilidade em solventes coordenantes (co-ligantes) são realizados para que se consiga introduzir estes co-ligantes na estrutura dos polímeros de coordenação. O que ocorre é a quebra do polímero original, separando-se o metal (cátion) do ligante (ânion), que ficam solvatados. Para verificar se realmente ocorre a quebra do polímero original e a separação entre cátion e ânion, foi realizado um teste de condutividade das soluções de **2** em amônia aquosa, (solução 3:1 v/v $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}$ 28%), em diferentes concentrações. Para isto foram preparadas oito soluções com diferentes concentrações (0,04, 0,02, 0,01, 0,005, 0,004, 0,0025, 0,002 e 0,001 M) e a condutividade destas soluções foram medidas a 0 °C. Os dados do experimento estão mostrados na Tabela 7 e Figura 10.

Tabela 7: Dados de condutividade versus concentração do composto 2.

Concentração (mol.L ⁻¹)	Condutividade (mS)	Concentração (mol.L ⁻¹)	Condutividade (mS)
0,040	4,69	0,0040	1,83
0,020	3,19	0,0025	1,72
0,010	2,35	0,0020	1,65
0,0050	1,95	0,0010	1,61

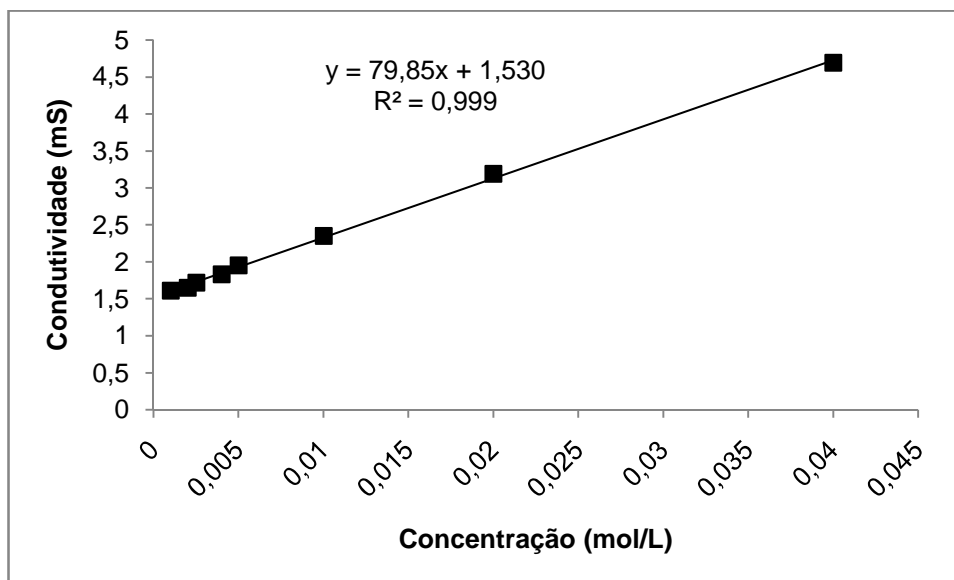
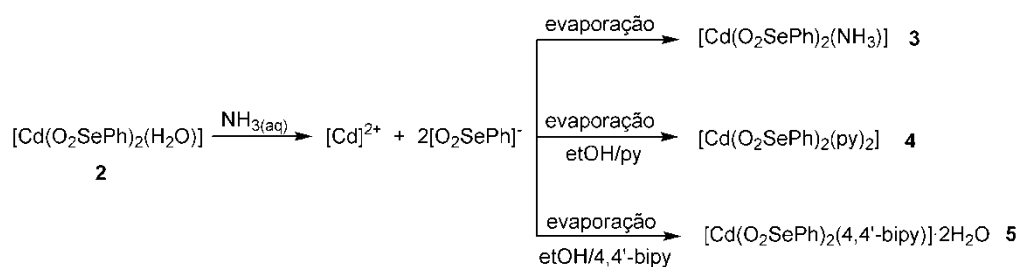


Figura 10: Gráfico de condutividade versus concentração para o composto 2.

Neste experimento observou-se que a condutividade cresce linearmente com o aumento da concentração, mostrando que as espécies estão completamente dissociadas em solução de amônia aquosa. Sabendo-se disso, foi possível introduzir novos ligantes neutros às soluções de **2** em amônia aquosa, para que estes pudessem se conectar ao cádmio para gerarem novos polímeros de coordenação. A evaporação lenta das soluções que continham estes co-ligantes neutros levou à formação de novos compostos nos quais o solvente coordenante participa da estrutura. Um esquema genérico do processo está mostrado a seguir.



Esquema 8: Rota sintética cara os compostos 3, 4 e 5.

A boa solubilidade de **1** e **2** em amônia proporcionou a formação de cristais do composto polimérico **1**, através da evaporação lenta de 2 mL de uma solução de NH_4OH (28%) contendo 100 mg do pó microcristalino de **1**. Da mesma forma, quando 100 mg do composto **2** foram dissolvidos em 2 mL de amônia aquosa, a evaporação lenta da solução levou à formação de cristais do composto polimérico $[\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{PhSeO}_2)_2]$ **3**. Neste caso, a amônia presente na solução é um solvente coordenante (co-ligante) e foi incorporada na estrutura do polímero de coordenação **3**. Para a obtenção dos compostos $[\text{Cd}(\text{py})_2(\text{PhSeO}_2)_2]$ **4** e $[\text{Cd}(4,4'\text{-bipy})(\text{PhSeO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ **5**, 100 mg do composto **2** foram dissolvidos em amônia aquosa e foi adicionado à solução os co-ligantes piridina e 4,4'-bipiridina, respectivamente. A evaporação lenta destas soluções levou à formação dos compostos **4** e **5** na forma cristalina. Neste caso, a piridina e a 4,4'-bipiridina foram incorporadas nas estruturas cristalinas dos compostos **4** e **5**, respectivamente. Os compostos foram previamente caracterizados por análise elementar e espectroscopia de infravermelho, e os resultados mostrados no Capítulo 3. Estas análises comprovaram a coordenação do ligante fenilseleninato e dos co-ligantes neutros às estruturas.

O composto $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PhSeO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ **6** foi sintetizado em condições hidrotermais, conforme descrito no item 3.2.8. O objetivo desta síntese era formar cristais do composto **2**, o qual foi sintetizado apenas na forma de um pó microcristalino. Para isto foi realizada a reação do ácido fenilselenínico e do acetato de cádmio em água, a fim de que a água da solução fosse incorporada na estrutura cristalina do composto como um co-ligante. Entretanto, após o término da reação, os cristais formados durante o processo foram analisados por difração de raios-X, a qual revelou a presença do ânion $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$. Isto se deve ao fato de que a reação foi conduzida em atmosfera contendo CO_2 , a alta pressão e temperatura, provocando a redução do CO_2 a oxalato, o qual juntamente com o ligante fenilseleninato e a água, foi introduzido na estrutura cristalina do composto **6**. Este tipo de caso de formação de $[\text{C}_2\text{O}_4]^{2-}$ já foi apresentado na literatura.^{46,47,48}

4.2 Discussão das estruturas cristalinas dos compostos 1, 3, 4, 5 e 6

4.2.1 Discussão da estrutura cristalina do composto 1

Cristais do composto $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{PhSeO}_2)_2]$ **1** foram obtidos através da dissolução do pó de **1** em amônia aquosa e evaporação lenta da solução. O composto *catena*-poli-[aquazinc(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)] **1**, teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $I2/a$ ($N^\circ 15$).⁴⁹ A unidade assimétrica do composto **1** é constituída por um ligante fenilseleninato, meia molécula de água e meio cátion Zn^{2+} , como destacado na Figura 11. Aplicando-se a operação de simetria correspondente a um eixo de rotação de ordem 2 (ⁱⁱⁱ: $\frac{1}{2}-x, y, -z$), a fórmula mínima do composto **1** é gerada. A cela do composto **1** é representado na Figura 12(a).

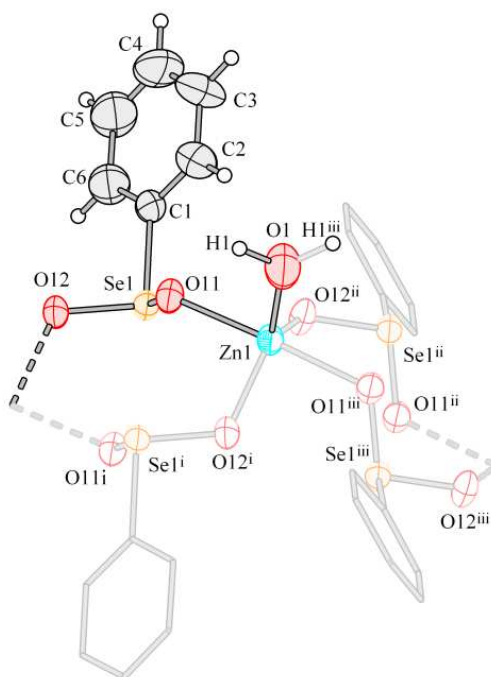


Figura 11: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto *catena*-poli-[aquazinc(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)] **1**.

Operadores de simetria: ⁱ: $1-x, -y, -z$; ⁱⁱ: $-\frac{1}{2}+x, -y, z$; ⁱⁱⁱ: $\frac{1}{2}-x, y, -z$.

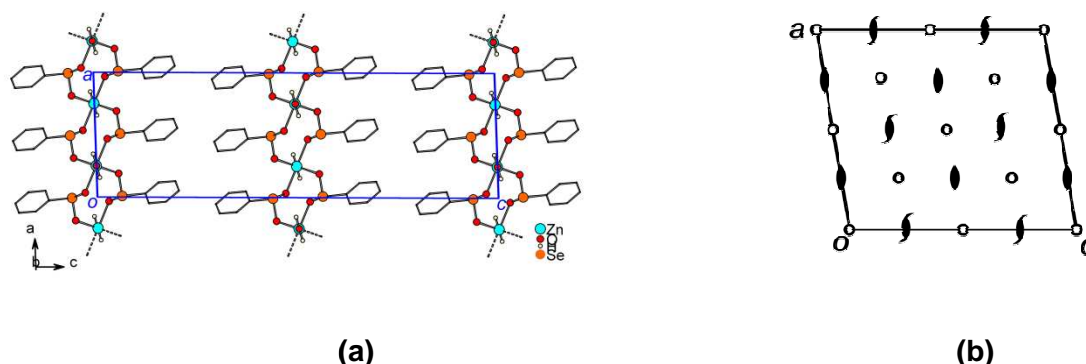


Figura 12: (a) Projeção da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica [010]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $I2/a$.

O átomo Zn1 no composto **1** apresenta número de coordenação igual a cinco, com quatro ligantes fenilseleninatos coordenados de maneira monodentada através de seus átomos de oxigênio O11, O11ⁱⁱⁱ, O12ⁱ e O12ⁱⁱ e uma molécula de água coordenada a partir de seu átomo de oxigênio O1 completando a esfera de coordenação do metal como mostrado na Figura 13. De acordo com os procedimentos descritos por Addison,⁵⁰ o átomo Zn1 no composto **1** tem o parâmetro $\tau = 0,903$, característica de uma geometria bipiramidal trigonal,^{iv} Figura 13. Isto fica claro quando se observa os ângulos das posições equatoriais x equatoriais, que estão entre 118,91(5) - 122,18(9) °, axiais x axiais, 176,37(8)° e equatoriais x axiais, que estão entre 85,99(5) - 92,25(5)°. A Tabela 8 mostra os principais ângulos e comprimentos de ligação para o centro átomo Zn1 no composto **1**.

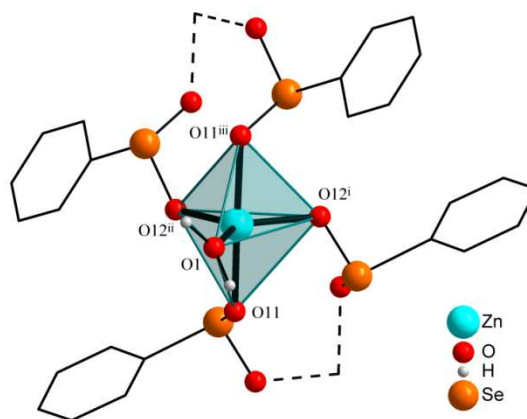


Figura 13: Geometria de coordenação do átomo de zinco no composto **1**.

Operadores de simetria: ⁱ: 1-x; -y; -z; ⁱⁱ: -0,5+x; -y; z; ⁱⁱⁱ: 0,5-x; y; -z.

^{iv} $\tau = (\theta_1 - \theta_2)/60$, sendo que θ_1 e θ_2 são os dois maiores ângulos na esfera de coordenação. Este parâmetro é utilizado para diferenciar entre geometrias piramidal de base quadrada e bipiramidal trigonal em compostos com número de coordenação cinco. $\tau = 180-180/60 = 0$ para uma geometria piramidal quadrada e $\tau = 180-120/60 = 1$ para bipiramidal trigonal.

Tabela 8: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 1.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Zn1–O11	2,1364(3)	O12 ⁱ –Zn1–O12 ⁱⁱ	122,18(9)
Zn1–O12 ⁱ	1,9932(15)	O12 ⁱ –Zn1–O1	118,91(5)
Zn1–O1	2,004(3)	O12 ⁱⁱ –Zn1–O11	85,99(5)
O1–H1	1,06(5)	O12 ⁱ –Zn1–O11	92,25(5)
Se1–O11	1,6753(14)	O1–Zn1–O11	91,82(4)
Se1–O12	1,6951(13)	O11 ⁱⁱⁱ –Zn1–O11	176,37(8)
		O11–Se1–O12	105,33(7)

Operadores de simetria: ⁱ: 1-x; -y; -z; ⁱⁱ: -0,5+x; -y; z; ⁱⁱⁱ: 0,5-x; y; -z.

Os comprimentos de ligação entre o átomo de zinco e os átomos de oxigênio equatoriais estão entre 1,9932(15) e 2,004(3) Å. Estes valores são muito próximos à média das distâncias encontrados no C.S.D³⁵ para ligações Zn–O_{eq} em centros de zinco pentacoordenados que é de 1,982(3) Å – o resultado completo do estudo realizado encontra-se no Histograma 1, página 43. Para as ligações Zn–O_{ax}, a distância é de 2,1364(3) Å, valor consideravelmente maior do que os das ligações Zn–O_{eq}, porém próximo da média das distâncias encontradas no C.S.D³⁵ para este tipo de ligação que é 2,137(10) Å, Histograma 2, página 44. A Tabela 8 apresenta os principais comprimentos de ligação para o composto **1**. A grande diferença de comprimento de ligação entre as posições axiais e equatoriais está associada ao modo de coordenação dos átomos de oxigênio aos orbitais híbridos dsp³ do Zn. Os átomos das posições axiais estão coordenados na direção z, a qual contém o orbital difuso d_z², e o fato de existir uma grande contribuição deste orbital, aumenta o comprimento da ligação.

As ligações Se–O apresentam uma pequena diferença de comprimento que pode ser entendido como um efeito de coordenação, pois para cada ligação Zn–O mais longa existe uma ligação Se–O mais curta, e *vice-versa*. A ligação Se1–O11 é mais curta que a ligação Se1–O12, enquanto a ligação Zn1–O11 é mais longa que a ligação Zn1–O12.

O composto **1** é um polímero de coordenação unidimensional que se estende paralelo ao eixo cristalográfico a, gerado através de pontes duplas do ligante fenilse-leninato entre as unidades Zn(H₂O), formando anéis de oito membros entre os átomos Zn1–O11–Se1–O12–Zn1ⁱ–O11ⁱ–Se1ⁱ–O12ⁱ, que contém um centro de inversão

em seu interior (operador de simetria ⁱ: 1-x; -y; -z). As moléculas de água estão dispostas ao longo do polímero de maneira *anti* uma em relação à outra e estão localizadas sobre um eixo de rotação de segunda ordem (simetria ⁱⁱⁱ: 0,5-x; y; -z).

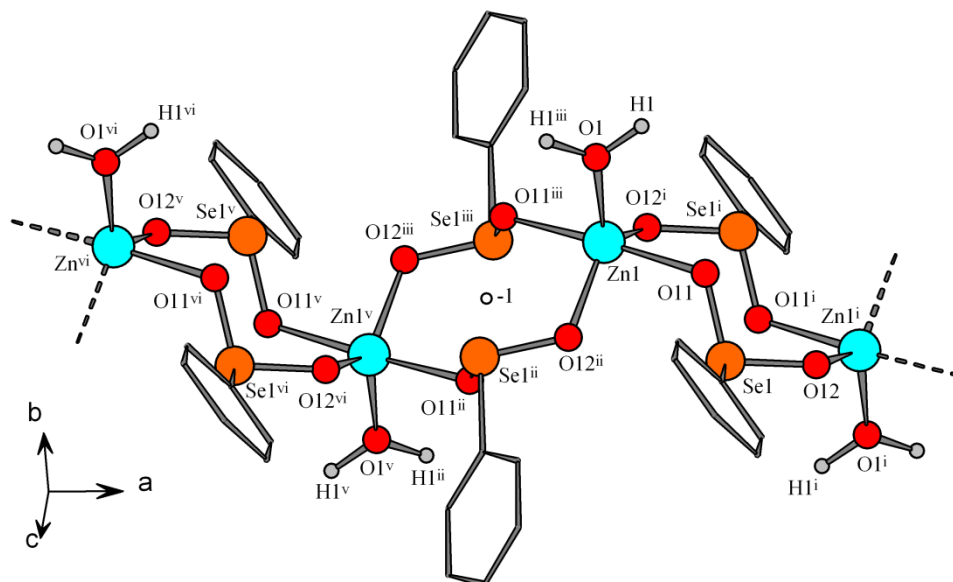


Figura 14: Cadeia polimérica unidimensional do composto 1.

Operadores de simetria: ⁱ: 1-x, -y, -z; ⁱⁱ: -½+x, -y, z; ⁱⁱⁱ: ½-x, y, -z; ^{iv}: 1-x, 1-y, -z; ^v: -x, -y, -z; ^{vi}: -1+x, y, z.

Em **1**, as cadeias poliméricas estão conectadas entre si através de ligações de hidrogênio entre os átomos H1...O11^{iv} e H1ⁱⁱⁱ...O11^{viii}. Estas ligações proporcionam a formação de uma rede cristalina bidimensional paralela ao plano cristalográfico (001), conforme Figura 15. Pode-se dizer então que esta rede se estende na direção do eixo cristalográfico *a* através de pontes duplas do ligante fenilseleninato e na direção do eixo *b* através de pontes duplas de ligações de hidrogênio, que unem os átomos de zinco em uma topologia 3⁶, Figura 16. A formação destas ligações de hidrogênio provoca a formação de anéis na estrutura cristalina da rede bidimensional. Forma-se um anel de oito membros, formado pela ligação H1...O11^{iv}-Zn1^{iv}-O1^{iv}-H1^{iv}...O11-Zn1-O1, e um anel de dez membros, formado através da ligação H1^x...O11ⁱⁱ-Se1ⁱⁱ-O12ⁱⁱ-Zn1-O12ⁱ-Se1ⁱ-O11ⁱ...H1^{vii}-O1^{vii} [operadores de simetria: vide rodapé da Figura 15]. A formação destas ligações de hidrogênio e a formação de anéis na rede cristalina de **1** têm se apresentado como uma boa explicação para a estabilidade do composto e pela alta temperatura de eliminação da molécula de

água coordenada ao centro metálico. Os parâmetros das ligações de hidrogênio são mostrados na Tabela 9.

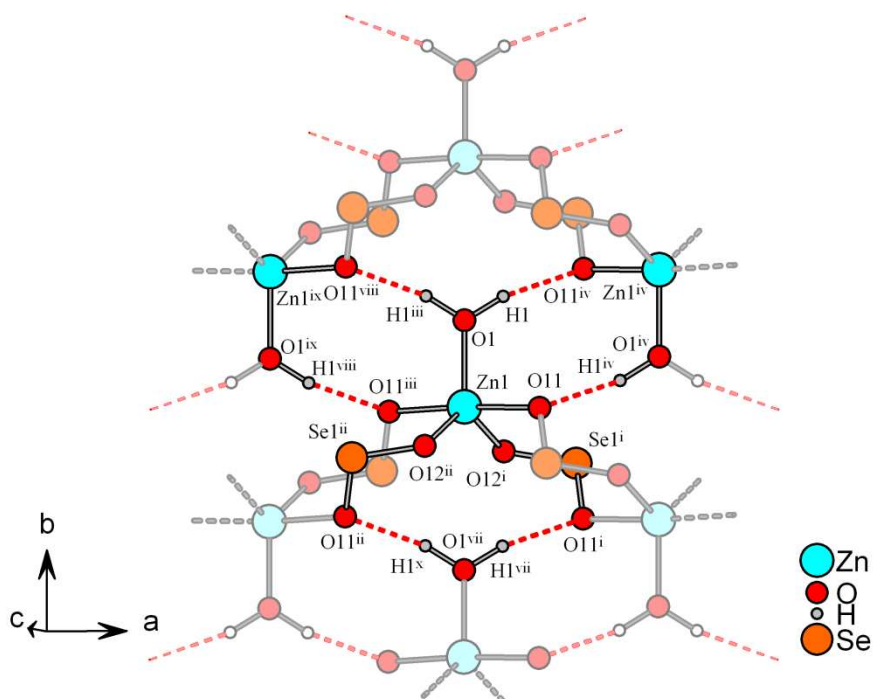


Figura 15: Ligações de hidrogênio do composto 1, dando ênfase à formação de anéis de oito e dez membros.

Os grupamentos fenílicos foram omitidos para melhor visualização. Operações de simetria: ⁱ: 1-x, -y, -z; ⁱⁱ: -1/2+x, -y, z; ⁱⁱⁱ: 1/2-x, y, -z; ^{iv}: 1-x, 1-y, -z; ^{vii}: x, -1+y, z; ^{viii}: -1/2+x, 1-y, z; ^{ix}: -x, 1-y, -z; ^x: 1/2-x, -1+y, -z.

Tabela 9: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto 1.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O1-H1...O11 ^{iv}	1,06(5)	1,99(5)	3,0235(17)	166(4)

Operações de simetria: ⁱ: 1-x, -y, -z; ⁱⁱ: -1/2+x, -y, z; ⁱⁱⁱ: 1/2-x, y, -z; ^{iv}: 1-x, 1-y, -z; ^{vii}: -1/2+x, 1-y, z; ^{viii}: -x, 1-y, -z.

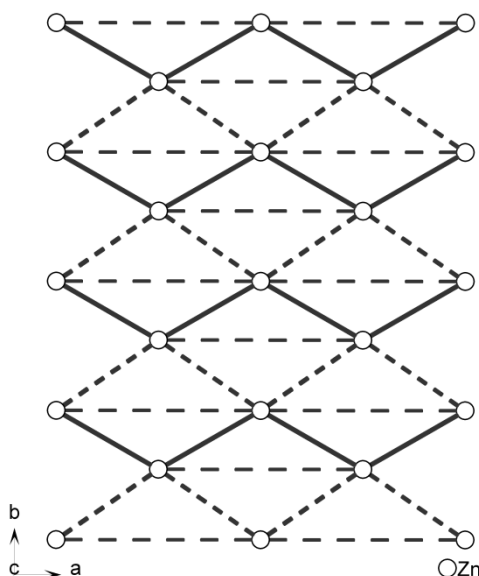


Figura 16: Topologia 3^6 do composto 1.

Linhas sólidas: pontes duplas de fenilseleninato. Linhas pontilhadas: Ligações de hidrogênio.

O composto **1** apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas formada a partir da sobreposição das redes cristalinas bidimensionais de tal maneira que os ligantes fenilseleninato situam-se em lados opostos do plano, formando uma dupla camada de grupos fenólicos entre a lâmina inorgânica, como mostra a Figura 17. A distância entre as lâminas inorgânicas é de 14,929(3) (Å), valor próximo à metade do comprimento do eixo *c*, 14,940(3) Å.

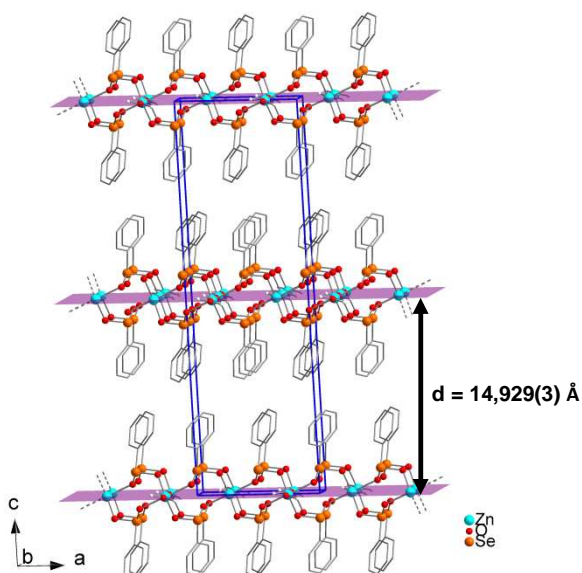


Figura 17: Estrutura lamelar do composto 1.

4.2.2 Discussão da estrutura cristalina do composto **3**

Cristais do composto $[\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{O}_2\text{SePh})]$ **3** foram obtidos através da dissolução do composto $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{SePh})]$ **2** em amônia aquosa e evaporação lenta da solução. O composto *catena*-poli-[amincádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)] **3** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $P2_1/c$ (N^o14).⁴⁹ A unidade assimétrica do composto **3** corresponde a uma fórmula mínima e é formada por um átomo de cádmio Cd1, que está coordenado por dois ânions fenilseleninato a partir dos átomos O11 e O21 e uma molécula de amônia a partir do átomo N1, Figura 18. A esfera de coordenação do átomo Cd1 é completada com mais 3 ligantes seleninatos, gerados através de um eixo 2 ($i = 2-x, 1/2+y, 1/2-z$) e um centro de inversão ($ii = 2-x, 1-y, -z$). O conteúdo de cela do composto é formado por quatro fórmulas mínimas, como mostra a Figura 19(a).

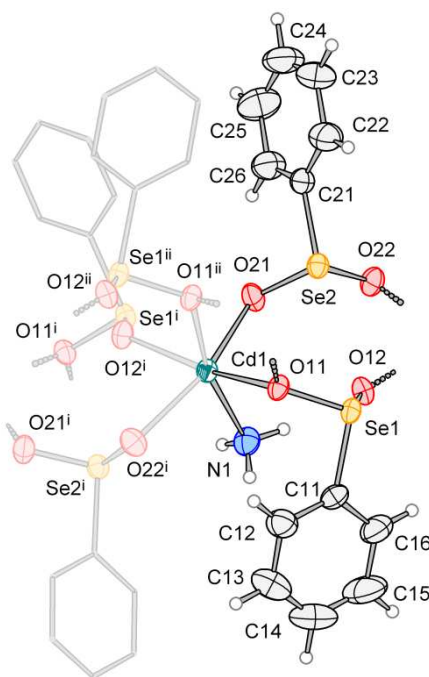


Figura 18: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto *catena*-poli-[amincádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)] **3.**

Operadores de simetria: i : $2-x, 1/2+y, 1/2-z$; ii : $2-x, 1-y, -z$.

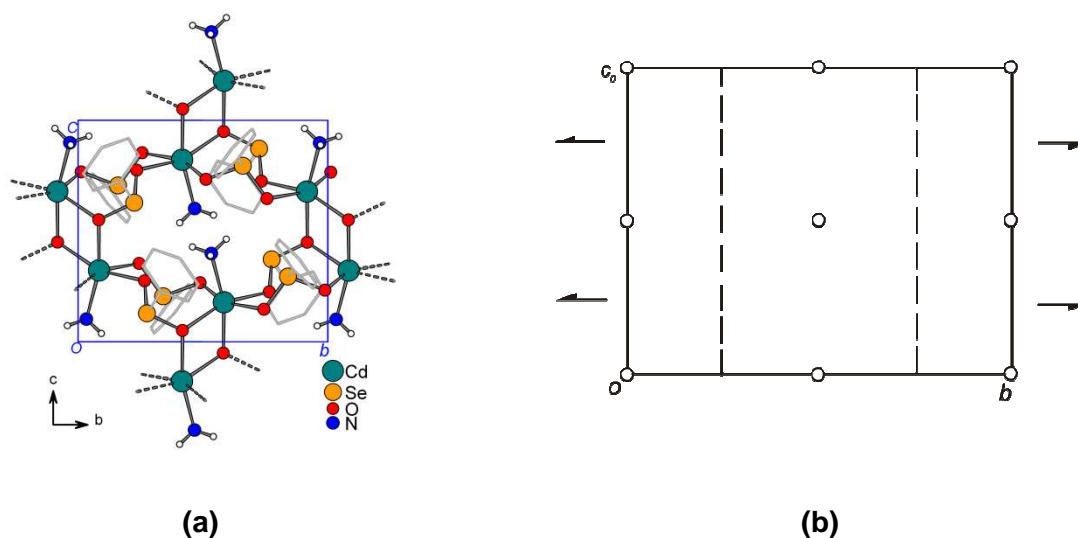


Figura 19: (a) Projeção da célula unitária do composto **3** na direção $[-100]$. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $P2_1/c$.

O átomo Cd1 em **3** apresenta uma geometria octaédrica distorcida, com um átomo de nitrogênio N1 da molécula de amônia e cinco átomos de oxigênio O11, O11ⁱⁱ, O12ⁱ, O21 e O22ⁱ provenientes dos ligantes fenilseleninato, como mostrado na Figura 20. Esta distorção na geometria em relação a um octaedro perfeito está associada ao modo de coordenação bifurcado do átomo de oxigênio O11 ao átomo Cd1, que forma um anel de quatro membros quando aplicada a operação de simetria $\bar{1}$ no centro do anel. A formação deste anel de quatro membros provoca uma maior tensão no ângulo de ligação O11–Cd–O11ⁱⁱ que é de 72,94(6)°, provocando esta distorção da geometria. Os principais ângulos e comprimentos de ligações do composto **3** estão listados na Tabela 10.

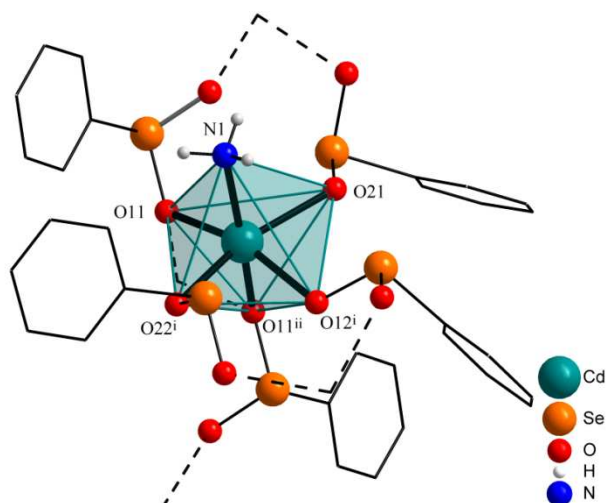


Figura 20: Geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto 3.

Operadores de simetria: ⁱ: 2-x, 1/2+y, 1/2-z; ⁱⁱ: 2-x, 1-y, -z.

Tabela 10: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 3.

	Comprimento (Å)		Ângulo (°)
Cd1–O11	2,3331(17)	O12 ⁱ –Cd1–N1	103,98(7)
Cd1–O11 ⁱⁱ	2,3115(15)	O12 ⁱ –Cd1–O11 ⁱⁱ	88,17(6)
Cd1–O12 ⁱ	2,2936(17)	N1–Cd1–O11 ⁱⁱ	166,29(7)
Cd1–O21	2,3292(18)	O12 ⁱ –Cd1–O21	81,06(6)
Cd1–O22 ⁱ	2,3480(18)	N1–Cd1–O21	86,57(7)
Cd1–N1	2,303(2)	O11 ⁱ –Cd1–O21	89,12(6)
		O12 ⁱ –Cd1–O11	160,40(6)
Se1–O11	1,7017(16)	O11–Cd1–O22 ⁱ	99,15(6)
Se1–O12	1,6717(18)	N1–Cd1–O11	95,40(7)
Se2–O21	1,6835(18)	O11 ⁱⁱ –Cd1–O11	72,94(6)
Se2–O22	1,6922(17)	O21–Cd1–O11	103,28(6)
		O12 ⁱ –Cd1–O22 ⁱ	78,51(6)
		N1–Cd1–O22 ⁱ	89,21(7)
		O11 ⁱⁱ –Cd1–O22 ⁱ	99,58(6)
		O21–Cd1–O22 ⁱ	157,46(6)

Operadores de simetria: ⁱ: 2-x; 1/2+y; 1/2-z; ⁱⁱ: 2-x; 1-y; -z; ⁱⁱⁱ: 2-x, -0,5+y, 0,5-z.

Em **3**, as distâncias das ligações Cd–O estão entre 2,2936(17) Å para Cd1–O12ⁱ a 2,3480(18) Å para Cd1–O22ⁱ. Estas ligações encontram-se próximas à média das ligações Cd–O buscadas no C.S.D.,³⁵ para compostos com geometria de coordenação similar, que é de 2,325(9) Å, Histograma 3, página 46. Existe uma variação no comprimento das ligações Cd–O que pode ser atribuído aos diferentes modos de coordenação do átomo de oxigênio ao centro metálico de cádmio. Para a ligação Cd1–N1 foi observada uma distância de 2,303(2) Å, valor próximo à média do comprimento de ligação Cd–N buscadas no C.S.D.³⁵ para centros de cádmio com geometria semelhante, que é de 2,324(6) Å, Histograma 6, página 47.

No ligante que contém o átomo Se1, as ligações Se1–O11 e Se1–O12 apresentam comprimentos de 1,7017(16) Å e 1,6717(18) Å respectivamente. Estas ligações apresentam uma diferença significativa em seu comprimento. A ligação Se1–O11 é mais longa, pois o átomo O11 está ligado a dois átomos de cádmio, o que enfraquece a ligação Se1–O11. As ligações Se–O no ligante que contém o átomo Se2 apresentam valores de comprimento muito próximos, o que indica a deslocalização da carga negativa no ânion seleninato. A formação da ligação de hidrogênio com o átomo O22 pode ser responsável pela diferença do comprimento de ligação do átomo O22–Se2. A Figura 21 representa as principais ligações químicas do composto **3**. Os dados de comprimento das principais ligações estão dispostos na Tabela 10.

Os átomos de oxigênio O12 e O22 são responsáveis por formarem ligações de hidrogênio intramoleculares com os átomos H1C e H1A da molécula de amônia, respectivamente, Figura 21. A formação destas ligações de hidrogênio têm grande influência no arranjo estrutural do composto **3**, pois a orientação das moléculas de amônia coordenadas ao cádmio é responsável pela formação destes anéis de 16 membros presentes na estrutura cristalina do composto **3**. A Tabela 11 traz os dados de comprimento e ângulos das ligações de hidrogênio intramoleculares para o composto **3**.

Tabela 11: Parâmetros geométricos das ligações de hidrogênio do composto 3.

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N1–H1A...O22 ^{iv}	0,89	2,40	3,267(3)	164,9
N1–H1C...O12	0,89	2,45	3,047(3)	124,5

Operadores de simetria: ^{iv}: 2-x; 1-y; 1-z.

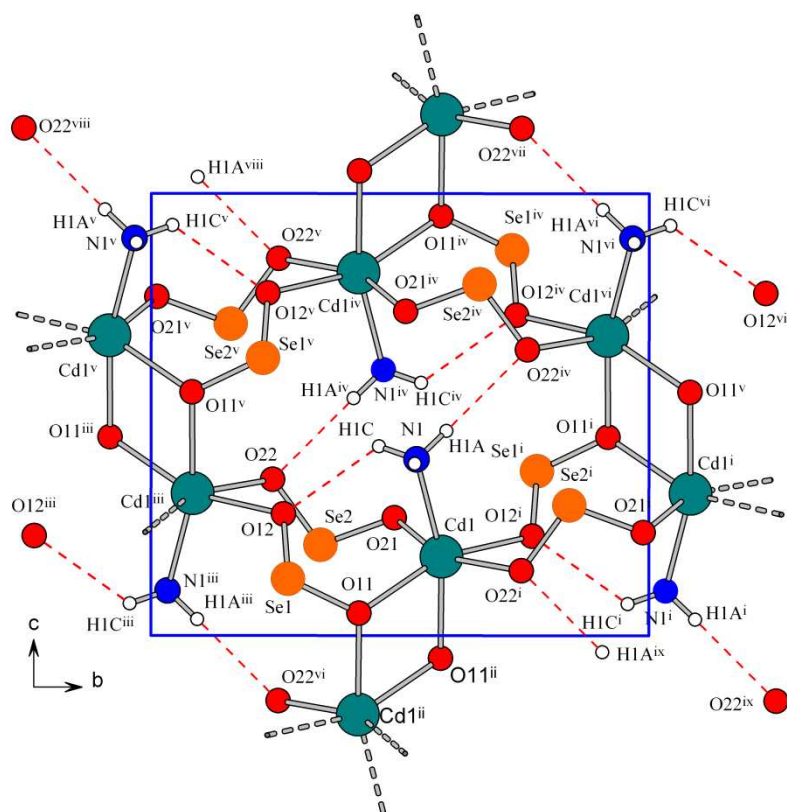


Figura 21: Principais ligações químicas no composto 3.

Operadores de simetria: ⁱ: $2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ⁱⁱ: $2-x, 1-y, -z$; ⁱⁱⁱ: $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ^{iv}: $2-x, 1-y, 1-z$; ^v: $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; ^{vi}: $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; ^{vii}: $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; ^{viii}: $2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; ^{ix}: $x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; ^x: $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$.

O composto **3** é um polímero de coordenação bidimensional que se estende paralelo ao plano cristalográfico *bc*. A geração do composto polimérico a partir de sua unidade assimétrica se dá através de pontes dos ligantes Se1 e Se2 na direção cristalográfica [010], os quais, juntamente com os átomos de cádmio, formam anéis de oito membros. A formação do polímero na direção cristalográfica [001] se dá através de pontes do átomo de oxigênio O11 do ligante Se1. Estas pontes de oxigênio entre os átomos de cádmio formam anéis de quatro membros, os quais contêm um centro de inversão em seu interior. Nestas redes poliméricas bidimensionais, a distribuição dos átomos de cádmio segue uma topologia 3^6 , Figura 22. Isto significa que cada átomo de cádmio é compartilhado por seis triângulos formados pela união dos átomos de cádmio através de pontes dos ligantes fenilseleninato - linhas sólidas - e ligações de hidrogênio - linhas pontilhadas.

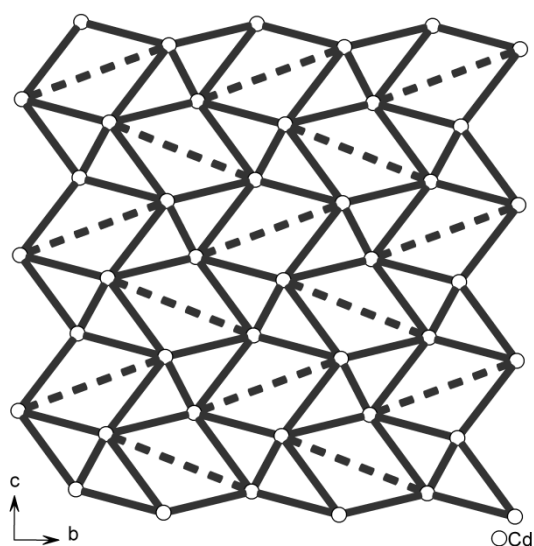


Figura 22: Topologia 3⁶ do composto 3.

O composto **3** apresenta no estado sólido uma estrutura em camadas formada a partir da sobreposição das redes poliméricas bidimensionais. Estas camadas estão sobrepostas de tal maneira que os ligantes fenilseleninato situam-se em lados opostos do plano *bc*, formando uma dupla camada de grupos fenílicos entre a lâmina inorgânica, como mostra a Figura 23. A distância entre as lâminas inorgânicas é de 15,1764(10) Å, próxima à distância do eixo equivalente *a*, 15,4202(10) Å.

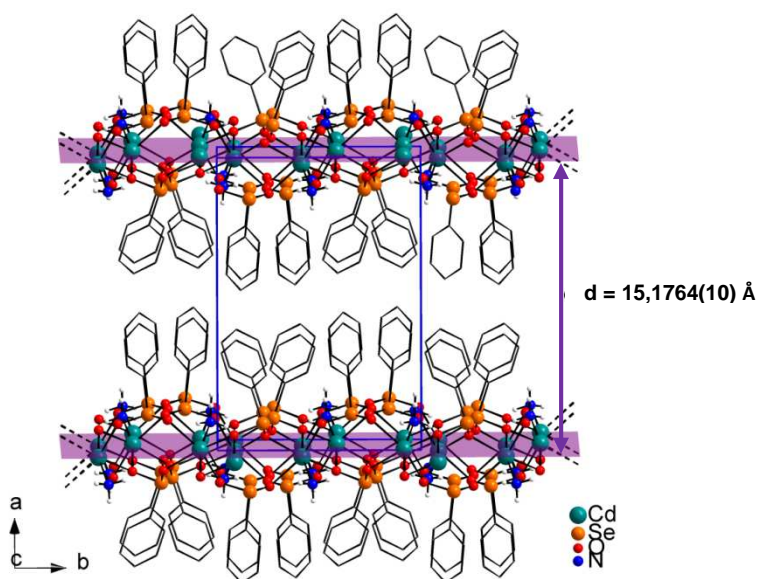


Figura 23: Estrutura lamelar do composto 3.

4.2.3 Discussão da estrutura cristalina do composto **4**

Cristais do composto $[\text{Cd}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2(\text{O}_2\text{SeOH})_2]$ **4** foram obtidos através da dissolução do composto $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{SePh})]$ **2** em uma solução 2:1:2 de amônia aquosa/etanol/piridina e evaporação lenta da solução. O composto *catena*-poli-[*bis*-(piridina- κN) cádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)] **4** teve sua estrutura determinada no grupo espacial $P\bar{1}$ ($\text{N}^\circ 2$).⁴⁹ O grupo espacial é centrossimétrico e apresenta a simetria de Laue $\bar{1}$, não existindo evidências de simetria superior. A unidade assimétrica do composto **4** é formada por um ânion fenilseleninato coordenada a partir de um átomo de oxigênio O1 e uma molécula de piridina coordenada a partir do seu átomo de nitrogênio N1 a metade de um átomo de cádmio Cd1. A fórmula mínima do composto **4** é formada por duas unidades assimétricas e é gerada por um centro de inversão (i : $1-x, 1-y, 1-z$), que coincide com a posição do átomo Cd1, Figura 24.

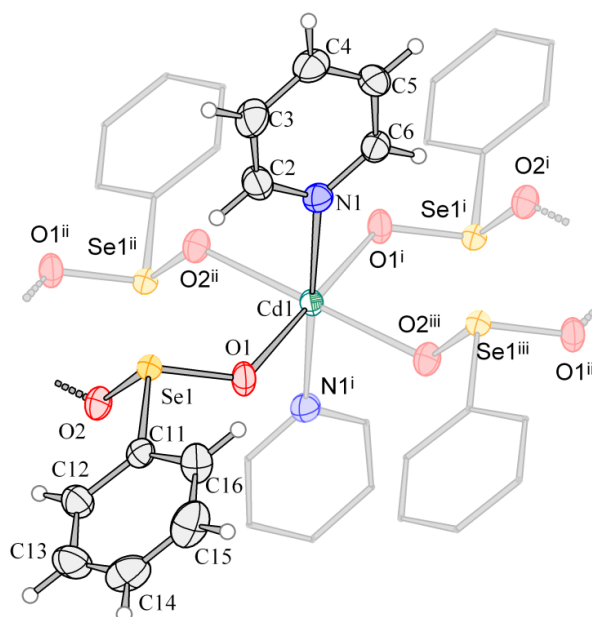


Figura 24: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto *catena*-poli-[*bis*-(piridina- κN)cádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)] **4**.

Operadores de simetria: i : $1-x, 1-y, 1-z$, ii : $2-x, 1-y, 1-z$, iii : $1+x, y, z$.

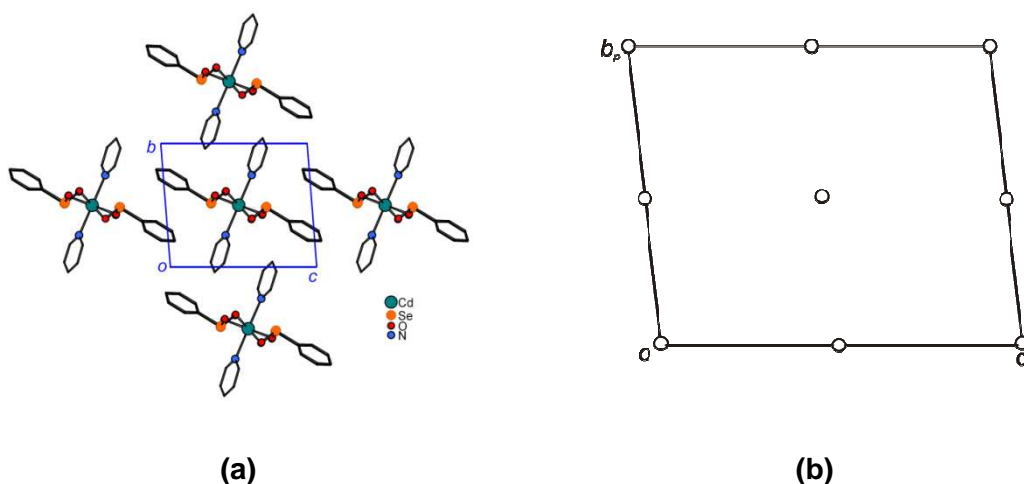


Figura 25: (a) projeção do conteúdo da célula unitária do composto 4 na direção cristalográfica [100]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $P1$.

O átomo Cd1 no composto 4 apresenta uma geometria octaédrica com quatro posições ocupadas por oxigênios O1, O1ⁱ, O2ⁱⁱ e O2ⁱⁱⁱ dos grupamentos fenilseleninato e duas posições ocupadas por átomos de nitrogênio N1 e N1ⁱ das moléculas de piridina em posição *trans*, Figura 26. A linearidade dos ângulos *trans* é devido ao centro de simetria (1) coincidente com o átomo de cádmio. Os ângulos de ligação *cis* formados pelos átomos de oxigênio e nitrogênio estão na faixa de 84,42(4)° a 93,64(5)°, muito próximos ao ângulo ideal (90°). A Tabela 12 traz os principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 4. As distâncias Se1–O1 e Se1–O2 dos grupos fenilseleninato são praticamente as mesmas, o que indica uma delocalização da carga negativa entre os dois átomos de oxigênio O1 e O2 e um caráter iônico bastante acentuado para as ligações O–Cd. A distância Cd1–O1 é menor que a distância Cd1–O2, com a última próxima à média das distâncias Cd–O encontradas em compostos semelhantes, que é de 2,327(6) Å, Histograma 4, página 46. A distância Cd–N é consideravelmente maior do que a média das distâncias encontradas em compostos semelhantes, Histograma 7, página 47.

Tabela 12: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 4.

Comprimentos (Å)		Ângulos (°)	
Cd–O1	2,2621(12)	Ângulos <i>trans</i>	180 °
Cd–O2	2,3281(11)	N1–Cd–O2	84,42(4)
Cd–N1	2,4091(14)	N1–Cd–O1	93,64(5)
Se1–O1	1,6841(13)	O2 ⁱⁱⁱ –Cd–O1	88,33(4)
Se1–O2	1,6831(11)	O2 ⁱⁱ –Cd–O1	91,67(4)

Operadores de simetria : ⁱ: 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ: 2-x,1-y, 1-z ; ⁱⁱⁱ: -1+x, y, z,

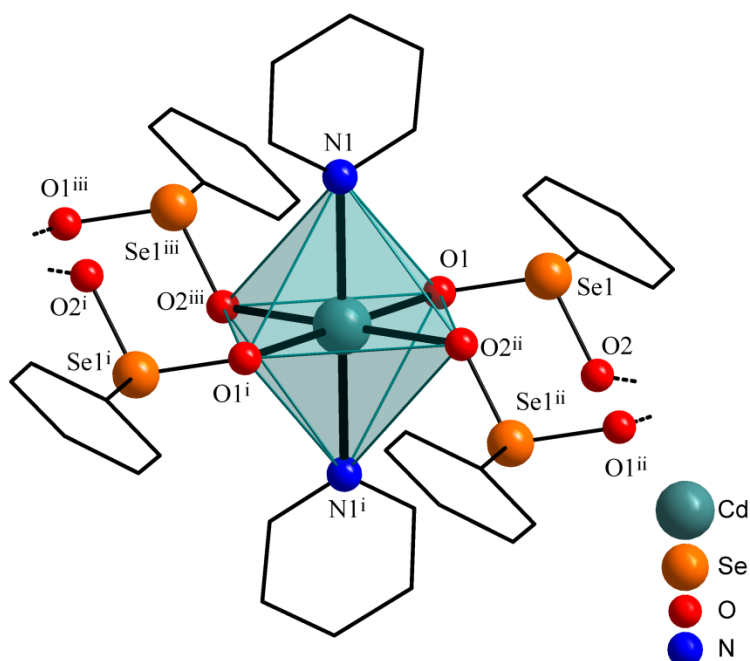


Figura 26: Geometria de coordenação do átomo de cádmio do composto 4.

Operadores de simetria : ⁱ: 1-x, 1-y, 1-z; ⁱⁱ: 2-x,1-y, 1-z ; ⁱⁱⁱ: -1+x, y, z,

A estrutura do composto 4 é um polímero de coordenação unidimensional que se estende paralelo ao eixo cristalográfico *a* através de pontes duplas do ligante fenilseleninato. O polímero tem um centro de inversão como única operação de simetria (ⁱ = 1-x, 1-y, 1-z). A conformação dos ligantes fenilseleninato difere ao longo da cadeia em relação à posição dos grupos fenílicos ligados ao átomo de selênio. Em um lado da cadeia os ligantes estão em posição *syn*, porém apresentam simetria *anti* em lados opostos da cadeia polimérica, Figura 27.

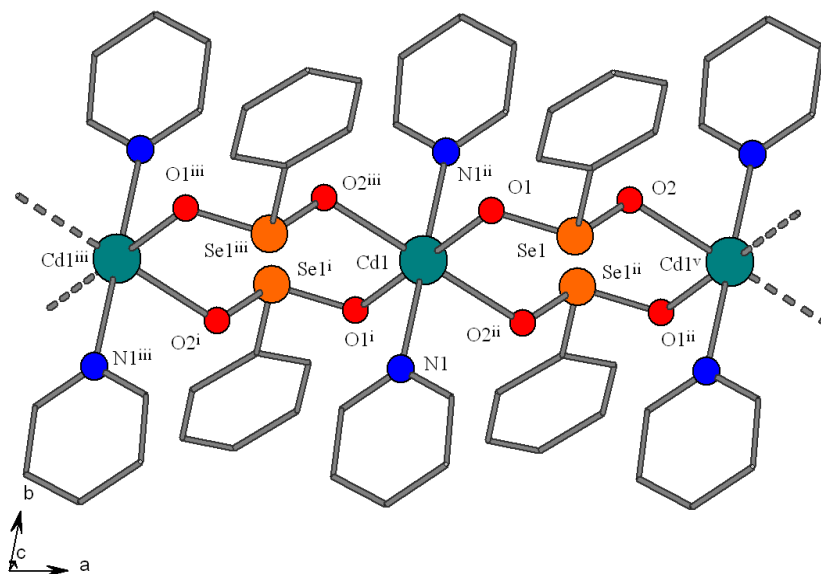


Figura 27: Representação da cadeia polimérica unidimensional do composto 4.

Operadores de simetria: ⁱ: 1-x, 1-y, 1-z, ⁱⁱ: 2-x, 1-y, 1-z, ⁱⁱⁱ: 1+x, y, z, ^{iv}: 1+x, y, z.

4.2.4 Discussão da estrutura cristalina do composto **5**

Cristais do composto $[\text{Cd}(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **5** foram obtidos através da dissolução do composto $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{SePh})]$ **2** em uma solução de amônia aquosa, adição de uma solução de 4,4'-bipiridina a esta solução, seguida de evaporação lenta da solução resultante. O composto *catena*-poli-[[cádmio(II)][*bis*-(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] dihidratado **5** teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $C2/c$, ($N^\circ 15$).⁴⁹ A unidade assimétrica do composto **5** contém um ligante fenilseleninato ligado pelo átomo O1, meia molécula de 4,4'-bipy ligada pelo átomo N1 e meio íon Cd^{2+} , Figura 28. Na unidade assimétrica, o átomo Cd1 está localizado sobre um eixo de roto-translação de ordem 2, paralelo ao eixo *b*, que operando através do operador ⁱ: $-x, y, \frac{1}{2}-z$, gera a fórmula mínima elementar do composto **5**, que é formada por duas unidades assimétricas. Além disso, duas moléculas de água na forma de solvato formam a fórmula mínima do composto. As moléculas de água foram retiradas da resolução da estrutura através da rotina SQUEEZE, como mencionado no Capítulo 3. O conteúdo de cela do composto é formado por quatro fórmulas mínimas, Figura 29.

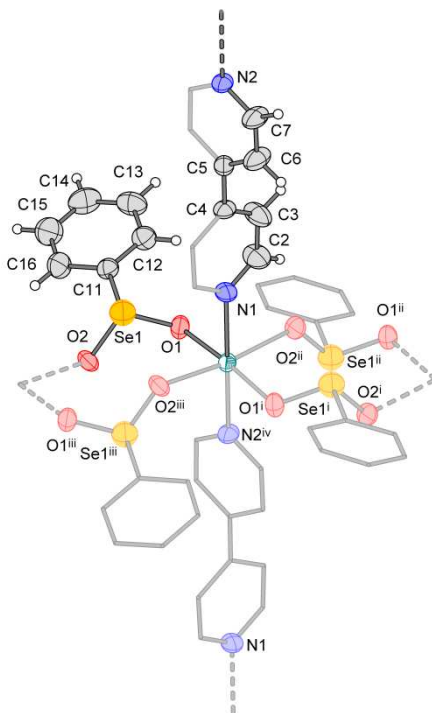


Figura 28: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto *catena*-poli-[[cádmio(II)][*bis*-(μ -4,4'-bipiridina- $\kappa^2 N, N'$)]-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2 O, O'$)] dihidratado **5**.

Operadores de simetria: ⁱ: $-x, y, 0,5-z$; ⁱⁱ: $x, -y, 0,5+z$; ⁱⁱⁱ: $-x, -y, -z$.

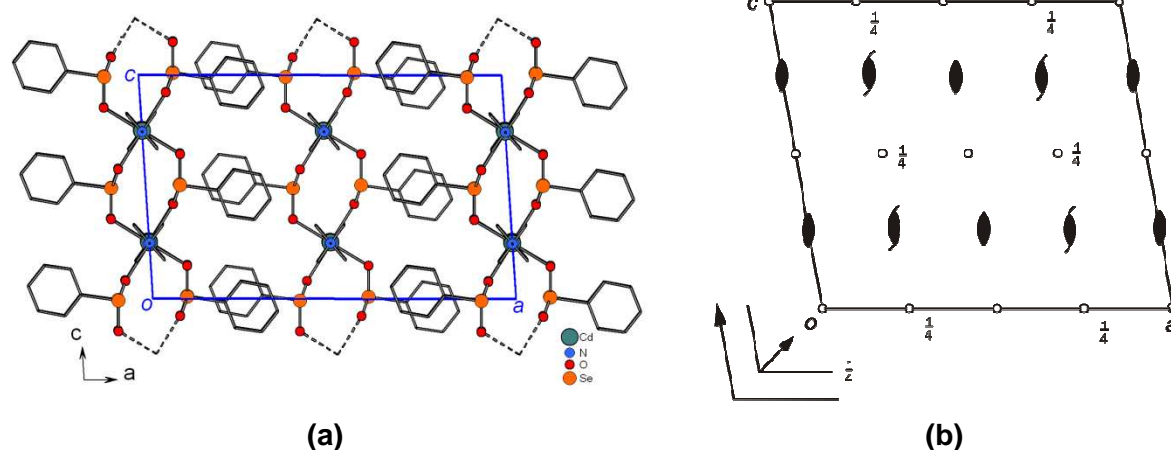


Figura 29: Representação da célula unitária do composto **5** na direção cristalográfica [010]; (b) Operações de simetria para o grupo espacial $C2/c$.

A geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto **5** é octaédrica, semelhante ao composto **4**, com quatro posições ocupadas por oxigênios O1, O1ⁱ, O2ⁱⁱ e O2ⁱⁱⁱ dos grupamentos fenilseleninato e duas posições ocupadas por átomos de nitrogênio N1 e N2^{iv} das moléculas de bipyridina em posição *trans*, N1–Cd1–N2^{iv} = 180°; Figura 30. Os ângulos entre os átomos de oxigênio *trans* estão entre 170,41(16) - 174,00(17)°. Os ângulos de ligação *cis* estão na faixa de 85,21(8) - 94,79(8)°, novamente muito próximos ao ângulo ideal (90°). A Tabela 13 traz os principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto **5**.

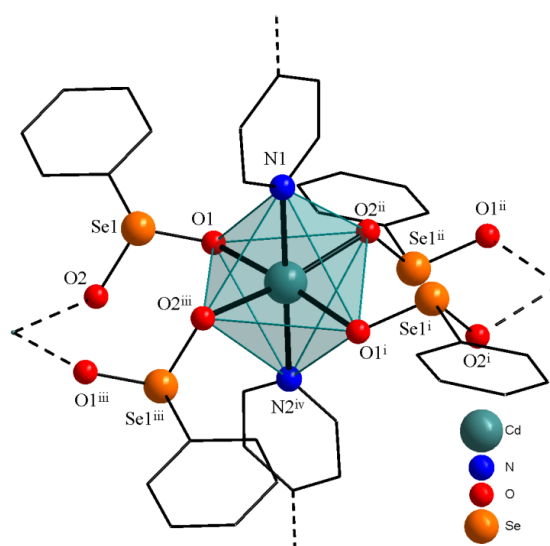


Figura 30: Geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto **5**.

Operadores de simetria: ⁱ: $-x; y; 0,5-z$; ⁱⁱ: $x; -y; 0,5+z$; ⁱⁱⁱ: $-x; -y; -z$; ^{iv}: $x; -1+y; z$.

Tabela 13: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto **5**.

Comprimentos (Å)		Ângulos (°)	
Cd1–O1	2,271(3)	O1 ⁱ –Cd1–O1	174,00(17)
Cd1–O2 ⁱⁱ	2,305(3)	O1–Cd1–O2 ⁱⁱⁱ	90,76(11)
Cd1–N1	2,378(5)	O1–Cd1–O2 ⁱⁱ	89,75(11)
Cd1–N2 ^{iv}	2,410(5)	O1 ⁱ –Cd1–N2 ^{iv}	87,00(9)
		O2 ⁱⁱ –Cd1–N1	85,21(8)
Se1– O1	1,678(3)	O2 ⁱⁱ –Cd1–O2 ⁱⁱⁱ	170,41(16)
Se1– O2	1,686(3)	O2 ⁱⁱ –Cd1–N2 ^{iv}	94,79(8)
		O1–Cd1–N1	93,00(9)
		N1–Cd1–N2 ^{iv}	180,0

Operadores de simetria: ⁱ: -x, y, 0,5-z; ⁱⁱ: x, -y, 0,5+z; ⁱⁱⁱ: -x, -y, -z; ^{iv}: x, -1+y, z; ^v: x, 1+y, z.

Os comprimentos de ligação Cd–O do composto **5** encontram-se na faixa de 2,271(3) Å a 2,305(3) Å, valores um pouco abaixo da média dos comprimentos de ligação Cd–O para compostos com geometria de coordenação semelhante, que é de 2,322 Å, como demonstrado no Histograma 4, página 46. O comprimento das ligações Cd–N estão entre 2,378(5) Å - 2,410(5) Å, valores consideravelmente maiores do que a média do comprimento de ligações Cd–N para este tipo de geometria de coordenação que é de 2,310 Å.³⁵ Os átomos de nitrogênio coordenam-se aos orbitais híbridos d^2sp^3 na direção do eixo z, o qual contém uma maior contribuição do orbital difuso dz^2 , que aumenta o comprimento da ligação Cd–N. A Figura 31 mostra as principais ligações químicas do composto **5**. As distâncias de ligação entre os átomos de Se–O, são equivalentes, pois suas diferenças não são maiores que três vezes o desvio padrão, sendo Se1–O1 = 1,678(3) Å e Se1–O2 = 1,686(3) Å, caracterizando assim a deslocalização da carga negativa do ânion fenilseleninato.

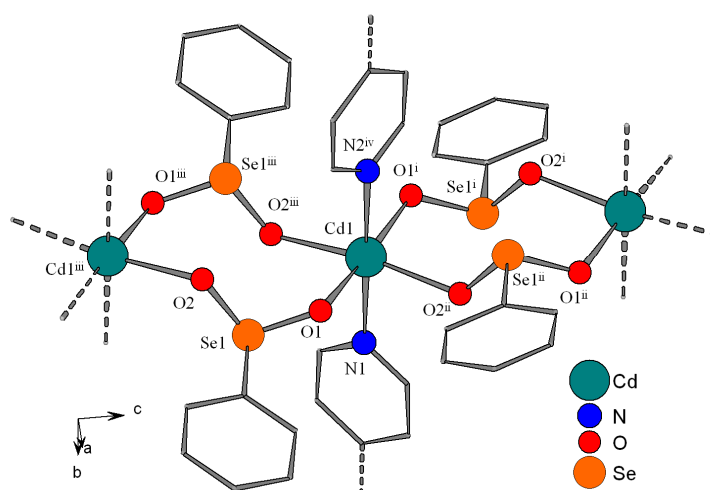


Figura 31: Principais ligações químicas do composto 5.

Operadores de simetria: ⁱ: $-x, y, 0,5-z$; ⁱⁱ: $x, -y, 0,5+z$; ⁱⁱⁱ: $-x, -y, -z$; ^{iv}: $x, -1+y, z$; ^v: $x, 1+y, z$.

A estrutura cristalina de **5** é na forma de um polímero bidimensional que se estende paralelo ao plano cristalográfico bc , como mostra a Figura 32. A extensão do polímero na direção cristalográfica $[010]$ é feita através de pontes de 4,4'-bipiridina, as quais coordenam com seus átomos de nitrogênio unindo as unidades octaédricas de Cd. Já para a extensão do polímero na direção cristalográfica $[001]$ ocorre a formação de pontes duplas do ligante fenilseleninato, o qual coordena ao centro metálico de Cd através de seus átomos de oxigênio. As operações de simetria envolvidas na geração do polímero são um centro de inversão (ⁱⁱⁱ: $-x, -y, z$), um eixo de rotação de segunda ordem (ⁱ: $-x, y, \frac{1}{2}-z$) e um plano de espelhamento/deslizamento c (^{iv}: $x, 1-y, z$). A conformação dos ligantes fenilseleninato difere ao longo da cadeia em relação à posição dos grupos fenílicos ligados ao selênio; estes adotam posição anti ao longo da cadeia. Estas pontes duplas de fenilseleninato são responsáveis pela formação de anéis de oito membros no interior da estrutura do polímero, Figura 34(a). Na Figura 34(b), pode-se notar a formação de um anel de 26 membros, formado através da união de quatro centros metálicos de Cd através das pontes de fenilseleninato somadas com as pontes da 4,4'-bipiridina. A topologia dos átomos de cádmio nestas redes bidimensionais é do tipo 4^4 , com camadas que não são igualmente sobrepostas, Figura 33.

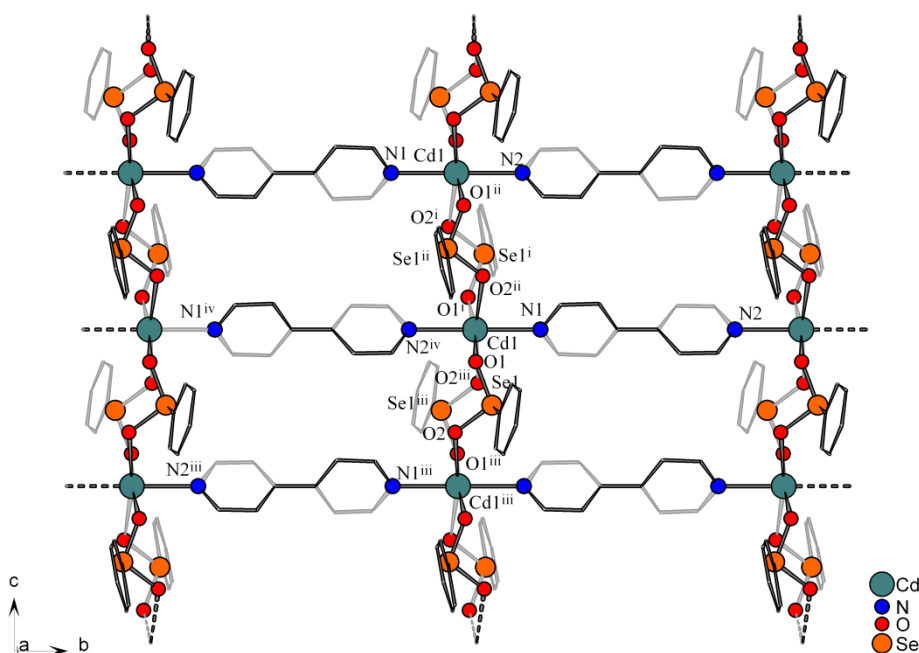


Figura 32: Representação da rede polimérica bidimensional do composto 5.

As ligações representadas em tom de cinza estão atrás do plano. Operadores de simetria: ⁱ: $-x, y, 0,5-z$; ⁱⁱ: $x, -y, 0,5+z$; ⁱⁱⁱ: $-x, -y, -z$; ^{iv}: $x, -1+y, z$; ^v: $x, 1+y, z$.

A formação dos anéis na estrutura cristalina é responsável pela formação de vãos no interior da estrutura. Estes vãos estão relacionados por simetria, sendo um vão por unidade assimétrica, ou seja, quatro vãos por cela unitária. Cada vão neste composto apresenta um volume de 109 \AA^3 , totalizando um volume de 436 \AA^3 – 17,3% do volume total da cela unitária. Neste caso, estes vãos são ocupados por moléculas de água, as quais tiveram sua contribuição de densidade eletrônica omitida da resolução da estrutura, como mencionado na página 51.

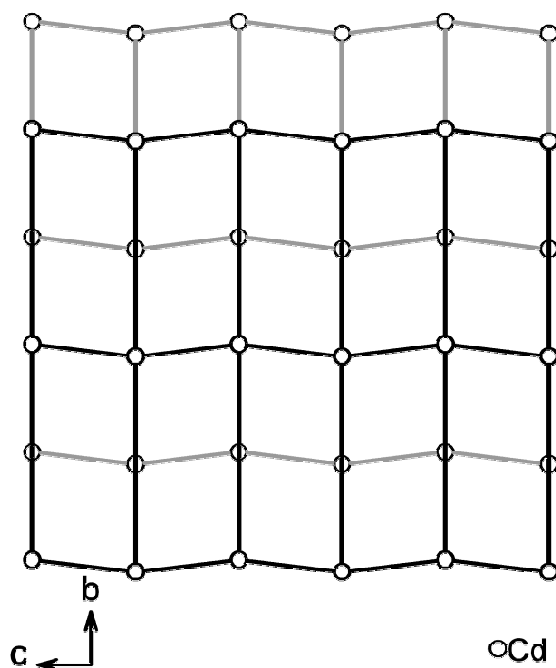


Figura 33: Redes bidimensionais sobrepostas com topologia 4^4 no composto 5.

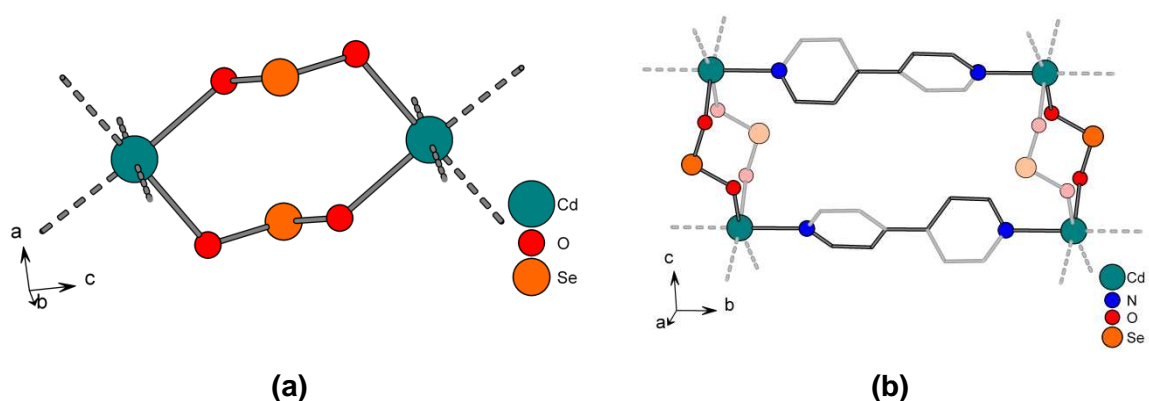


Figura 34: Anéis no interior da estrutura polimérica do composto 5.

(a) Formação de anéis de oito membros através de pontes duplas de fenilseleninato. (b) Formação de anéis de vinte e seis membros através da união de quatro centros metálicos por pontes de seleninato e 4,4'-bipy.

No composto **5**, as redes bidimensionais são sobrepostas em uma estrutura lamelar. Estas camadas estão sobrepostas de tal maneira que os ligantes fenilseleninato situam-se em lados opostos do plano bc , formando uma dupla camada de grupos fenílicos entre a lâmina inorgânica, Figura 35.

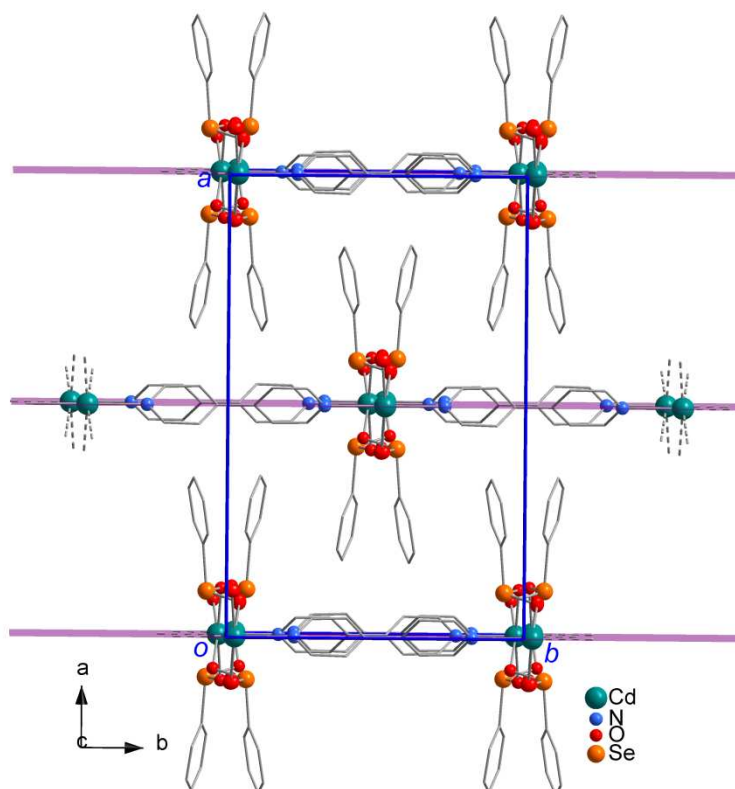


Figura 35: Estrutura lamelar do composto 5.

4.2.5 Discussão da estrutura cristalina do composto **6**

Cristais do composto $[\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_2\text{SePh})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$ **6** foram obtidos através da reação hidrotermal de acetato de cádmio com ácido fenilselenínico. O composto *catena*-poli-[aqua dicádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)] **6**, teve sua estrutura cristalina determinada no grupo espacial $P2_1/n$ (N $^\circ$ 14).⁴⁹ A unidade assimétrica da cela unitária do composto **6** contém um ânion fenilseleninato, meio ânion oxalato e uma molécula de água coordenados a partir dos seus átomos de oxigênio a um centro metálico de Cd, Figura 36. A fórmula mínima é composta de duas unidades assimétricas, contendo um ânion oxalato, dois ânions fenilseleninato, duas moléculas de água e dois átomos de cádmio e é gerada por um centro de inversão localizado na metade da distância $\text{C1}-\text{C1}^{\text{ii}}$ ($\text{ii} : -x, 2-y, -z$), Figura 37.

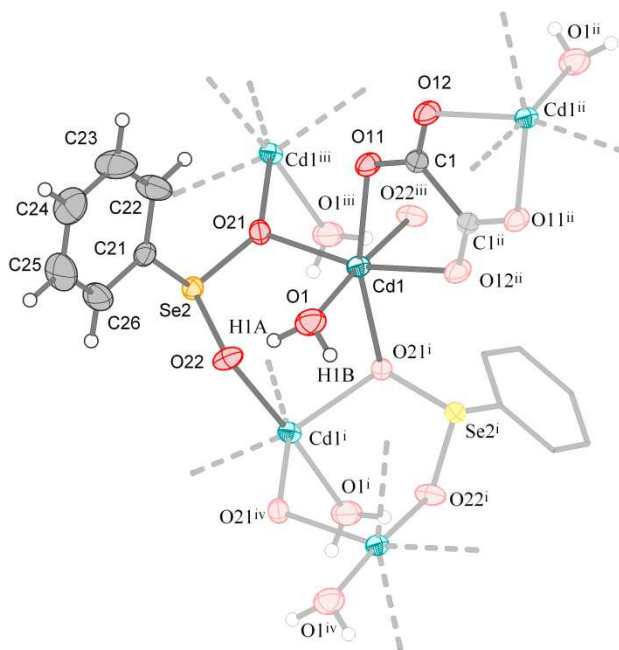


Figura 36: Projeção da estrutura molecular da unidade assimétrica do composto *catena*-poli-[aqua dicádmio(II)-*bis*-(μ -fenilseleninato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)-(μ -oxalato- $\kappa^2\text{O},\text{O}'$)] **6**.

Operadores de simetria: i^{i} : $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ii^{i} : $-x, 2-y, -z$; iii^{i} : $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; iv^{i} : $x, -1+y, z$.

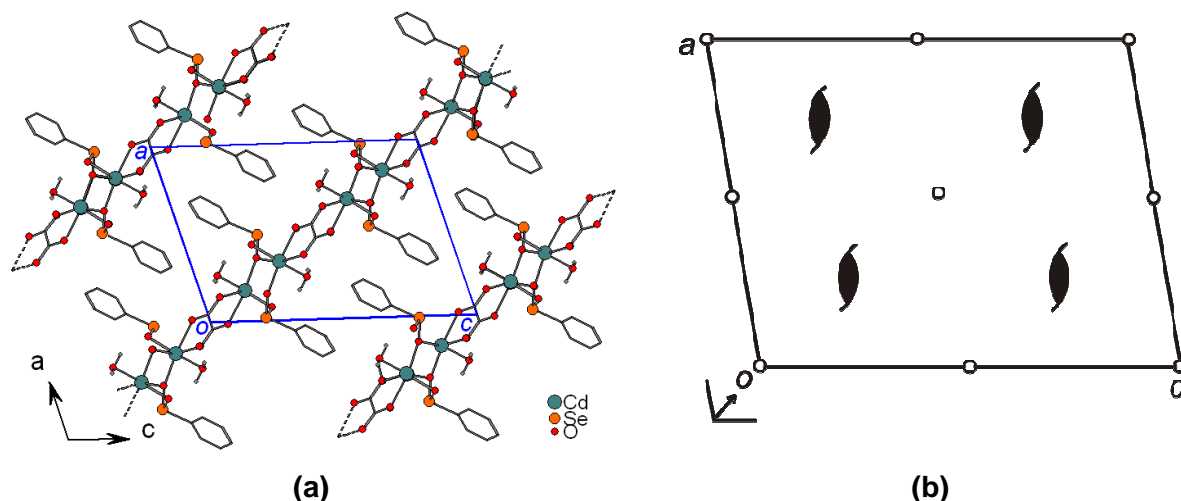


Figura 37: (a) Projeção da célula unitária do composto 6 na direção cristalográfica [010]. (b) Operações de simetria para o grupo espacial $P2_1/n$.

O átomo de cádmio apresenta uma geometria octaédrica distorcida, com seis átomos de oxigênio (O1, O11, O12ⁱⁱ, O21, O21ⁱ, O22ⁱⁱⁱ) na esfera de coordenação, como mostra a Figura 38. Esta distorção pode ser atribuída ao modo de coordenação quelante do ânion oxalato, o qual ocasiona uma diminuição no ângulo O11–Cd1–O12ⁱⁱ para 72,84(6)° (ideal = 90°) e aumento do ângulo O21–Cd1–O21ⁱ para 103,9(4) Å. Os principais ângulos e comprimentos de ligação para o composto 6 estão listados na Tabela 14.

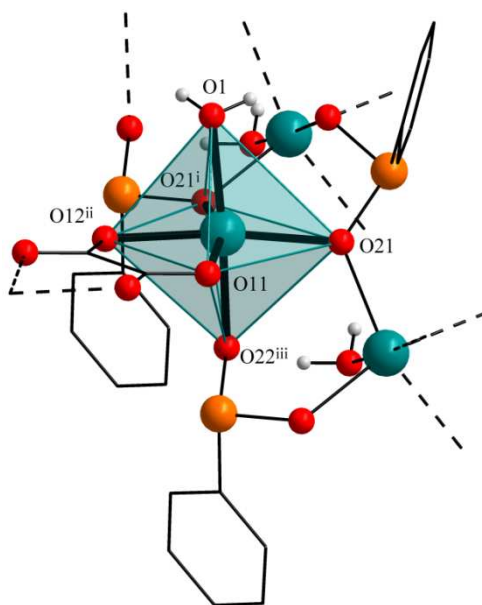


Figura 38: Geometria de coordenação do átomo de cádmio no composto 6.

Operadores de simetria: ⁱ: $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ⁱⁱ: $-x, 2-y, -z$; ⁱⁱⁱ: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Tabela 14: Principais comprimentos e ângulos de ligação para o composto 6.

Ângulo (°)		Comprimento (Å)	
Cd1–O1	2,334(2)	O21–Cd1–O21 ⁱ	103,9(4)
Cd1–O11	2,3052(16)	O21 ⁱ –Cd1–O12 ⁱⁱ	91,24(6)
Cd1–O12 ⁱⁱ	2,2869(18)	O21–Cd1–O22 ⁱⁱⁱ	85,29(6)
Cd1–O21	2,2798(16)	O21 ⁱ –Cd1–O22 ⁱⁱⁱ	87,47(5)
Cd1–O21 ⁱ	2,2844(15)	O12 ⁱⁱ –Cd1–O22 ⁱⁱⁱ	92,38(7)
Cd1–O22 ⁱⁱⁱ	2,2928(16)	O21–Cd1–O11	91,81(6)
Se2–O21	1,7102(16)	O11–Cd1–O1	92,87(7)
Se2–O22	1,6835(16)	O12 ⁱⁱ –Cd1–O11	72,84(6)
		O22 ⁱⁱⁱ –Cd1–O11	88,61(6)
C1–O11	1,262(3)	O21–Cd1–O1	98,00(7)
C1–O12	1,244(3)	O21 ⁱ –Cd1–O1	90,17(7)
		O12 ⁱⁱ –Cd1–O1	84,87(8)
		O22 ⁱⁱⁱ –Cd1–O1	176,34(7)
		O21–Cd1–O12 ⁱⁱ	164,55(6)
		O21 ⁱ –Cd1–O11	163,43(6)

Operadores de simetria: ⁱ: $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ⁱⁱ: $-x, 2-y, -z$; ⁱⁱⁱ: $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

Os comprimentos de ligação Cd–O no composto **6** estão na faixa de 2,2798(16) a 2,334(2) Å. Estas ligações encontram-se próximas à média das ligações Cd–O buscadas no C.S.D.³⁵ para compostos com geometria de coordenação similar, que é de 2,287 Å. O resultado completo da busca está apresentado no Histograma 5, página 46. Apesar de os átomos de oxigênio ligados ao átomo de cádmio estarem associados a ligantes diferentes, não existe uma grande variação no comprimento de ligação Cd–O para o composto **6**.

O comprimento da ligação Se2–O21 é significativamente maior que o comprimento da ligação Se2–O22, o que sugere uma maior contribuição da estrutura de ressonância que contenha a carga parcialmente localizada no átomo O22. O átomo O21 realiza uma ponte, coordenando-se a dois átomos de cádmio, enquanto que o

átomo O22 coordena-se apenas a um átomo de cádmio. Os diferentes modos de coordenação dos átomos O21 e O22 provocam um quebra da degenerescência das ligações Se–O. As ligações do ânion oxalato apresentam uma pequena variação de comprimento, mas esta variação está dentro do erro experimental. Sendo assim, é possível considerar as distâncias C1–O11 e C1–O12 como sendo equivalentes.

A estrutura do composto **6** apresenta-se na forma de um polímero de coordenação bidimensional que se estende paralelo ao plano cristalográfico (101), Figura 39. A rede polimérica de **6** é gerada através das operações de simetria $\bar{1}$ (ii : $-x, 2-y, -z$) localizado no centro da ligação C–C do ânion oxalato, um eixo de rototranslação 2_1 (iii : $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$) e de um plano de espelhamento/deslizamento na direção n , Figura 37(a) e (b). A extensão da rede polimérica na direção [101] se dá através de pontes do ânion oxalato, enquanto que, para a extensão da cadeia polimérica na direção [010] são formadas pontes do ligante fenilseleninato, Figura 39. A distribuição dos átomos de cádmio nesta rede bidimensional adota uma topologia $(3^3, 4^2)$, onde cada átomo é compartilhado por três triângulos (3^3) e dois quadrados (4^2), como mostra a Figura 40.

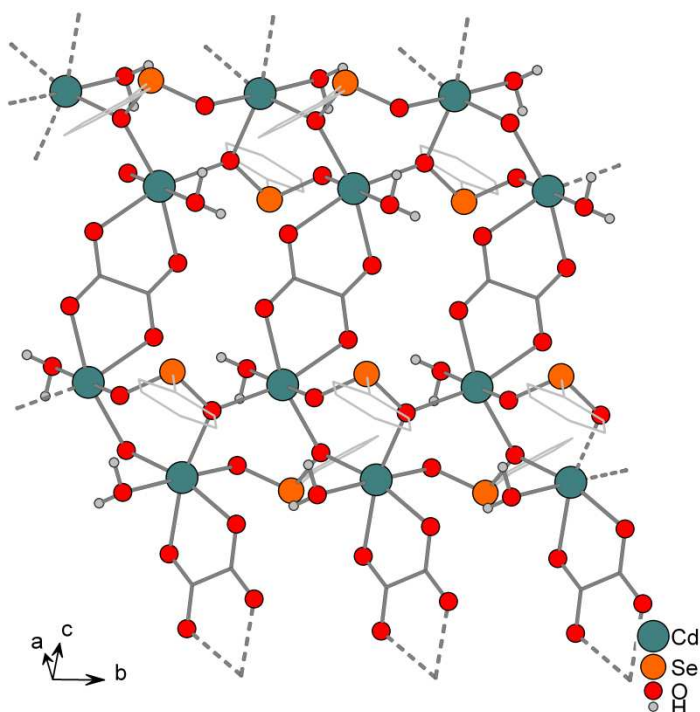


Figura 39: Representação da cadeia polimérica bidimensional do composto **6** no plano cristalográfico (10-1).

4.3 Aspectos gerais das estruturas

O objetivo desta seção é analisar os modos de coordenação do ligante seleninato e os comprimentos das principais ligações dos compostos discutidas neste trabalho, comparando o estudo realizado no Capítulo 2 com os dados experimentais obtidos por difração de raios-X em monocristal. Neste estudo foi apresentado um novo modo de coordenação, o qual um ligante fenilseleninato conecta três centros metálicos, como nos compostos **3** e **6**.

Vimos no Capítulo 2 que as ligações Se–O no ligante são degeneradas, a menos que um agente externo possa quebrar esta degenerescência. Quando as ligações são degeneradas, elas apresentam comprimentos com valores muito próximos, enquanto a quebra da degenerescência causa a formação de ligações Se–O de comprimentos diferentes, que apresentam caráter de ligações simples e duplas. No composto **1**, o ligante fenilseleninato forma uma ponte entre dois átomos de zinco, Figura 42(a). As distâncias Se–O apresentam valores muito próximos, Tabela 16, o que sugere a deslocalização da carga negativa do ânion. A pequena diferença de comprimento pode estar associada a um efeito de coordenação, pois para cada ligação Zn–O mais longa existe uma ligação Se–O mais curta, Tabela 16. No composto **3** existem dois modos de coordenação diferentes para o ânion seleninato, Figura 42(b). O ligante que contém o átomo Se₂ forma uma ponte entre dois átomos de cádmio e apresenta os valores de distância Se–O muito próximos, caracterizando a deslocalização da carga negativa do ânion. Já o ligante que contém o átomo Se₁ está realizando uma ponte entre três átomos de Cd. A diferença do modo de coordenação para cada átomo de oxigênio provoca uma quebra da degenerescência da ligação Se–O, fazendo com que os comprimentos das ligações sejam diferentes. O maior comprimento de ligação está associado ao átomo O11, que está coordenado a dois átomos de cádmio, Tabela 16. Nos compostos **4** e **5**, o modo de coordenação do ligante seleninato é semelhante, Figura 42(c) e (d). Nos dois casos, o ligante realiza ponte entre dois átomos de cádmio, e os comprimentos de ligação Se–O são muito próximos, Tabela 16, caracterizando a deslocalização da carga negativa do ânion. No composto **6**, o ligante fenilseleninato realiza ponte entre três átomos de cádmio, Figura 42(e). Assim como no composto **3**, os diferentes modos de coordenação entre os átomos de oxigênio e o cádmio quebram a degenerescência da liga-

ção, fazendo com que as ligações Se–O apresentem comprimentos diferentes, Tabela 16. Esta análise dos modos de coordenação permite-nos concluir que, quando os átomos de oxigênio do ligante fenilseleninato estão coordenados igualmente aos metais zinco ou cádmio, o ligante apresenta a carga negativa deslocalizada, o que torna os comprimentos de ligação Se–O muito próximos. Quando os átomos de oxigênio do ligante estão coordenados de modos diferentes aos átomos de cádmio, ocorre a quebra da degenerescência das ligações Se–O, fazendo com que a carga negativa do ânion fique parcialmente localizada.

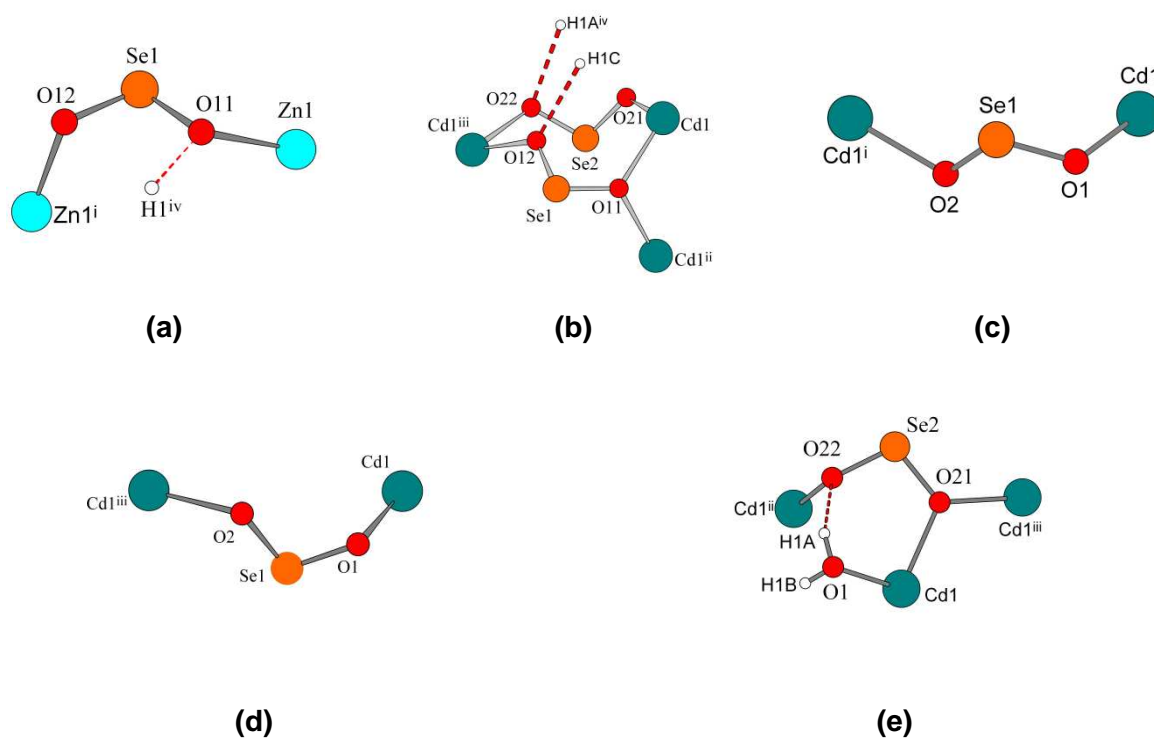


Figura 42: Modos de coordenação do ligante nos compostos 1 (a); 3 (b); 4 (c); 5 (d) e 6 (e).

Através do cálculo do grau de covalência de Sanderson,⁵¹ notou-se que o grau de covalência da ligação M–O apresenta uma pequena relação com o comprimento de ligação M–O nestes compostos, Figura 43. Notou-se que, quanto maior o grau de covalência da ligação Cd–O, menor o comprimento da ligação. Quando se comparou o comprimento de ligação Cd–O com o comprimento da ligação Se–O correspondente, Figura 44, também não foi observada uma tendência que relacione os comprimentos de ligação. Em alguns casos, um maior comprimento de ligação Cd–O é acompanhado de um maior comprimento de ligação Se–O, enquanto em

outros casos isso não ocorre. Isso pode ser atribuído a efeitos de empacotamento e a efeitos de coordenação. Um empacotamento mais denso provoca um encurtamento das ligações, por questões de espaço, enquanto que diferentes modos de coordenação provocam degenerescência nas ligações, alterando seus comprimentos. A análise não inclui o composto **1**, pois este não apresenta outro comparativo.

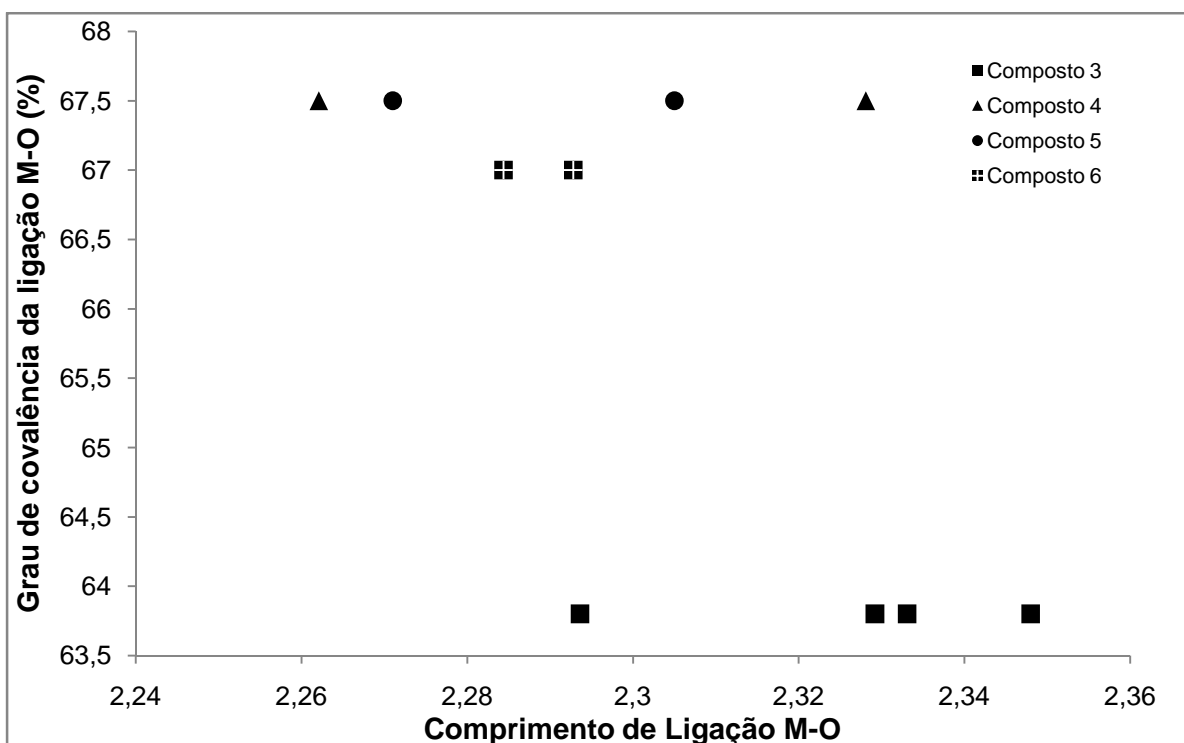


Figura 43: Grau de covalência de Sanderson versus comprimento de ligação M-O.

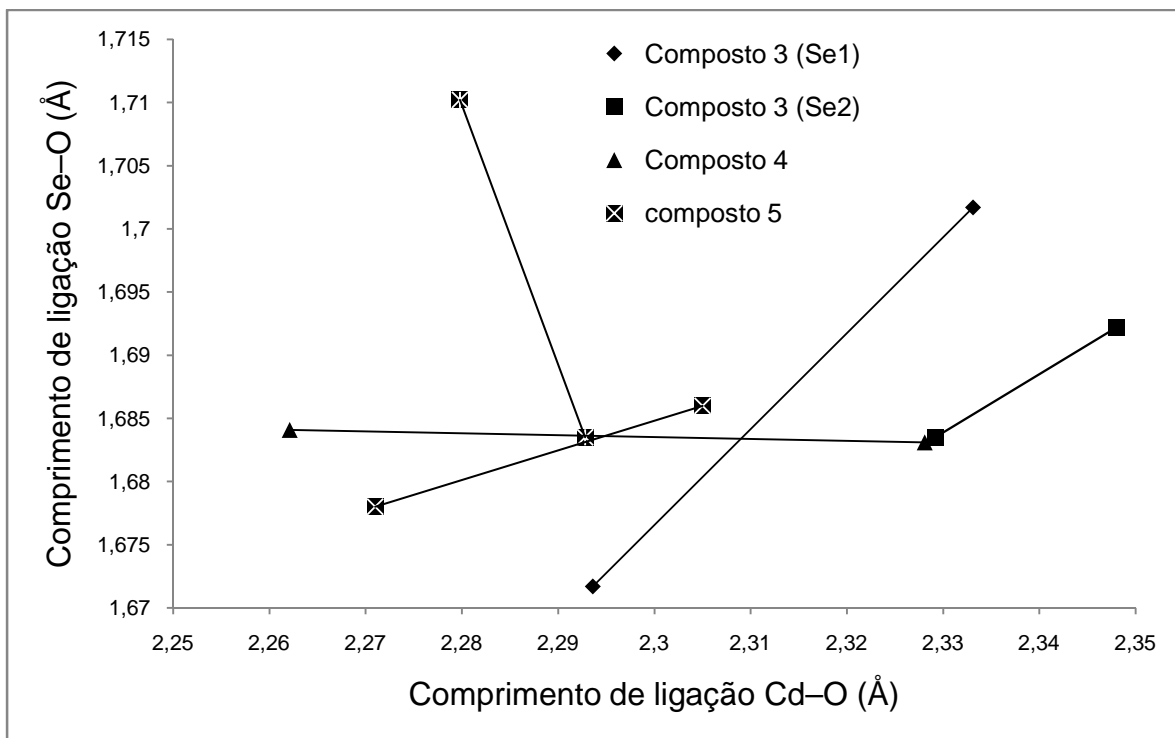


Figura 44: Relação do comprimento de ligação Cd–O com o comprimento de ligação Se–O.

Tabela 16: Principais comprimentos de ligação dos ligantes e dos centros metálicos nos compostos 1, 3-6.

Composto 1					
Se1–O11	1,6753(14)	Zn1–O12 ⁱ	1,9932(15)	Zn1–O11	2,1364(3)
Se1–O12	1,6951(13)	Zn1–O1	2,004(3)	H1...O11 ^{iv}	1,99(5)
Composto 3					
Se1–O11	1,7017(16)	Cd1–O11	2,3331(17)	H1A ^{iv} ...O22	2,40
Se1–O12	1,6717(18)	Cd1–O12 ⁱ	2,2936(17)	H1C...O12	2,45
Se2–O21	1,6835(18)	Cd1–O21	2,3292(18)		
Se2–O22	1,6922(17)	Cd1–O22 ⁱ	2,3480(18)		
Composto 4					
Se1–O1	1,6841(13)	Cd–O1	2,2621(12)	Cd–N1	2,4091(14)
Se1–O2	1,6831(11)	Cd–O2	2,3281(11)		
Composto 5					
Se1–O1	1,678(3)	Cd1–O1	2,271(3)	Cd1–N1	2,378(5)
Se1–O2	1,686(3)	Cd1–O2 ⁱⁱ	2,305(3)	Cd1–N2 ^{iv}	2,410(5)
Composto 6					
Se2–O21	1,7102(16)	Cd1–O21 ⁱ	2,2844(15)	Cd1–O11	2,3052(16)
Se2–O22	1,6835(16)	Cd1–O12 ⁱⁱ	2,2869(18)	Cd1–O1	2,334(2)
		Cd1–O22 ⁱⁱⁱ	2,2928(16)	Cd1–O21	2,2798(16)

4.4 Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho foram registrados entre 400 a 4000 cm^{-1} , e a seguir serão apresentadas as principais bandas de absorção observadas, com as respectivas correlações existentes segundo a literatura. O tópico de interesse desta análise no decorrer deste trabalho foi evidenciar a presença do ligante fenilseleninato e de outros co-ligantes e solventes coordenados nos compostos sintetizados. Para a análise dos compostos após a síntese, foram adotados três itens a serem observados: **(a)** observação dos movimentos vibracionais do anel aromático do ligante fenilseleninato;^{52,53} **(b)** observação de movimentos vibracionais do grupo seleninato;^{23,24,25} **(c)** caracterização de outros ligantes coordenados, como H_2O , NH_3 , py e 4,4'-bpy.^{52,53} Os espectros de análise de infravermelho são mostrados no Anexo A.

A principal observação feita neste estudo é a coordenação do ânion seleninato aos metais zinco e cádmio. A pequena diferença entre os valores de $\nu(\text{Se}-\text{O})$ simétrico e assimétrico sugere um modo de coordenação O,O' do ligante seleninato. Outra evidência deste modo de coordenação está no surgimento de bandas na região de 400-440 cm^{-1} , as quais podem estar associadas a modos vibracionais $\nu(\text{O}-\text{M})$.

Tabela 17: Principais bandas no espectro de infravermelho para os compostos 1 a 5 e ácido fenilselenínico (cm^{-1}).

Atribuição	Freqüência	Freqüência	Freqüência	Freqüência	Freqüência	Freqüência
	Ácido	1	2	3	4	5
$\nu(\text{Se}-\text{O})$	789,3 e	778,1 e	799,7 e	791,4 e	792,0	775,7 e
	825,8	821,7	855,9	814,5		807,3
$\nu(\text{Se}-\text{C})$	687,8	687,0	691,1	690,1	690,0	689,3
$\nu(\text{M}-\text{O})$	–	436,2	420,1	420,9	404,5	419,2
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1059,8	1069,9	1071,6	1066,6	1070,8	1073,5
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1476,3	1439,6	1438,7	1438,5	1440,3	1402,2
$\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{in}})$	3058,0	3048,7	3049,1	3054,5	3060,1	–
$\delta(\text{C}-\text{N})$	–	–	–	–	1596,1	1602,5
$\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{H})$	3445,5	3443,1	3404,7	–	–	3421,5
$\nu_{\text{s}}(\text{N}-\text{H})$	–	–	–	3376,7	–	–

4.5 Análise termogravimétrica

A técnica de análise termogravimétrica foi apresentada no Capítulo 1, item 1.6. A partir de agora será feita uma discussão sobre os possíveis processos de decomposição térmica dos compostos sintetizados, de acordo com os gráficos registrados após o experimento. Os termogramas completos das análises estão dispostos no Anexo B. Através do cálculo da contribuição de cada componente na massa molecular dos compostos, é sugerido um processo de decomposição que leva em conta a massa perdida com o aumento da temperatura. Estes cálculos levaram a hipóteses coerentes sobre os processos de decomposição, as quais foram testadas e comprovadas experimentalmente através da caracterização dos produtos formados durante o processo de decomposição térmica do composto **2**, que foi utilizado como padrão.

Os compostos deste trabalho apresentaram dois tipos de decomposição térmica. Um para o composto de zinco, composto **1**, e outro para os compostos de cádmio, compostos **2** a **5**. Nos dois casos, primeiramente ocorre a liberação do solvente ou dos co-ligantes, que estão coordenados aos metais ou em forma de solvato no interior da estrutura cristalina. Em seguida ocorre a eliminação de Ph_2Se , que ocorre entre 300 e 320 °C. O produto de decomposição foi coletado e analisado por espectroscopia de massa acoplado à cromatografia gasosa, Figura 45. Os dados completos da análise estão dispostos no anexo D.

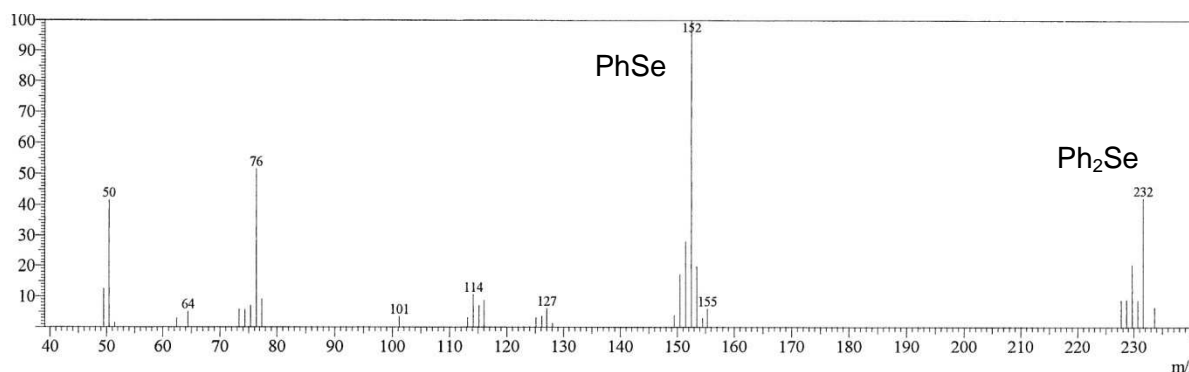


Figura 45: Gráfico de análise de espectroscopia de massa para o produto de decomposição do composto **2**.

Após a eliminação de Ph_2Se , temos a formação de SeO_4Zn no composto **1** e SeO_4Cd nos compostos **2** a **5**. Aumentando-se a temperatura temos duas formas de

decomposição. No caso do composto de zinco, a 332 °C ocorre a liberação de SeO_3 , restando óxido de zinco como produto final de decomposição. Isso não ocorre com os compostos de cádmio. Nesses compostos, o selenato de cádmio é reduzido a selenito pela eliminação de $\frac{1}{2}$ de O_2 a uma temperatura entre 432-450 °C. Após a redução, o selenito é eliminado, restando apenas cádmio como produto de decomposição. Esta diferença no modo de decomposição do composto de zinco em relação aos compostos de cádmio acontece porque o zinco é um metal mais duro que o cádmio, tornando a ligação Zn–O mais estável frente à decomposição térmica quando comparado com a ligação Cd–O. Para comprovar a formação do selenito de cádmio no processo de decomposição dos compostos de cádmio, o produto de decomposição foi submetido à análise de raios-X de pó, a qual confirmou a presença de selenito de cádmio, além de uma pequena quantidade de seleneto de cádmio e de outro componente não identificado, Figura 46.

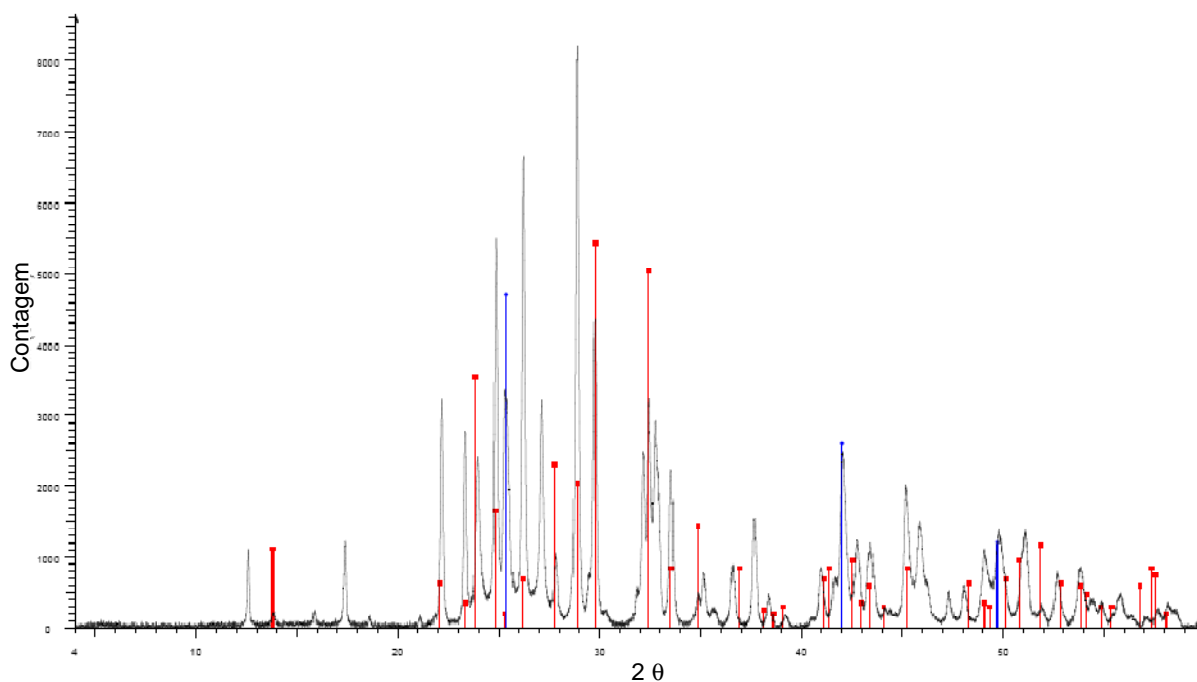
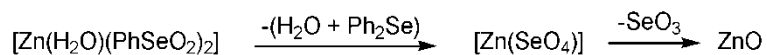
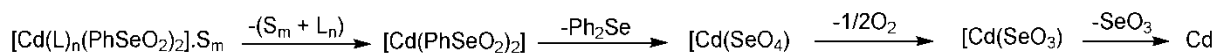


Figura 46: Análise de raios-X em pó para do produto de decomposição térmica do composto 2.

As análises de decomposição térmica dos compostos deste trabalho apresentaram, em todos os casos, os valores experimentais das perdas de massa bem próximos aos valores teóricos. Esta característica, aliada à caracterização dos produtos de decomposição, permitiu montar um esquema genérico para a decomposição dos compostos, que é apresentado a seguir, junto com os gráficos e tabelas de dados das análises.



Esquema 9: Processo de decomposição térmica do composto 1.



2 - L = H₂O; n = 1 3 - L = NH₃; n = 1 4 - L = py; n = 2 5 - L = 4,4'-bipy; n = 1; S = H₂O; m = 2

Esquema 10: Processo de decomposição térmica dos compostos 2 a 5.

Tabela 18: Dados de análise termogravimétrica do composto 1.

T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (mg)	Possível perda	Perda de massa (%)	
				Experimental	Teórico
292	317	4,17	H ₂ O + Ph ₂ Se	55,65	54,82
332	532	1,76	SeO ₃	23,45	27,62
				79,1	82,44

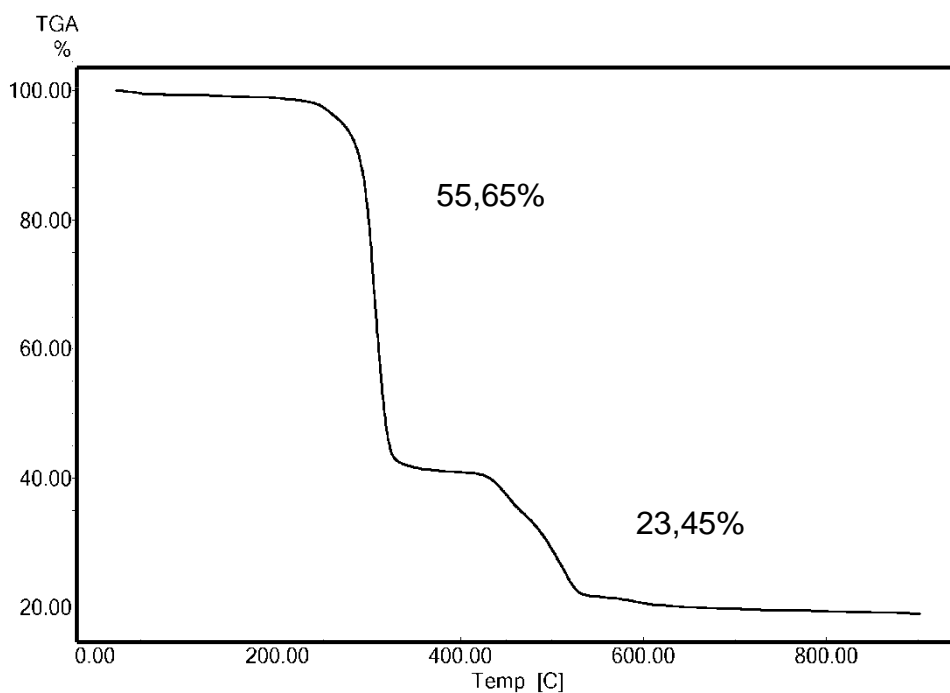
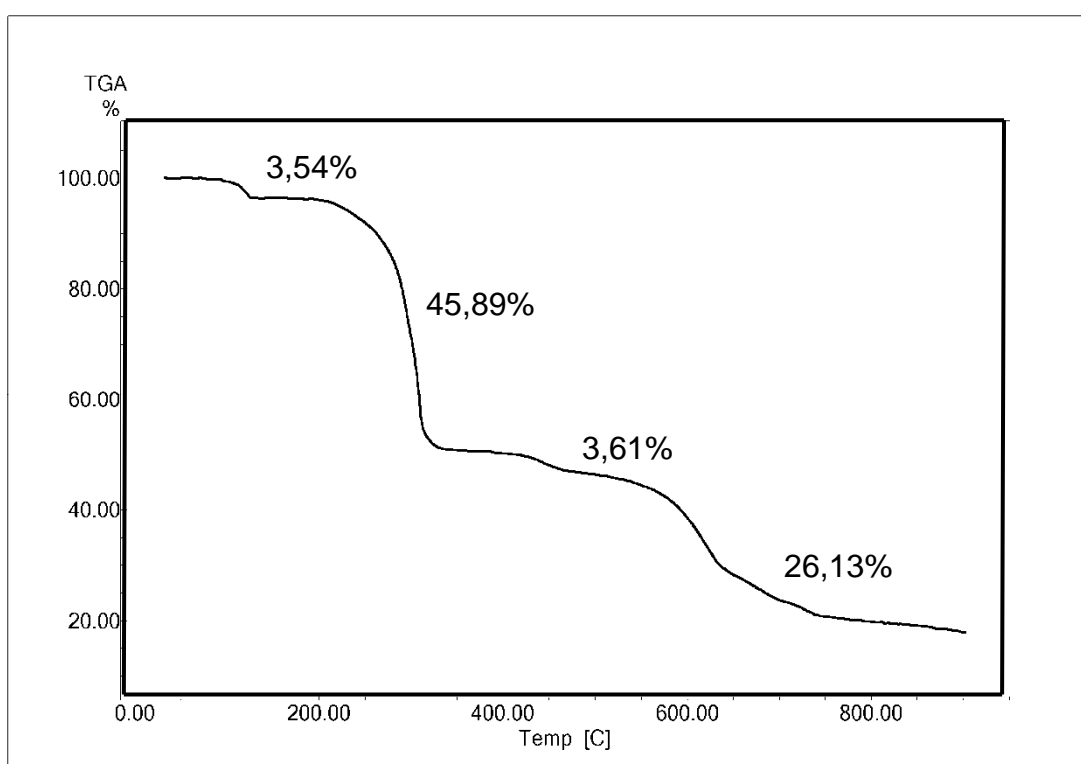


Figura 47: Análise termogravimétrica para o composto 1.

Tabela 19: Dados de análise termogravimétrica do composto 2.

T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (mg)	Possível perda	Perda de massa (%)	
				Experimental	Teórico
99	125	0,05	H ₂ O	3,54	3,55
289	313	0,69	Ph ₂ Se	45,89	46,02
432	458	0,05	½O ₂	3,61	3,15
578	659	0,39	SeO ₃	26,13	25,06
				79,17	77,78

**Figura 48: Análise termogravimétrica para o composto 2.****Tabela 20: Dados de análise termogravimétrica do composto 3.**

T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (mg)	Possível perda	Perda de massa (%)	
				Experimental	Teórico
101	146	0,12	NH ₃	4,15	3,55
287	303	1,35	Ph ₂ Se	47,32	46,02
450	468	0,10	½O ₂	3,59	3,15
606	665	0,68	SeO ₃	23,92	25,06
				78,98	77,78

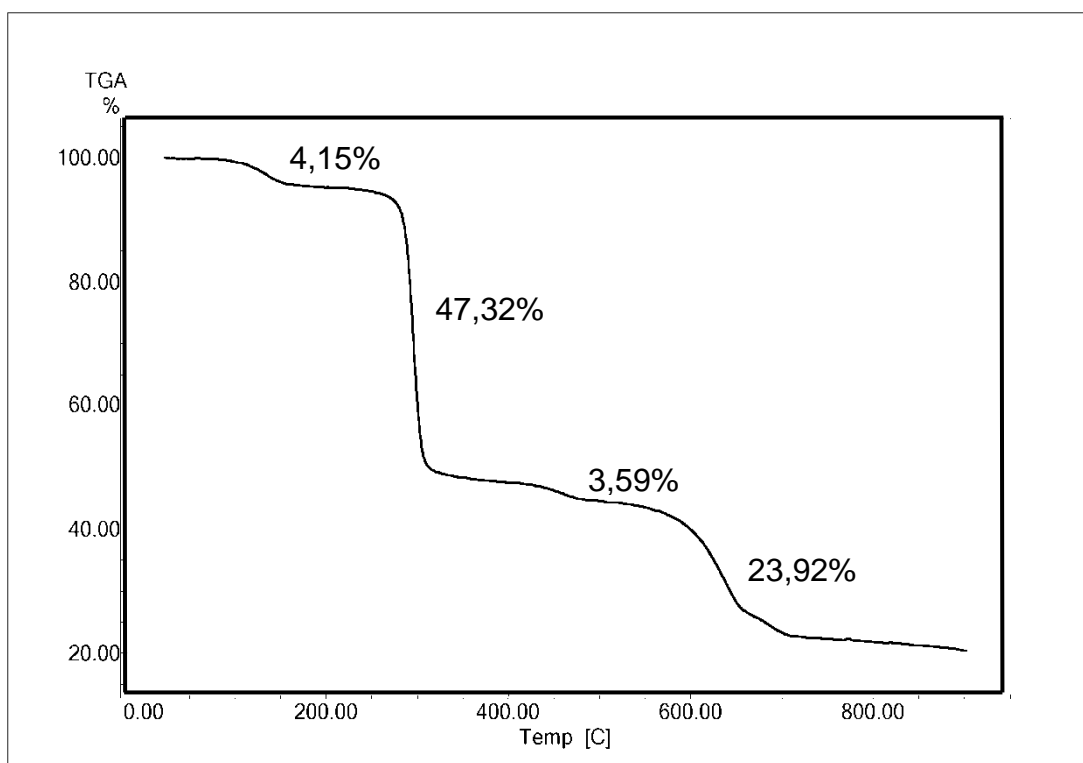


Figura 49: Análise termogravimétrica para o composto 3.

Tabela 21: Dados de análise termogravimétrica do composto 4.

T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (mg)	Possível perda	Perda de massa (%)	
				Experimental	Teórico
116	133	0,71	Py	20,73	24,46
298	309	1,32	Ph ₂ Se	40,61	36,05
436	457	0,13	½O ₂	3,97	2,47
595	656	0,59	SeO ₃	17,25	19,63
				82,56	82,61

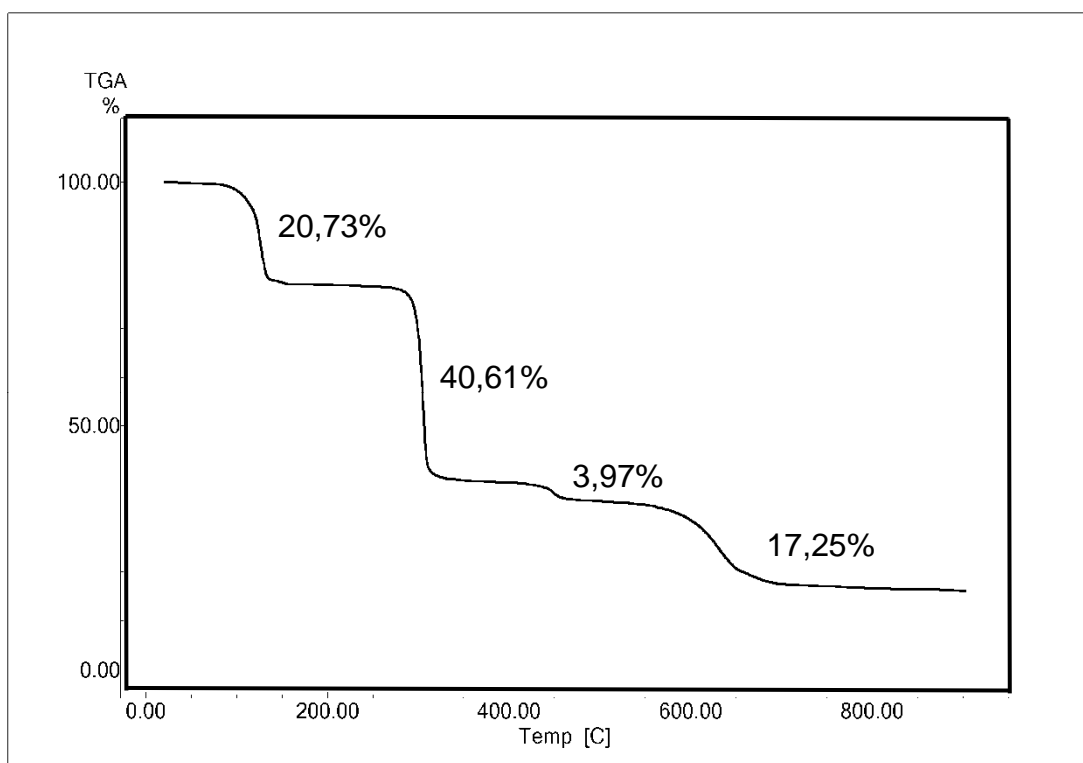


Figura 50: Análise termogravimétrica para o composto 4.

Tabela 22: Dados de análise termogravimétrica do composto 5.

T _i (°C)	T _f (°C)	Perda de massa (mg)	Possível perda	Perda de massa (%)	
				Experimental	Teórico
85	104	0,12	2H ₂ O	5,37	4,70
205	225	0,46	4,4'-bipy	22,99	22,94
269	300	0,69	Ph ₂ Se	34,54	34,25
444	485	0,11	½O ₂	5,42	4,7
756	785	0,31	SeO ₃	15,48	18,64
				83,75	85,23

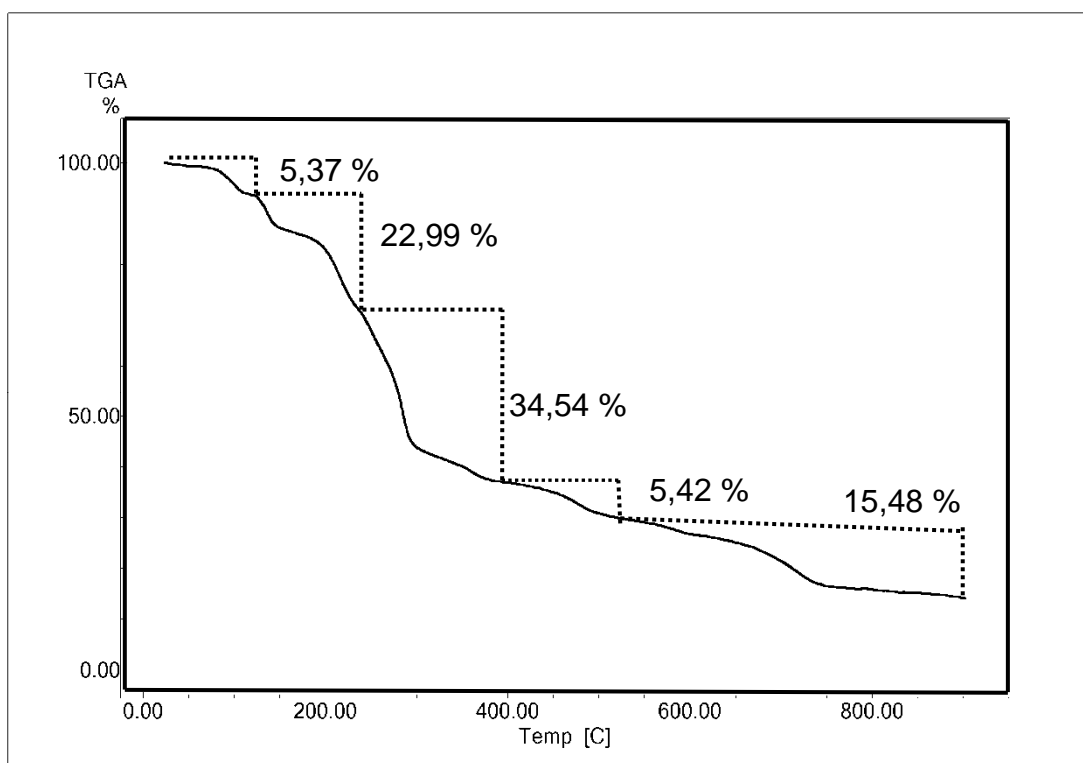


Figura 51: Análise termogravimétrica para o composto 5.

4.6 Análise de raios-X em pó

A análise de raios-X em pó foi realizada para os compostos **1** a **4**, e serão comparadas com a simulação teórica realizada com o programa Platon.⁴³ Utilizando-se a Lei de Bragg ($n\lambda=2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}$, onde $n=1$) é possível calcular a distância interplanar d dos compostos analisados. Outro dado importante que se pode observar através da análise de raios-X em pó é a pureza dos produtos sintetizados. No escopo deste trabalho, a análise de raios-X em pó serve como uma análise comparativa da pureza dos produtos e da reprodutibilidade das técnicas de síntese destes novos materiais. Sendo assim, a partir de agora serão mostrados os gráficos obtidos experimentalmente, os quais serão comparados com simulações teóricas baseadas na análise de difração de raios-X em monocristal.

4.5.1 Análise de raios-X em pó para o composto **1**

Utilizando-se a lei de Bragg, equação fundamental da cristalografia, pôde-se calcular a distância interplanar no sólido, a partir dos dados de raio-X. Assim, tomando-se o pico de maior intensidade do difratograma experimental, $2\theta = 5,950^\circ$; teórico: $2\theta = 5,994^\circ$, e resolvendo-se a equação de Bragg, temos como resultado para a distância interplanar um valor de $14,8419 \text{ \AA}$; valor teórico = $14,7339 \text{ \AA}$, valor este aproximadamente correspondente a metade do comprimento do eixo cristalográfico c , valor = $29,488 \text{ \AA}$, para o composto **1**. A parte superior da Figura 52 mostra o gráfico do experimento de análise de raios-X em pó para o composto **1**. Na parte inferior da Figura 52 podemos observar o gráfico simulado através de software.

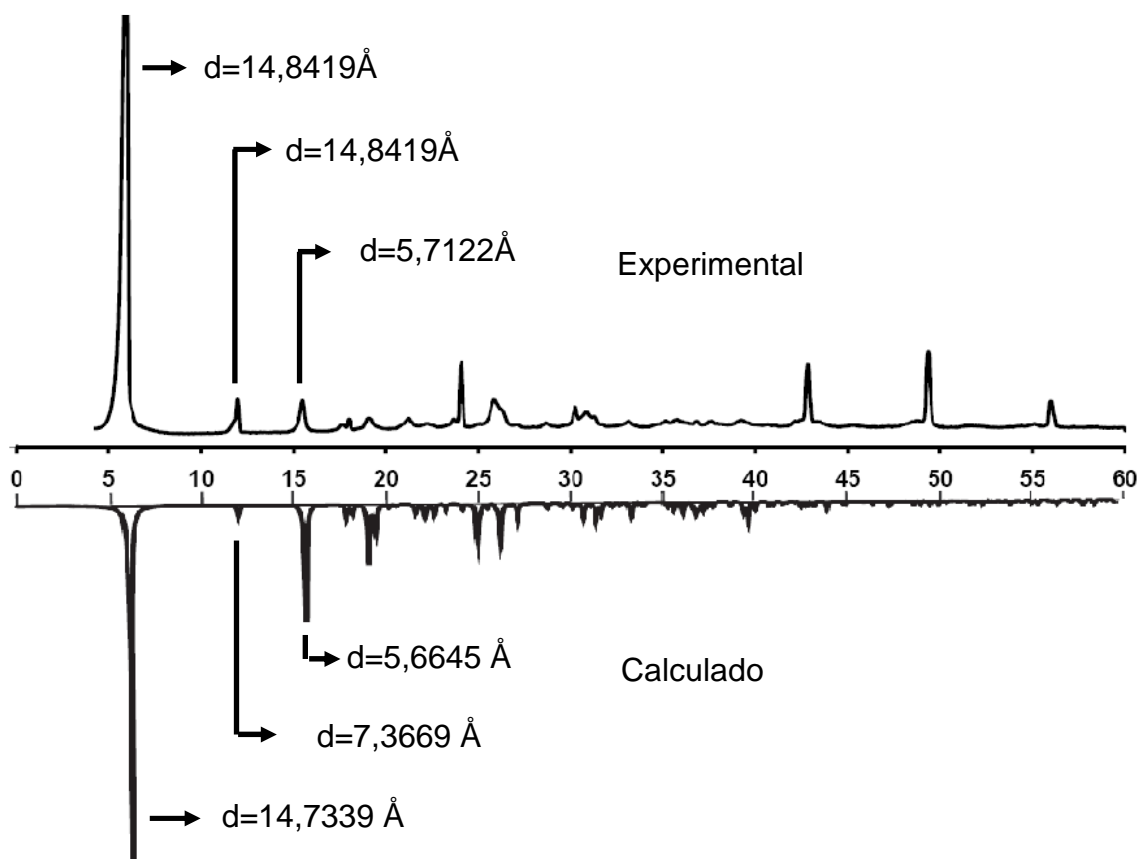


Figura 52: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 1.

4.5.2 Análise de raios-X em pó para o composto 2

O difratograma de raios-X em pó para o composto 2, Figura 53, revelou que este apresenta uma estrutura cristalina em camadas e que o composto não é iso-estrutural ao composto 1, pois não foi possível obter cristais do composto e este poderia ser iso-estrutural a 1, devido às propriedades semelhantes dos componentes da estrutura molecular dos dois compostos.

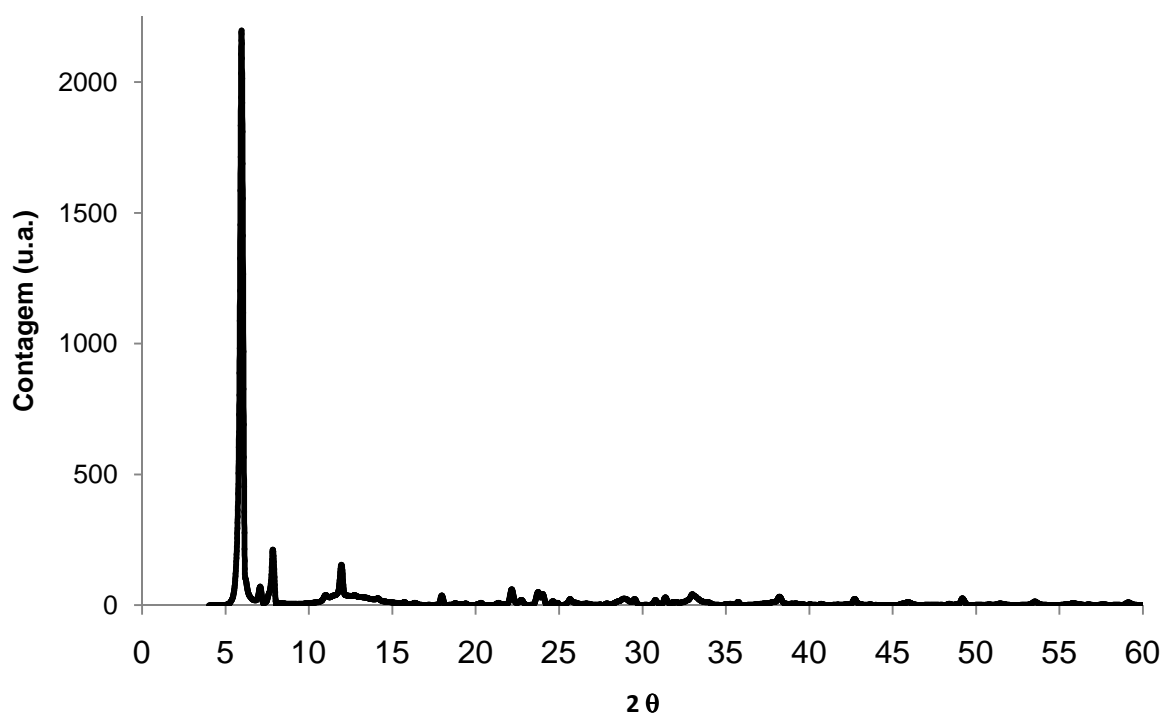


Figura 53: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 2.

4.5.3 Análise de raios-X em pó para o composto 3

Analisando o pico de maior intensidade da análise de raios-X em pó para o composto 3, parte superior da Figura 54, e aplicando-se a equação de Bragg, obteve-se um valor de distância interplanar de 15,2245 Å em um ângulo $2\theta = 5,800^\circ$. Este valor para a distância interplanar corresponde aproximadamente ao comprimento do eixo cristalográfico a , valor = 15,4202 Å. Estes valores encontram-se próximos à análise simulada por software, que é mostrada na parte inferior da Figura 54.

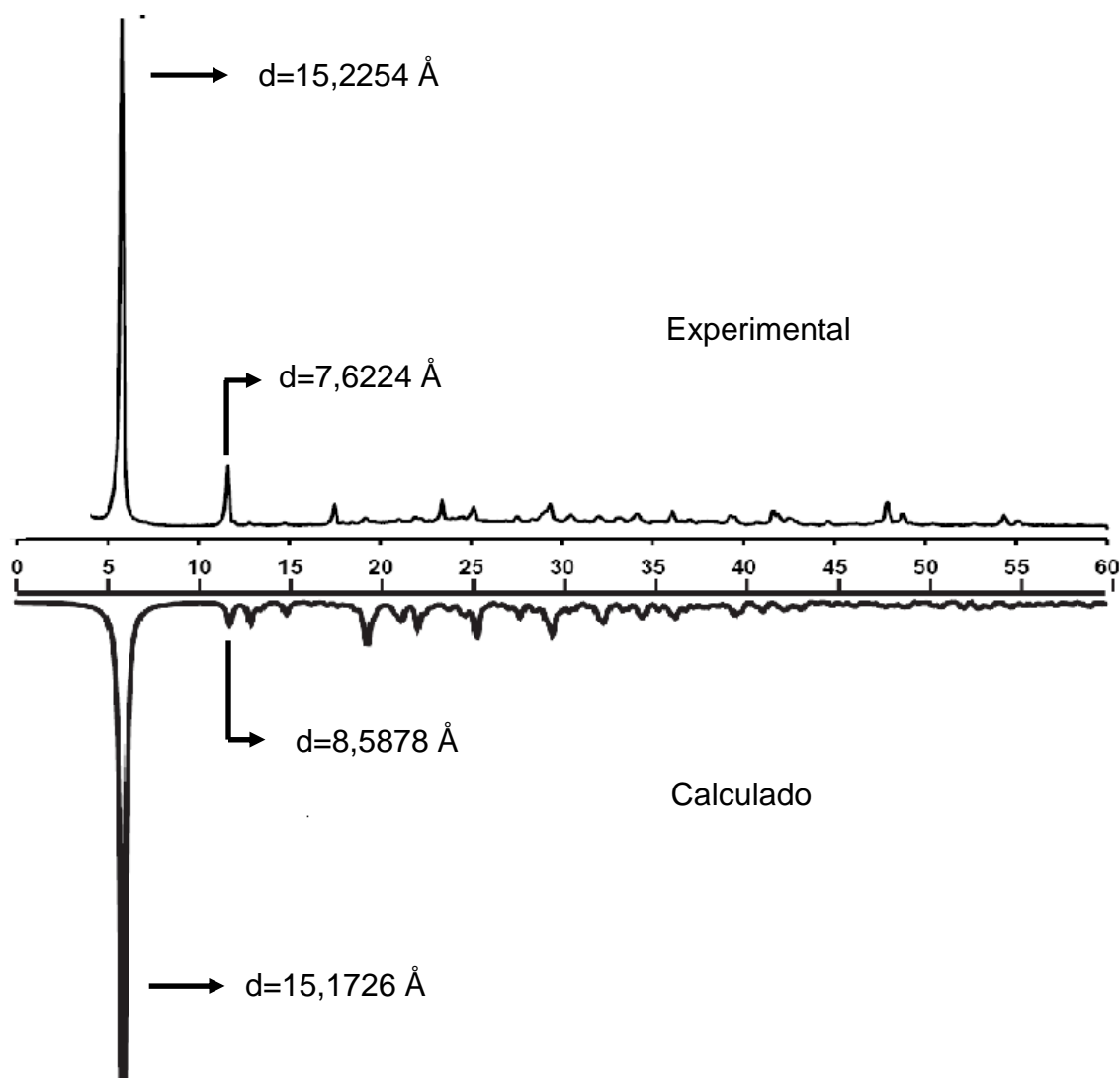


Figura 54: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 3.

4.5.4 Análise de raios-X em pó para o composto 4

Ao analisarmos o espectro da análise de raios-X em pó para o composto 4, parte superior da Figura 55, podemos notar grande semelhança em um baixo valor de 2θ com o espectro simulado por software, parte inferior da Figura 55. Aplicando-se a equação de Bragg para os picos em $2\theta = 8,250^\circ$ e $2\theta = 9,850^\circ$, foram encontrados valores de distância interplanar iguais a $10,7086 \text{ \AA}$ e $8,9724 \text{ \AA}$, respectivamente. Estes valores correspondem aproximadamente aos valores dos eixos cristalográficos c e b respectivamente. Como visto anteriormente, o composto 4 é um polímero unidimensional que se estende na direção do eixo cristalográfico a . Sendo assim, observando a Figura 25(a) pode-se concluir que os valores encontrados na análise de raios-X em pó para o composto 4 correspondem à distância entre as cadeias polimé-

ricas que formam a estrutura cristalina deste composto. Pode-se entender da seguinte maneira: Se uma cadeia polimérica estivesse posicionada exatamente na origem dos eixos cristalográficos *b* e *c* da cela elementar do composto **4**, com o polímero estendendo-se na direção [100], a distância entre as cadeias poliméricas neste caso seriam coincidentes com os eixos cristalográficos *b* e *c*, cada qual em sua direção correspondente.

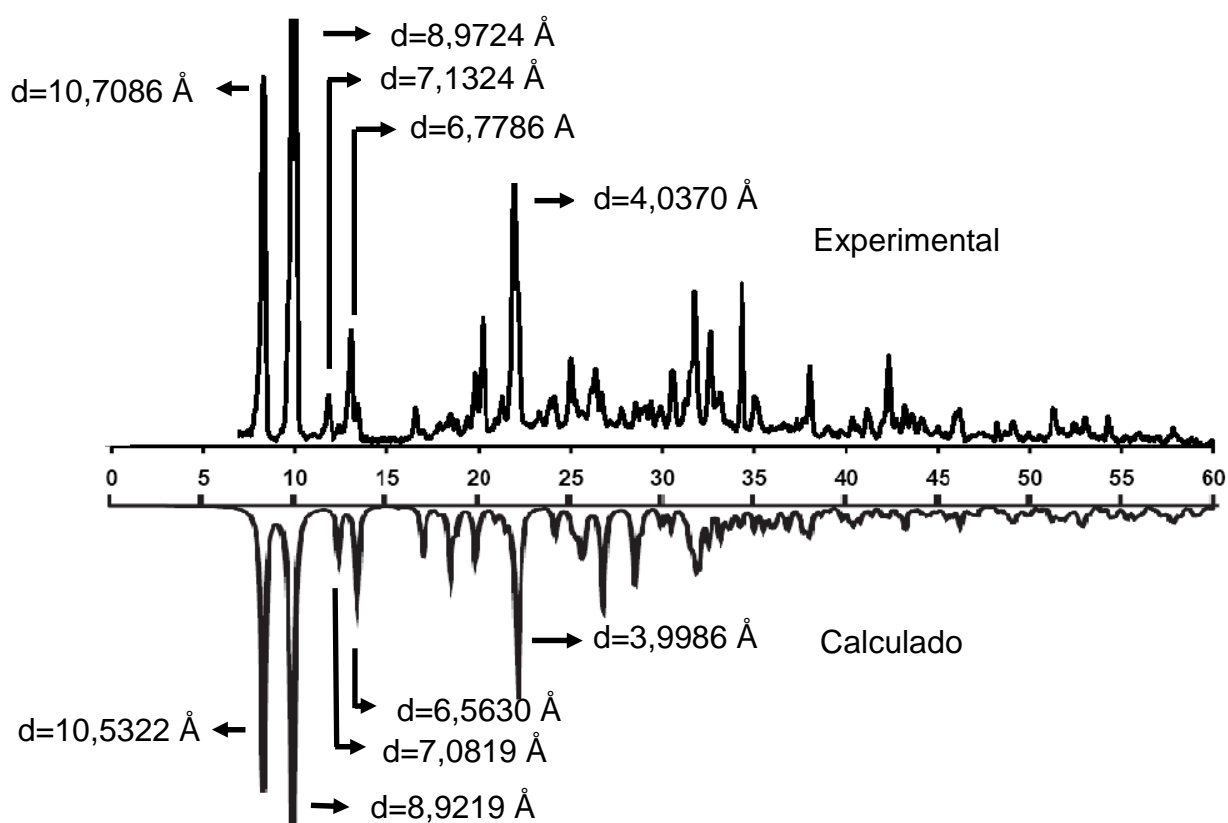


Figura 55: Difratoograma da análise de raios-X em pó para o composto 4.

CONCLUSÕES

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

I - As reações dos acetatos de zinco e cádmio com o ácido fenilselenínico formaram os compostos de coordenação **1** e **2** na forma de pós brancos microcristalinos. A dissolução destes compostos em amônia aquosa e lenta evaporação do solvente destas soluções formou cristais incolores dos compostos **1** e **3**;

II - Quando o composto **2** é dissolvido em amônia aquosa e é adicionado a esta solução um outro solvente coordenante, pode-se obter outros compostos de coordenação como, por exemplo, o composto **4** com adição de piridina e o composto **5** com a adição de 4,4'-bipiridina.

III - Através da utilização de ligantes auxiliares como, por exemplo, a 4,4'-bipiridina, é possível se expandir um polímero unidimensional a um polímero bidimensional;

IV - Quando se reage ácido fenilselenínico com acetato de cádmio sob condições hidrotermais e em atmosfera de CO₂, pode ocorrer a formação do ânion oxalato, caso este observado durante a síntese do composto **6** deste trabalho.

V - Através da análise de difração de raios-X em monocristal, foi possível caracterizar e apresentar a estrutura cristalina de cinco novos polímeros de coordenação de fenilseleninato, além de verificar o modo de coordenação do ligante aos metais. Com o auxílio de outras técnicas de análise como espectroscopia de infravermelho, análise elementar e análise termogravimétrica foi possível complementar a caracterização destes cinco polímeros de coordenação, além de caracterizar com fidelidade a formação do composto **2** ou poli-[Cd(H₂O)(PhSeO₂)₂], o qual não está presente na literatura;

VI - Os compostos obtidos poderão servir como modelos estruturais para estudos sobre a classe dos seleninatos metálicos, a qual apresenta grande carência em resultados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
1. Hirsch, J. E. *Proceedings of the National Academy of Sciences*; **102** (2005), 16569-16572.
 2. Kahn, O. *Acc. Chem. Res.*, **33** (2000), 647-657.
 3. Evans, O. R.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.*, **35** (2002), 511-522.
 4. Cotê, A. P.; Shimizu, G. K. H. *Coord. Chem. Rev.*, **245** (2003), 49-64.
 5. James, S. L. *Chem. Soc. Rev.*, **32** (2003), 276-288.
 6. Hoffart, D. J.; Dalrymple, S. A.; Shimizu, G. K. H. *Inorg. Chem.*, **44** (2005), 8868-8875.
 7. Poojary, D. M.; Clearfield, A. *J. Organomet. Chem.*, **512** (1996), 237-242.
 8. Thompson, M. E. *Chem. Mater.*, **6** (1994), 1168-1175.
 9. Katz, H. E. *Chem. Mater.*, **6** (1994), 2227-2232.
 10. Braga, D.; Grepione, G.; Desiraju G. R. *Chem. Ber.*, **98** (1998), 1375-1405.
 11. Alexander, J. B.; Champness, N. L.; Hubberstey, P.; Li, W-S.; Withersby, M. A.; Schröder, M. *Coord. Chem. Rev.*, **183** (1999), 117-138.
 12. Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Nature*, **402** (1999), 276-279.
 - 13 - Desiraju, G. R. *Nature*, **412** (2001), 397-400.
 14. Lehn, J. M. "Supramolecular Chemistry: concepts and perspectives", VHC, Weinheim, Alemanha, **1995**.
 15. Blanchard-Desce, M.; Wortmann, R.; Lebus, S.; Lehn, J. M.; Krämer, P. *Chem. Phys Lett.*, **243** (1995), 526-532.
 16. Desiraju, G. R. *Acc. Chem. Res.*, **35** (2002), 565-573.
 17. Pauling, L. "The nature of the chemical bond". Cornell University Press: Ithaca, New York, **1939**.
 18. Desiraju, G.R.; Steiner, T.; "The Weak Hydrogen Bond"; Oxford, New York, **1999**, 5-23.
 19. McCullough, J. D., Gould, E. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949), 674-676.
 20. Back, T. G., "Selenium: Organoselenium Chemistry", University of Calgary, Calgary, AB, Canada.
 21. Bryden, J. H.; McCullough, J. D. *Acta Cryst.*, **7** (1954), 833-838.
 22. Tripathi, S. K.; Patel, U.; Roy, D.; Sunoj, R. B.; Singh, H. B.; Wolmershauser, G.; Butcher, R. J. *J. Org. Chem.*, **70** (2005), 9237-9247.

-
23. Preti, C.; Tosi, G.; De Filippo, D.; Verani, G. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** (1974), 2203-2207.
 24. Preti, C.; Tosi, G. *Spectrochim. Acta*, **31A** (1975), 1139-1142.
 25. Preti, C.; Tosi, G.; Zanini, P. *J. Coord. Chem.*, **10** (1980), 143-147.
 26. Machado, A., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2006**.
 27. Vicenti, J. R., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, **2007**.
 28. Mackenzie, R. C. *Thermochim. Acta*, **28** (1979), 1-6.
 29. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed.; Bookman: Porto Alegre, **2002**.
 30. Dollimore, D. *Thermochim. Acta*, **117** (1987), 331-363.
 31. Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998), 1460-1494.
 32. O'Keeffe, M.; Hydes, B. G. *Phil. Trans. Royal Soc. London A*, **295** (1980), 553-618.
 33. Exner, O.; Carsky, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001), 9564-9570.
 34. Hocking, R. K.; Hambley, T. W. *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 2833-2835.
 35. Programa ConQuest 1.6, CSD. (versão 5.26); Allen, **2002**.
 36. Suresh, C. H.; Koga, N. *J. Phys. Chem. A.*, **105** (2001), 5940-5944.
 37. Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H. "Handbook Chemistry and Physics", Ed. 64º, CRC Press, Florida, **1983**.
 38. Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.*, **37** (2001), 871-885.
 39. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals", Ed. 3ª, Pergamom Press, **1988**.
 40. BRUKER AXS Inc., , SAINT V7.34A, Bruker Nonius área detector scaling and absorption correction, Madison winsconsin, **2005**, 5371-5373.
 41. Sheldrick, G. M.; SADABS, Program for Empirical Absorption correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.
 42. Sheldrick, G. M.; SHELXS97, Program of crystal structure refinement-Release 97-2, University os Göttingen, Germany, **1997**.
 43. Spek, A. L., *J. Appl. Cryst.*, **36** (2003), 7-13.
 44. Brandenburg, K., *Diamond*. Release 3.1d. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **2006**.
 45. McCullough, J. D.; Campbell, T. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **67** (1945), 1965-1966.

-
46. Zhang, L-Z.; Gu, W.; Li, B.; Liu, X.; Liao, D-Z. *Inorg. Chem. Comm.*, **46** (2007), 622-624.
47. Ünaleroğlu, C.; Zümreoglu-Karan, B.; Zencir, Y.; Hökelek, T. *Polyhedron*, **16** (1997), 2155-2161.
48. Orioli, P.; Bruni, B.; Di Vaira, M.; Messeri, L.; Piccioli, F. *Inorg. Chem Comm.*, **41** (2002), 4312-4314.
49. Hahn, T.; *International Tables of Crystallography*, Vol. A, Space Group Symmetry, 2nd Ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
50. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Redi, J. K.; van Riju, J.; Vershoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984), 1349-1356.
51. Sanderson, R. T., Polar Covalence, Cap. 4, Hardcover, 1983.
52. Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, V. 1 e V. 2, 5^a Ed, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
53. Colthup, N. B.; Daly, L. H. e Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a Ed, Academic Press, San Diego, **1990**.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)