



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

## **Dissertação de Mestrado**

**Discriminação Quiral por RMN de  $^{77}\text{Se}$ ,**  
**Caracterização da Transição Sol-Gel por DOSY  $^{31}\text{P}$**   
**e Extensão da DOSY para  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$**

**Ricardo Oliveira da Silva**

*Recife-PE Brasil*

*Fevereiro de 2004*



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Discriminação Quiral por RMN de  $^{77}\text{Se}$ ,**  
**Caracterização da Transição Sol-Gel por DOSY  $^{31}\text{P}$**   
**e Extensão da DOSY para  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Ricardo Oliveira da Silva**

**Orientador: Prof<sup>o</sup> Alfredo Mayall Simas**

**Co-orientadores: Prof<sup>o</sup> Paulo Henrique Menezes**

**Prof<sup>o</sup> André Galembeck**

*Recife-PE Brasil*

*Fevereiro de 2004*

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



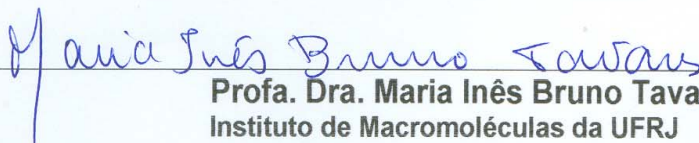
---

**Prof. Dr. Alfredo Mayall Simas**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE  
(Orientador)



---

**Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo**  
Departamento de Química Fundamental da UFPE



---

**Profa. Dra. Maria Inês Bruno Tavares**  
Instituto de Macromoléculas da UFRJ

**“Discriminação Quiral por RMN de  $^{77}\text{Se}$ , Caracterização da Transição Sol – Gel por DOSY  $^{31}\text{P}$  e Extensão de DOSY para  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$ ”**

por

**RICARDO OLIVEIRA DA SILVA**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil

27 de fevereiro de 2004

## Resumo

### Discriminação Quiral por RMN de $^{77}\text{Se}$ , Caracterização da Transição Sol-Gel por DOSY $^{31}\text{P}$ e Extensão da DOSY para $^{77}\text{Se}$ e $^{125}\text{Te}$

Nos anos 60, os métodos quirópticos eram muito utilizados para a determinação de pureza enantiomérica. Porém, hoje, esses métodos não são mais utilizados, uma vez que pureza enantiomérica não equivale, necessariamente, à pureza ótica. Com isso, cada vez mais se faz necessário o desenvolvimento de métodos não-quirópticos para determinação de pureza enantiomérica.

Nesta dissertação, é apresentado um estudo que utiliza a RMN  $^{77}\text{Se}$  para discriminação enantiomérica. Foi utilizada uma série com  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  selenoácidos racêmicos, que foram tratados num tubo de RMN, separadamente, com os agentes de solvatação quiral MBA – Metil Benzil Amina ou N-Metil Efedrina, enantiomericamente puros. Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{77}\text{Se}$  evidenciaram a formação de diastereoisômeros, no entanto a anisocronia e, portanto, a discriminação quiral no espectro de  $^{77}\text{Se}$  se mostrou mais eficiente do que nos espectros de  $^1\text{H}$ , com separações da ordem de 56 Hz, para a MBA, e 83 Hz, no caso da N-metil efedrina, com campo de 7 T.

A espectroscopia de RMN ordenada por difusão – DOSY foi desenvolvida no início dos anos 90. Essa técnica utiliza ecos de spins na presença de campo magnético pulsado para medir o coeficiente de difusão dos componentes de uma dada mistura. Com isso, é possível, por meio de uma técnica não-invasiva, distinguir e caracterizar os componentes da mesma. Em princípio, esta técnica poderia ser utilizada para qualquer núcleo que possa ser observado via ressonância magnética nuclear. Até o momento, entretanto, existem poucos trabalhos na literatura que utilizam heteronúcleos.

Nesta dissertação, a técnica DOSY é aplicada aos núcleos de  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{77}\text{Se}$  e  $^{31}\text{P}$ . A vantagem da utilização desses núcleos está no fato de que em muitos casos o espectro DOSY  $^1\text{H}$  é inviável, devido à sobreposição dos sinais ou à ausência dos mesmos, além do fato de que as janelas espectrais para esses núcleos são bem maiores do que as observadas para o núcleo  $^1\text{H}$ , possibilitando uma melhor separação dos sinais.

A técnica DOSY  $^{31}\text{P}$  foi utilizada para estudar a transição sol-gel a partir da complexação de trifosfato de sódio, pirofosfato de sódio e fosfato monobásico de sódio

com o íon alumínio. A importância desse trabalho está no fato de que os estudos da transição sol-gel descritos na literatura fundamentam-se em propriedades macroscópicas do sistema, tais como variação de viscosidade e surgimento de turvação. Através da DOSY  $^{31}\text{P}$ , acompanhou-se esse processo, observando propriedades microscópicas do sistema, como o raio hidrodinâmico das espécies formadas durante o processo de complexação, sendo possível caracterizá-las e propor um “ponto crítico”, a partir do qual seja possível prever a formação do gel. Esse “ponto crítico” é o momento em que todas as espécies envolvidas no processo de complexação possuem o mesmo coeficiente de difusão. Foram realizados também experimentos de RMN  $^{27}\text{Al}$  e COSY  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  do sistema em estudo, a fim de caracterizar as misturas e atribuir todos os sinais observados nos espectros.

A técnica DOSY  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$  é uma extensão da espectroscopia de RMN ordenada por difusão para esses núcleos, uma vez que não há registros na literatura de trabalhos nesse sentido. A RMN  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$  é uma valiosa ferramenta no estudo de intermediários importantes na síntese de compostos de interesse biológico e farmacêutico, portanto, a técnica DOSY desses núcleos pode ser de grande valia no estudo dessas reações.

A técnica DOSY  $^{77}\text{Se}$  foi utilizada no estudo de uma solução contendo difenil disseleneto e selenofeno em  $\text{CDCl}_3$ . Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos com a DOSY  $^1\text{H}$ , evidenciando que a DOSY  $^{77}\text{Se}$  é uma técnica eficiente e que pode ser utilizada nos casos em que a DOSY  $^1\text{H}$  seja inviável ou apresente resultados não-confiáveis.

Finalmente, a DOSY  $^{125}\text{Te}$  foi utilizada no estudo de uma mistura contendo difenil ditelureto e dibutil ditelureto; e de uma mistura contendo difenil ditelureto e difenil disseleneto. Esses sistemas apresentam equilíbrios dinâmicos, fazendo surgir novas espécies na solução. Ou seja: butil fenil ditelureto, na primeira mistura, e fenil-telúrio-selênio-fenil, na segunda mistura. Os resultados obtidos comprovam a existência do equilíbrio, possibilitam distinguir os diferentes raios hidrodinâmicos das espécies e estudar o efeito da polaridade do solvente sobre o raio hidrodinâmico das mesmas.

## Abstract

### $^{77}\text{Se}$ NMR Chiral Discrimination, $^{31}\text{P}$ DOSY Characterization of the Sol-Gel Transition, and Extension of DOSY to $^{77}\text{Se}$ e $^{125}\text{Te}$

In the sixties, chiroptical methods were often used for the determination of enantiomeric purity. Nowadays, however, these methods are no longer used, since enantiomeric purity does not necessarily equals optical purity. Consequently, it has become increasingly necessary to develop non-chiroptical methods for the determination of enantiomeric purity.

In this dissertation, use of  $^{77}\text{Se}$  NMR for enantiomeric discrimination, is presented. A series formed by an  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  racemic selenoacids were treated with the enantiomeric pure chiral solvating agents, either MBA – methyl-benzyl-amine, or N-methyl-ephedrine. The  $^1\text{H}$  and  $^{77}\text{Se}$  NMR spectra unveiled the formation of diastereoisomers. However, the anisochrony and, therefore, the chiral discrimination in the  $^{77}\text{Se}$  spectrum, was more efficient than in  $^1\text{H}$  spectra, with separations of the order of 56 Hz for MBA, and 83 Hz for N-methyl-ephedrine, in a magnetic field of the order of 7 T.

The diffusion ordered NMR spectroscopy was developed in the beginning of the nineties. Such technique uses spin echoes in the presence of pulsed magnetic field to measure the diffusion coefficient of the components of a given mixture. As such, it is possible by means of a non-invasive technique, to distinguish and characterize its components. In principle, this technique could be applied to any nucleus, which could be observed via nuclear magnetic resonance. So far, however, there are very few works in the literature which use heteronuclei.

In this dissertation, DOSY technique is applied to the nuclei  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{77}\text{Se}$  and  $^{31}\text{P}$ . The advantage of the use of these nuclei lies in the fact that, in many cases, the DOSY  $^1\text{H}$  spectrum is unfeasible, either due to the superimposition of signals, or to their absence. Moreover, the spectral windows for these nuclei are much larger than the observed ones for  $^1\text{H}$ , allowing for a better signals separation.

$^{31}\text{P}$  DOSY technique was used to study the sol-gel transition, starting with the complexation of sodium triphosphate, sodium pyrophosphate, and monobasic sodium

phosphate with aluminum ion. The importance of this work lies in the fact that studies of sol-gel transition, present in the literature, are based on macroscopic properties of the system, such as, viscosity variation and the appearance of blurring. Through  $^{31}\text{P}$  DOSY, this process was followed, observing the macroscopic properties of the system, such as hydrodynamic radii of the formed species during the complexation process. As such, the sol-gel transition was characterized and a critical point could be postulated. This critical point is the instant in which all species involved in the complexation process possess the same diffusion coefficient. Besides, NMR  $^{27}\text{Al}$  and COSY  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  experiments were carried out on the system under consideration in order to characterize the mixtures and perform all signals attribution properly.

$^{77}\text{Se}$  and  $^{125}\text{Te}$  DOSY are original extensions of the NMR diffusion ordered spectroscopy for these nuclei.  $^{77}\text{Se}$  and  $^{125}\text{Te}$  NMR are a valuable tools for the study of important intermediaries in the synthesis of compounds of biological and pharmaceutical interest. Therefore, these nuclei DOSY techniques may be of great value for the study of these reactions.  $^{77}\text{Se}$  DOSY was used in the study of a solution containing diphenyl diselenide and selenophen in  $\text{CDCl}_3$ . The obtained results were compared with those from  $^1\text{H}$  DOSY, a comparison which revealed that  $^{77}\text{Se}$  DOSY is an efficient technique and can be used in cases in which  $^1\text{H}$  DOSY is not feasible or yields non-trustworthy results.

Finally, DOSY  $^{125}\text{Te}$  was used in the study of a mixture containing diphenyl ditelluride and dibutyl ditelluride; and of a mixture containing diphenyl ditelluride and diphenyl diselenide. These systems display dynamic equilibria, yielding new species in solution. That is: butyl-phenyl-ditelluride, in the first mixture, and phenyl-tellurium-selenium-phenyl, in the second mixture. The obtained results attest the existence of the equilibrium, making it possible to distinguish among the different hydrodynamic ratios of the species and study the effect of polarity of the solvent over the hydrodynamic radii of the species.

## Sumário

	Pág.
Resumo .....	i
Abstract .....	iii
Sumário .....	v
Agradecimentos .....	vii
Siglas e Abreviações .....	ix
Lista de Figuras .....	x
Lista de Tabelas .....	xii
Capítulo I – RMN e DOSY $^{31}\text{P}$ , $^{77}\text{Se}$ e $^{125}\text{Te}$ .....	1
I.1 Introdução .....	1
I.2 Ressonância Magnética Multinuclear .....	1
I.2.1 Propriedades Magnéticas do $^{125}\text{Te}$ , $^{77}\text{Se}$ e $^{31}\text{P}$ .....	3
I.3 Relaxação Longitudinal e Transversal .....	4
I.3.1 Medidas do Tempo de Relaxação Longitudinal – $T_1$ .....	6
I.4 Espectroscopia de RMN Ordenada por Difusão – DOSY .....	6
I.5 DOSY Multinuclear .....	11
Capítulo II – Discriminação Quiral e Ressonância Magnética Nuclear .....	13
II.1 Objetivos .....	18
II.2 Procedimentos Experimentais .....	18
II.3 Resultados e Discussões .....	20
Capítulo III – Estudo da Transição Sol-Gel de Fosfatos de Alumínio Através da Espectroscopia de RMN Ordenada por Difusão – DOSY $^{31}\text{P}$ .....	32
III.1 Objetivo .....	35
III.2 Procedimentos Experimentais .....	35
III.3 Resultados e Discussões .....	37
Capítulo IV – Extensão da Espectroscopia de RMN Ordenada por Difusão – DOSY Para os Núcleos de $^{77}\text{Se}$ e $^{125}\text{Te}$ .....	63
IV.1 Objetivo .....	63



	Pág.
IV.2 Procedimentos Experimentais .....	63
IV.2.1 DOSY $^{77}\text{Se}$ .....	63
IV.2.2 DOSY $^{125}\text{Te}$ .....	64
IV.3 Resultados e Discussões.....	65
IV.3.1 DOSY $^{77}\text{Se}$ .....	65
IV.3.2 DOSY $^{125}\text{Te}$ .....	66
Capitulo V Conclusões e Perspectivas .....	73
V.1 RMN $^{77}\text{Se}$ – <i>Uma ferramenta para discriminação quiral</i> .....	73
V.2 DOSY $^{31}\text{P}$ – <i>Monitorizando a transição sol-gel</i> .....	73
V.3 DOSY $^{77}\text{Se}$ e $^{125}\text{Te}$ – <i>Novos horizontes</i> .....	74
Anexo I – Espectros de RMN $^{77}\text{Se}$ das soluções de $\alpha$ -seleno fenil propanóico e (+)-MBA em $\text{CDCl}_3$ . .....	75
Anexo II – Espectros de RMN $^{77}\text{Se}$ das soluções de $\alpha$ -seleno fenil propanóico e (+)-N-metil efedrina em $\text{CDCl}_3$ . .....	76
Anexo III – Espectros de RMN $^{77}\text{Se}$ das soluções de $\beta$ -seleno fenil butanóico e (+)-MBA em $\text{CDCl}_3$ . .....	78
Anexo IV – Espectros de RMN $^{77}\text{Se}$ das soluções de $\beta$ -seleno fenil butanóico e (+)-N-metil efedrina em $\text{CDCl}_3$ . .....	80
Anexo V – Espectros de RMN $^{31}\text{P}$ da misturas contendo grupos fosfatos e íon alumínio em água. .....	81
Anexo VI – Artigo publicado na <i>Organic Letters</i> , 5 (10), 1601, 2003: <i>Efficient Chiral Discrimination by <math>^{77}\text{Se}</math> NMR</i> . .....	85
Referências Bibliográficas .....	86

## Agradecimentos

Para que fosse possível concluir este trabalho, algumas pessoas foram essenciais, e não posso deixar de mostrar-lhe toda minha gratidão. Assim sendo, quero agradecer ao **Prof. Alfredo Simas**, não apenas pela orientação neste trabalho, mas também pelo fato de, mesmo antes de ingressar no programa de pós-graduação do DQF, ter permitido minha integração ao seu grupo de pesquisa; ao **Prof. Paulo Menezes**, pela co-orientação e todo trabalho advindo dessa co-orientação; ao **Prof. André Galembeck**, por acreditar no trabalho e pela predisposição em orientar-me na parte que envolveu DOSY <sup>31</sup>P; à **Profa. Simone Gonçalves** pelas discussões, sugestões e incentivos dados durante todo o período que estou no DQF; ao **Prof. Lothar Bieber**, que sempre esteve a disposição para discussões e foi de grande valia no desenvolvimento deste trabalho; ao meu colega de pós-graduação **Fernando Hallwass**, que iniciou-me na espectroscopia de ressonância magnética nuclear e teve papel fundamental na minha formação.

Agradeço também aos meus colegas da Central Analítica, pela abnegação e esforços para suprir as minhas ausências. Sei, e agradeço, toda a dedicação de **Eliete Barros**, que se desdobrou, trabalhando com n aparelhos, facilitando minha vida na pós-graduação, para que pudéssemos aqui chegar; o mesmo se deu com a **Juliana Manso**, que sempre fez o possível pra me ajudar; a **Lúcio Costa**, que nunca perdeu uma oportunidade de me incentivar e orientar-me a partir da sua experiência no serviço público; à **Érida Pequeno**, que, apesar de está passando por momentos difíceis, colaborou sempre, seja em ações ou com palavras e torce por mim; ao **Prof. Manfred Schwartz**, gerente da Central Analítica, que a todo momento atuou no sentido de facilitar o andamento do trabalho.

Aos companheiros de trabalho do DQF, que conhecendo as nossas dificuldades, atuaram para minimizá-las na medida do possível. E alguns nem imaginam como foram importantes neste processo. Às vezes até por uma ou outra palavra dita, mesmo num corredor... Portanto, meus sinceros agradecimentos a **Maurílio Souza**, **Carlos Alberto (Carlão)**, **Dayse Valéria**, **Marta Lusana**, **D. Dirce**, **Severino Ramos**, **Celso Luis**, **Maria da Conceição**, **Sr. Wellington**, **D. Dora** e **Silene**.

Aos colegas de pós-graduação, **Andréa Monteiro**, **Rogério**, **João Carlos** e **Clécio Gomes**, pela convivência e experiências trocadas; à **Sidicléia Bezerra**, por sua fundamental ajuda na preparação das amostras para análises DOSY <sup>31</sup>P; a **João Carlos**

**Souza**, técnico da VARIAN, que ajudou-me sempre que tive problemas com o espectrômetro.

Aos meus pais, **Sr. Fernando e D. Preta**, que mesmo sem ter a real dimensão de um curso de pós-graduação, nunca mediram esforços para que seus filhos pudessem ter a melhor formação possível. Ao meu irmão, **Rinaldo Bola**, pois se fosse possível escolher um irmão, ele seria o escolhido. Obrigado por sermos verdadeiramente uma família.

Falta-me palavras para demonstrar toda a minha gratidão a minha esposa, pois para ter um desempenho satisfatório no curso, deixei de compartilhar com ela momentos importantes da vida do nosso filho, **Pedro Henrique – PH**. Deixamos de vivenciar momentos importantes na vida de um casal. Sei o quanto a **Luziana** se permitiu para que pudéssemos chegar nesse momento, e espero poder retribuir da melhor maneira possível. Essa dedicação tem nome, chama-se: *AMOR*. Obrigado!!!

Obrigado a todos!!!!

Ricardo Oliveira da Silva

## Siglas e Abreviações

1D	Uma dimensão
2D	Duas dimensões
CDA	Agente de derivatização quiral
COSY	Espectroscopia de correlação homonuclear
CSA	Agente de solvatação quiral
CSR	Reagente de deslocamento químico quiral
D	Coefficiente de difusão
DGCSTESL	<i>DOSY Gradient Compensated Stimulated Echo Spin Lock</i>
DMSO-d <sub>6</sub>	Dimetil sulfóxido deuterado
DOSY	Espectroscopia ordenada por difusão
FID	Decaimento livre da indução
GC	Cromatógrafo de fase gasosa
HPLC	Cromatógrafo líquido de alta performance
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MBA	Metil benzil amina
MTPA	Reagente de Mosher – Ácido $\alpha$ -metoxi- $\alpha$ -trifluórmetil fenil acético
ppm	Parte por milhão
RF	Rádio-freqüência
R <sub>h</sub>	Raio hidrodinâmico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SE	Spin Eco
STE	Spin Eco Estimulado
T	Temperatura absoluta
T <sub>1</sub>	Tempo de relaxação longitudinal
T <sub>2</sub>	Tempo de relaxação transversal
$\delta$	Deslocamento químico
$\gamma$	Constante magnetogírica
$\eta$	Viscosidade

## Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 – Representação vetorial do processo de relaxação após pulso de RF de $\alpha^\circ_x$	5
Figura 2 – Seqüência de Pulsos para Medida de $T_1$	6
Figura 3 – Seqüência de Pulsos <i>Spin-Eco</i>	7
Figura 4 – Seqüência de Pulsos <i>Spin-Eco</i> Estimulado	8
Figura 5 – Seqüência de pulso DGCSTESL fornecida pela VARIAN	9
Figura 6 – Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ de uma mistura de trifosfato de sódio e fosfato monobásico de sódio com nitrato de alumínio. Em F2 tem-se o espectro de RMN $^{31}\text{P}$ (em ppm) e em F1 tem-se o coeficiente de difusão – D (em $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	10
Figura 7 – RMN $^1\text{H}$ do ácido $\alpha$ -seleno fenil propanóico	20
Figura 8 – RMN $^{77}\text{Se}$ do ácido $\alpha$ -seleno fenil propanóico	20
Figura 9 – Espectro de RMN $^{77}\text{Se}$ da solução com fração molar igual 0,56 (ácido $\alpha$ -seleno fenil propanóico + MBA)	23
Figura 10 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ da solução com fração molar igual 0,56 (ácido $\alpha$ -seleno fenil propanóico + MBA). São apresentadas também as expansões das regiões em que estão os grupos metilas ( $\sim 1,5$ ppm) e metinos ( $\sim 3,5$ ppm)	24
Figura 11 – Fosfatos presentes na mistura 1.	37
Figura 12 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da mistura de $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ e $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , que contém $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ como impureza (Mistura 1)	38
Figura 13 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da mistura 2 (Mistura 1 + 0,5 mL $\text{Al}^{3+}$ 1M)	38
Figura 14 – Espectros de RMN $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da misturas de fosfatos (A) sem $\text{Al}^{3+}$ ; e (B), (C), (D), (E), (F), (G) e (H) com quantidades crescentes de $\text{Al}^{3+}$ , mantendo-se constante a concentração de fósforo.	40
Figura 15 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ MAS do sólido formado a partir da mistura 8	46
Figura 16 – Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 1. Em F2, o espectros de RMN $^{31}\text{P}$ ( $\delta$ em ppm) e em F1 tem-se o coeficiente de difusão – D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	47
Figura 17–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 2, $\delta$ (ppm) e D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	48
Figura 18–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 3, $\delta$ (ppm) e D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	49
Figura 19–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 4, $\delta$ (ppm) e D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	50
Figura 20–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 5, $\delta$ (ppm) e D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	51
Figura 21–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 6, $\delta$ (ppm) e D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	52
Figura 22–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 7, $\delta$ (ppm) e D ( $10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	53

	Pág.
Figura 23–Espectro DOSY $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 8, $\delta$ (ppm) e $D$ ( $10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	54
Figura 24 – COSY $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da Mistura 6	58
Figura 25 – Espectros RMN $^{31}\text{P}$ (121 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) da solução de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,1 M sem $\text{Al}^{3+}$ (A), e com razões molares P/Al iguais a 6,7 (B); 4,0 (C); 2,8 (D); e 2,2 (E)	59
Figura 26 – Espectros RMN $^{27}\text{Al}$ (78 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) das misturas de pirofosfato com o íon alumínio.	60
Figura 27 – Espectros de RMN $^{27}\text{Al}$ (78 MHz, $\text{H}_2\text{O}$ ) das misturas de 2 a 8	61
Figura 28 – Espectros DOSY da mistura de selenofeno e difenil disseleneto	66
Figura 29 – Espectros de RMN $^{125}\text{Te}$ (94,66 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) das soluções de difenil ditelureto, dibutil ditelureto e da mistura destes dois diteluretos.	67
Figura 30 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura de diteluretos.	67
Figura 31 – Espectro DOSY $^{125}\text{Te}$ (94,66 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da mistura de diteluretos.	68
Figura 32 – Espectro RMN $^{125}\text{Te}$ (94,66 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de solução com $(\text{PhTe})_2$ e $(\text{PhS})_2$	69
Figura 33 - Espectro RMN $^{125}\text{Te}$ (94,66 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de solução contendo $(\text{PhTe})_2$ e $(\text{PhSe})_2$	70
Figura 34 – Espectro RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da solução contendo $(\text{PhTe})_2$ e $(\text{PhSe})_2$	70
Figura 35 – Espectro DOSY $^{125}\text{Te}$ (94,66 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) da solução contendo $(\text{PhTe})_2$ e $(\text{PhSe})_2$ , $\delta$ (em ppm) e $D/10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ .	71
Figura 36 – Espectro DOSY $^{125}\text{Te}$ (94,66 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ) da solução contendo $(\text{PhTe})_2$ e $(\text{PhSe})_2$ , $\delta$ (em ppm) e $D/10^{-10}\text{m}^2\text{s}^{-1}$	71
Figura 37 – Espectro RMN $^{77}\text{Se}$ (57,21MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de solução contendo $(\text{PhTe})_2$ e $(\text{PhSe})_2$	72