



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

# **Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de Hg(EPh)<sub>2</sub> (E = Se, Te)**

Dissertação de Mestrado

**Bárbara Tirloni**

Santa Maria, RS, Brasil

2009

# Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de $\text{Hg}(\text{EPh})_2$ (E = Se, Te)

por

**Bárbara Tirloni**

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2009**

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

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

**Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de  
Hg(EPh)<sub>2</sub> (E = Se, Te)**

elaborada por  
**Bárbara Tirloni**

como requisito parcial para obtenção do título de  
**Mestre em Química**

COMISSÃO EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang - (Orientador)

---

Prof. Dr. Herton Fenner – UFSM

---

Prof. Dr. Marcos Antonio Villetti - UFSM

Santa Maria, 4 de março de 2009.

*À minha família pelo apoio  
e amor incondicional*

## **Agradecimentos**

*À Deus, pelo dom da vida.*

*Ao Prof. Ernesto Schulz Lang, pela orientação e, acima de tudo, pela amizade.*

*Aos Profs. Gelson Manzoni de Oliveira e Marcos Antonio Villetti, pela inestimável contribuição a este trabalho.*

*Ao Prof. Manfredo Hörner, pela co-orientação e pelos conhecimentos transmitidos.*

*Ao Prof. Herton Fenner, pela boa vontade e pelas valiosas sugestões.*

*Aos Profs. Clovis Peppe e Robert Burrow, pela disponibilidade.*

*Ao Prof. Gilson Zeni, pelas análises realizadas.*

*Aos colegas do LMI, pela amizade de sempre.*

*Aos funcionários da Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria.*

*Aos meus amigos.*

*Ao CNPq, pelo apoio financeiro.*

*“Somos feitos da mesma matéria  
dos nossos sonhos”  
William Shakespeare*

## Resumo

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

### **Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Derivados de Hg(EPh)<sub>2</sub> (E = Se, Te)**

Autora: Bárbara Tirloni  
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Santa Maria, 4 de março de 2009.

Este trabalho apresenta o estudo relacionado à síntese e a análise estrutural de *clusters* derivados de Hg(EPh)<sub>2</sub> (E = Se, Te). Utilizou-se como reagente de partida o *bis*(fenilcalcogeneto) de mercúrio, que é considerado um bloco de montagem básico dos *clusters* sintetizados, além de haletos de mercúrio e co-ligantes. Os compostos sintetizados foram: [Hg<sub>5</sub>(TePh)<sub>6</sub>(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · 2thf (**1**), [Hg<sub>6</sub>(TePh)<sub>8</sub>(py)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] · py (**2**), [Hg<sub>4</sub>(SePh)<sub>7</sub>Cl(py)]<sub>n</sub> (**3**) e [Hg<sub>4</sub>(SePh)<sub>7</sub>l(dmf)]<sub>n</sub> (**4**). Efetuou-se um estudo estrutural desses compostos no estado sólido, utilizando como ferramenta a difração de raios X em monocristal. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, espectroscopia Raman, cromatografia gasosa - espectroscopia de massa, espectroscopia de energia dispersiva de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

## Abstract

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

### Synthesis and Structural Analysis of Clusters Derivative from $\text{Hg}(\text{EPh})_2$ (E = Se, Te)

Author: Bárbara Tirloni  
Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang  
Santa Maria, March 4<sup>th</sup> 2009.

This work presents a study related to the synthesis and structural analysis of clusters derivative from  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  (E = Se, Te). *Bis*(phenylchalcogenide)mercury was used as starting material, which is considered a building block of the synthesized clusters, besides mercury halides and co-ligands. The compounds that were synthesized are:  $[\text{Hg}_5(\text{TePh})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{thf}$  (**1**),  $[\text{Hg}_6(\text{TePh})_8(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{py}$  (**2**),  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$  (**3**) e  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$  (**4**). A structural study in the solid state of these compounds was made, and as a tool the X-ray diffraction in single crystal was used. All compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, gas chromatography – mass spectroscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and scanning electron microscope.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio (E) e um núcleo metálico (M).....	1
<b>Figura 2.</b> Estruturas mais comuns de organocalcogenetos metálicos.....	6
<b>Figura 3.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ .....	8
<b>Figura 4.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ .....	9
<b>Figura 5.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$ .....	10
<b>Figura 6.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{TePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$ .....	11
<b>Figura 7.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\mu_2\text{-TePh})_3]\cdot 2\text{dmsO}$ .....	12
<b>Figura 8.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6(\mu_2\text{-Br})_2\text{Br}_2(\mu_2\text{-TePh})_8(\text{py})_2]$ .....	13
<b>Figura 9.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_8(\mu_2\text{-}^n\text{pr}\text{-Te})_{12}\text{Br}_6(\mu_2\text{-Br})]^{3-}$ .....	14
<b>Figura 10.</b> Projeção da cadeia polimérica unidimensional do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Br}(\text{py})]_n$ ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> .....	15
<b>Figura 11.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$ .....	16
<b>Figura 12.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}(\text{TePh})_{14}]_n$ .....	17
<b>Figura 13.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ .....	18
<b>Figura 14.</b> Representação da estrutura polimérica bidimensional do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$ .....	19
<b>Figura 15.</b> Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}(\text{py})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	20
<b>Figura 16.</b> Imagem dos monocristais do composto <b>1</b> por microscopia eletrônica de varredura.....	27

<b>Figura 17.</b> Imagem dos monocristais do composto <b>2</b> por microscopia eletrônica de varredura.....	28
<b>Figura 18.</b> Imagem dos monocristais do composto <b>3</b> por microscopia eletrônica de varredura.....	29
<b>Figura 19.</b> Imagem dos monocristais do composto <b>4</b> por microscopia eletrônica de varredura.....	30
<b>Figura 20.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto <b>1</b> .....	37
<b>Figura 21.</b> Topografia do composto <b>1</b> no plano cristalográfico <i>ab</i> .....	37
<b>Figura 22.</b> Operador de simetria contido na cela unitária hexagonal vinculado ao grupo espacial $P6_3/m$ e projeção do conteúdo da cela unitária hexagonal do composto <b>1</b> .....	38
<b>Figura 23.</b> Projeção do conteúdo da cela unitária hexagonal do composto <b>1</b> .....	39
<b>Figura 24.</b> Cromatograma dos produtos voláteis ( $\text{TePh}_2$ , $\text{Ph}_3\text{P}$ e $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ) resultantes da termólise do composto <b>1</b> .....	41
<b>Figura 25.</b> Espectro de massa do $\text{TePh}_2$ (produto volátil da termólise do composto <b>1</b> ).....	41
<b>Figura 26.</b> Espectro de massa da $\text{Ph}_3\text{P}$ (produto volátil da termólise do composto <b>1</b> ).....	41
<b>Figura 27.</b> Espectro de massa do $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ (produto volátil da termólise do composto <b>1</b> ).....	42
<b>Figura 28.</b> Termograma do composto <b>1</b> .....	43
<b>Figura 29.</b> Espectro de Raman: (A) monocristais do composto <b>1</b> ; (B) resíduo da decomposição não isotérmica do composto <b>1</b> ( $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	43
<b>Figura 30.</b> Espectro de EDS do composto <b>1</b> .....	44
<b>Figura 31.</b> Espectro de infravermelho do composto <b>1</b> .....	45
<b>Figura 32.</b> Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto <b>1</b> ( $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	45
<b>Figura 33.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto <b>2</b> .....	47
<b>Figura 34.</b> Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculado ao grupo espacial $\bar{1}$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica do composto <b>2</b> .....	49
<b>Figura 35.</b> Cromatograma do produto volátil ( $\text{TePh}_2$ ) da termólise do composto <b>2</b> .....	50

<b>Figura 36.</b> Espectro de massa do $\text{TePh}_2$ (produto volátil da termólise do composto <b>2</b> ).....	50
<b>Figura 37.</b> Termograma do composto <b>2</b> .....	51
<b>Figura 38.</b> Espectro de Raman: (A) monocristais do composto <b>2</b> ; (B) resíduo da decomposição não isotérmica do composto <b>2</b> ( $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	52
<b>Figura 39.</b> Espectro de EDS do composto <b>2</b> .....	52
<b>Figura 40.</b> Espectro de infravermelho do composto <b>2</b> .....	53
<b>Figura 41.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto <b>3</b> .....	56
<b>Figura 42.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do composto <b>4</b> .....	56
<b>Figura 43.</b> Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto <b>3</b> ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> .....	57
<b>Figura 44.</b> Projeção de $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$ no plano cristalográfico <i>bc</i> .....	58
<b>Figura 45.</b> Operador de simetria contido na cela unitária monoclinica vinculado ao grupo espacial $P2_1/c$ e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto <b>3</b> .....	61
<b>Figura 46.</b> Cromatograma do produto volátil $(\text{SePh})_2$ da termólise do composto <b>3</b> .....	63
<b>Figura 47.</b> Espectro de massa do $(\text{SePh})_2$ (produto volátil da termólise do composto <b>3</b> ).....	63
<b>Figura 48.</b> Termograma do composto <b>3</b> .....	64
<b>Figura 49.</b> Espectro de Raman: (A) monocristais do composto <b>3</b> ; (B) resíduo da decomposição não isotérmica do composto <b>3</b> ( $T = 265\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	64
<b>Figura 50.</b> Espectro de EDS do composto <b>3</b> .....	65
<b>Figura 51.</b> Espectro de infravermelho do composto <b>3</b> .....	66
<b>Figura 52.</b> Cromatograma do produto volátil $(\text{SePh})_2$ da termólise do composto <b>4</b> .....	67
<b>Figura 53.</b> Espectro de massa do $(\text{SePh})_2$ (produto volátil da termólise do composto <b>4</b> ).....	67
<b>Figura 54.</b> Termograma do composto <b>4</b> .....	68
<b>Figura 55.</b> Espectro de EDS do composto <b>4</b> .....	68
<b>Figura 56.</b> Espectro de infravermelho do composto <b>4</b> .....	69
<b>Figura 57.</b> Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto <b>4</b> ( $T = 131\text{ }^\circ\text{C}$ ).....	70

---

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de <b>1</b> e <b>2</b> .....	31
<b>Tabela 2.</b> Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de <b>3</b> e <b>4</b> .....	32
<b>Tabela 3.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria hexagonal do composto <b>1</b> pertencentes ao grupo espacial $P6_3/m$ .....	36
<b>Tabela 4.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>1</b> .....	38
<b>Tabela 5.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>2</b> .....	48
<b>Tabela 6.</b> Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos <b>3</b> e <b>4</b> pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$ .....	55
<b>Tabela 7.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>3</b> .....	59
<b>Tabela 8.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>4</b> .....	60

---

## Lista de Esquemas

<b>Esquema 1.</b> Obtenção de <i>clusters</i> através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organossilil.....	5
<b>Esquema 2.</b> Reações para obtenção de $(\text{TePh})_2$ .....	24
<b>Esquema 3.</b> Reações para obtenção de $(\text{SePh})_2$ .....	25
<b>Esquema 4.</b> Representação esquemática da obtenção dos compostos <b>1-4</b> ....	35
<b>Esquema 5.</b> Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto <b>1</b> .....	40
<b>Esquema 6.</b> Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto <b>2</b> .....	49
<b>Esquema 7.</b> Estabilização do intermediário $(\text{PhSeHgX})$ por co-ligantes $L_1$ e $L_2$ .....	54
<b>Esquema 8.</b> Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto <b>3</b> .....	62
<b>Esquema 9.</b> Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto <b>4</b> .....	66

## Lista de Siglas e Abreviaturas

<b>R</b>	Substituinte orgânico
<b>X</b>	Átomo de halogênio (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> )
<b>v<sub>s</sub></b>	Estiramento simétrico
<b>δ</b>	Deformação
<b>nm</b>	Nanometro
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>GC-MS</b>	Cromatografia Gasosa – Espectroscopia de Massa
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>DrTG</b>	Análise Termogravimétrica Derivada
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>py</b>	Piridina
<b>thf</b>	Tetrahidrofurano
<b>dmf</b>	Dimetilformamida
<b>dmsO</b>	Dimetilsulfóxido

---

## Sumário

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	1
<b>Capítulo 2 – Objetivos</b> .....	3
2.1 Objetivo Principal.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
<b>Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica</b> .....	4
3.1 Generalidades.....	4
3.2 Principais metodologias utilizadas para obtenção de <i>clusters</i> formados por organocalcogenetos ligados a centros metálicos.....	4
3.3 Principais exemplos de estruturas formadas por organocalcogenetos de mercúrio.....	6
<b>Capítulo 4 – Parte Experimental</b> .....	21
4.1 Aspectos Gerais.....	21
4.2 Materiais e Métodos.....	21
4.2.1 Análise Elementar.....	21
4.2.2 Ponto de Fusão.....	21
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	22
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	22
4.2.5 Espectroscopia Raman.....	22
4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	23
4.2.7 Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massa (GC-MS).....	23
4.2.8 Difração de Raios X.....	23
4.3 Procedimentos Experimentais.....	24
4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida.....	24
4.3.1.1 Síntese de (TePh) <sub>2</sub> .....	24
4.3.1.2 Síntese de (SePh) <sub>2</sub> .....	25
4.3.1.3 Síntese de Hg(TePh) <sub>2</sub> .....	25
4.3.1.4 Síntese de Hg(SePh) <sub>2</sub> .....	26
4.3.2 Síntese dos Compostos <b>1-4</b> .....	26
4.3.2.1 Síntese do composto <b>1</b> : [Hg <sub>5</sub> (TePh) <sub>6</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] · 2thf.....	26
4.3.2.2 Síntese do composto <b>2</b> : [Hg <sub>6</sub> (TePh) <sub>8</sub> (py) <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> ] · py.....	27

4.3.2.3 Síntese do composto <b>3</b> : $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$ .....	28
4.3.2.4 Síntese do composto <b>4</b> : $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$ .....	29
4.4 Tratamento de Resíduos.....	33
<b>Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados</b> .....	34
5.1 Metodologia.....	34
5.2 Apresentação e Discussão dos compostos <b>1-4</b> .....	35
5.2.1 Composto <b>1</b> : $[\text{Hg}_5(\text{TePh})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{thf}$ .....	35
5.2.2 Composto <b>2</b> : $[\text{Hg}_6(\text{TePh})_8(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{py}$ .....	46
5.2.3 Composto <b>3</b> : $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$ e Composto <b>4</b> : $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$ .....	54
<b>Capítulo 6 – Conclusões</b> .....	71
<b>Capítulo 7 – Referências Bibliográficas</b> .....	72

---

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

---

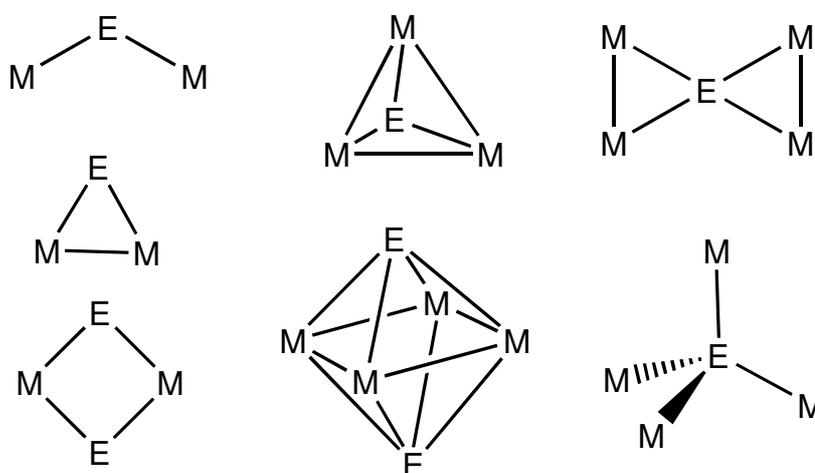
---

## Capítulo 1 - Introdução

A química de *clusters* tornou-se mais evidente em 1964, quando Cotton introduziu o termo “*cluster*” para compostos que possuem um arranjo central de átomos metálicos unidos por ligações metal-metal e rodeados por uma camada externa de ligantes.<sup>1</sup> Com o passar dos anos o conceito de *cluster* foi expandido para compostos que apresentam um arranjo central de átomos com uma distribuição espacial tridimensional, não necessariamente formado por metais, e rodeados por uma camada externa de ligantes.

Os calcogenetos de metais que se apresentam na forma de complexos ou *clusters* podem ser classificados como semicondutores ou precursores de semicondutores, dependendo de suas características de condutividade elétrica. Levando em consideração as propriedades estruturais e físicas dos calcogenetos metálicos, cresce ainda mais o interesse por essa classe de compostos, pois ao apresentarem freqüentemente características semicondutoras e serem baratos em comparação a outras tecnologias, tais materiais são fortes candidatos a aplicações na ciência de materiais, como componentes eletrônicos, dispositivos ópticos, mídia de imagens, e outros materiais eletrônicos.<sup>2-4</sup>

A importância dos calcogenetos metálicos está relacionada à versatilidade desses ligantes, que devido à múltipla possibilidade de coordenação dos átomos de calcogênio, podem forçar a formação de compostos, inclusive, com ligações intermetálicas.<sup>5</sup>



**Figura 1.** Possibilidades de interação entre um átomo de calcogênio (E) e um núcleo metálico (M).<sup>5</sup>

As possibilidades de aplicações destes compostos dependem fundamentalmente da análise da estrutura cristalina pelo método de difração de raios X em monocristal, que permite verificar detalhes tridimensionais destas estruturas, possibilitando a previsão de propriedades físicas e químicas dos referidos compostos.<sup>6</sup>

Nossa contribuição nessa área será apresentada neste trabalho, no qual analisaremos a utilização do *bis*(fenilcalcogeneto) de mercúrio como bloco de montagem básico para a síntese de alguns *clusters*. Também serão apresentados e discutidos os resultados das análises dos compostos obtidos.

---

---

## **Capítulo 2**

### **Objetivos**

---

---

## Capítulo 2 - Objetivos

### 2.1 Objetivo Principal

Este trabalho está centrado na síntese e na caracterização estrutural de novos *clusters* envolvendo  $\text{Hg(EPH)}_2$  (E = Se, Te), visando evidenciar propriedades desses materiais.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Síntese de novos *clusters* derivados de  $\text{Hg(EPH)}_2$  (E = Se, Te), via reações de redistribuição;
- Caracterização estrutural dos compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise como: análise elementar, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), cromatografia gasosa – espectroscopia de massa (GC-MS), espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman;
- Através da análise estrutural por difração de raios X, verificar a organização da rede tridimensional dos compostos sintetizados.
- Análise termogravimétrica, visando à investigação da estabilidade térmica dos *clusters* sintetizados e também a possível formação de material semicondutor.

---

---

## **Capítulo 3**

# **Revisão Bibliográfica**

---

---

## Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

### 3.1 Generalidades

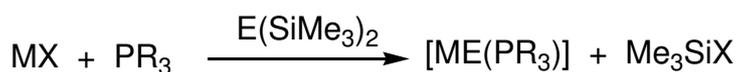
O crescente interesse na pesquisa voltada para *clusters* contendo calcogênios ligados a centros metálicos se deve ao fato das diversas aplicações que esses compostos possuem, desde biológicas a novos materiais.<sup>7</sup> Algumas de suas aplicações são: em dispositivos ópticos para armazenamento de informações,<sup>8</sup> dispositivos termo eletrônicos,<sup>9,10</sup> detectores de radiação,<sup>11</sup> dispositivos para conversão da energia solar,<sup>12</sup> catálise,<sup>13</sup> semicondutores,<sup>3,4</sup> entre outros.

Neste trabalho, a revisão bibliográfica tratará de dois aspectos: as principais metodologias para obtenção de *clusters* formados por organocalcogenetos ligados a centros metálicos, e os principais exemplos de estruturas formadas por organocalcogenetos de mercúrio.

### 3.2 Principais metodologias utilizadas para obtenção de *clusters* formados por organocalcogenetos ligados a centros metálicos

As principais metodologias envolvidas para a obtenção de *clusters* de organocalcogenetos metálicos utilizam: a) reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil,<sup>14</sup> b) reações de oxidação e/ou redução,<sup>15</sup> c) reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas<sup>15-18</sup> e d) reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos<sup>19-21</sup>.

a) O Esquema 1 apresenta a metodologia empregada para a obtenção de *clusters* através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil, com posterior eliminação de haletos ou carboxilatos de trimetilsilil.



X = Cl<sup>-</sup> ou Oac

E = S, Se ou Te

M = metais dos grupos 8, 9 ou 10

R = grupamento orgânico (alquil, aril)

**Esquema 1.** Obtenção de *clusters* através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organossilil.<sup>14</sup>

b) As reações envolvendo a redução de óxidos de calcogênios com carbonilas metálicas é um dos métodos bastante conhecidos para a introdução de calcogênios em *clusters* metálicos. A força que direciona essas reações ocorre devido à redução do calcogênio pelo ânion, com a transferência do átomo de oxigênio que oxida o grupo CO coordenado a um grupo CO<sub>2</sub> lábil. Isto gera uma posição de coordenação vacante para a formação da ligação metal-calcogênio. *Clusters* de selênio e telúrio são obtidos em altos rendimentos quando utilizada esta metodologia. Este método de síntese é bastante útil para obter blocos de montagem como [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>E<sub>2</sub>] (E = Se, Te). O composto [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>Se<sub>2</sub>] é sintetizado a partir da reação de [HFe(CO)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> e Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>.<sup>15</sup>

c) Steigerwald e colaboradores demonstraram a solubilização de telúrio elementar com trialquilfosfinas para a síntese de *clusters* contendo teluretos metálicos. Faz-se o uso de teluretos de trialquilfosfina (R<sub>3</sub>P=Te), devido à reação reversível com telúrio elementar. A transferência do átomo de telúrio para o complexo metálico ocorre, pois a superposição dos orbitais mais externos dos átomos de P e Te é pouco efetiva. A reação de [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>], Et<sub>3</sub>P=Te e Et<sub>3</sub>P leva a formação do *cluster* [(Et<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>CoTe]<sub>2</sub>, que é isolado na forma de um sólido cristalino.<sup>18</sup>

d) Em reações de redistribuição, o Hg(ER)<sub>2</sub> reage com o HgX<sub>2</sub> levando a formação do intermediário REHgX *in situ* (R = alquil, aril; E = Se, Te; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou I<sup>-</sup>). O intermediário REHgX é estabilizado por co-ligantes (L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub>), resultando em {RE(L<sub>1</sub>)Hg(L<sub>2</sub>)X}. Quando o intermediário {RE(L<sub>1</sub>)Hg(L<sub>2</sub>)X} reage com Hg(ER)<sub>2</sub>, um dos co-ligantes que estabiliza esse intermediário é substituído, de modo que a reação entre {RE(L<sub>1</sub>)HgX} e Hg(ER)<sub>2</sub> leva a formação de *clusters*.<sup>19-21</sup>



Na Figura 2, a estrutura (a) representa um *cluster* de organocalcogeneto metálico na forma de um adamantano, onde cada átomo de calcogênio está ligado a um grupamento orgânico e ao mesmo tempo forma ponte com dois centros metálicos.

A estrutura (b) apresenta os átomos de calcogênio atuando de forma diferenciada. Na parte central os átomos de calcogênio formam uma ponte entre três centros metálicos, enquanto que os grupos organocalcogenetos que ocupam a extremidade do *cluster* estão ligados a um único centro metálico.

Na estrutura (c) também se verifica a presença de dois grupos organocalcogenetos atuando de maneira diferenciada. Um grupo de organocalcogeneto atua como ponte entre dois centros metálicos proporcionando a interação entre esses dois centros. O outro grupo se apresenta na forma neutra e atua como ligante doador de par de elétrons para o centro metálico.

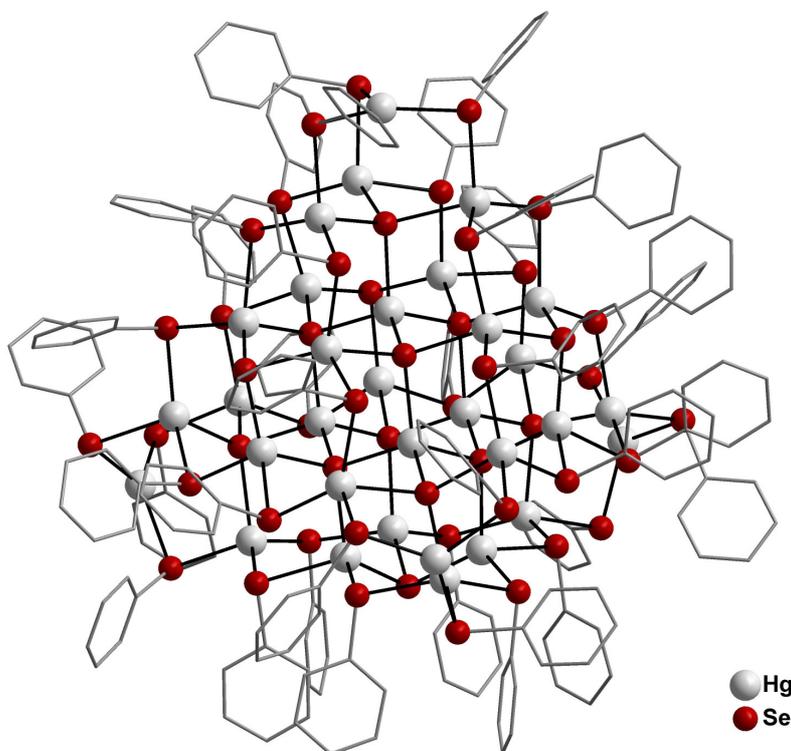
Na estrutura (d) o átomo de calcogênio central está ligado a quatro centros metálicos, enquanto que os grupos de organocalcogenetos encontram-se ligados a dois centros metálicos.

Como exemplos de *clusters* contendo esses tipos de interações, serão apresentados a seguir os principais compostos de organocalcogenetos de mercúrio descritos na literatura.

Na década de 80, metodologias empregando a utilização de derivados organosilil para a síntese de *clusters*, começaram a ser exploradas por Fenske e colaboradores.<sup>23</sup>

Em 1996, Fenske e colaboradores sintetizaram o *cluster*  $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$  a partir da reação de  $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$  e  $\text{PhSeSiMe}_3$ . O núcleo do *cluster* é formado por treze unidades adamantóides fundidas, semelhante à estrutura da esfarelita (blenda de zinco,  $\text{ZnS}$ ).

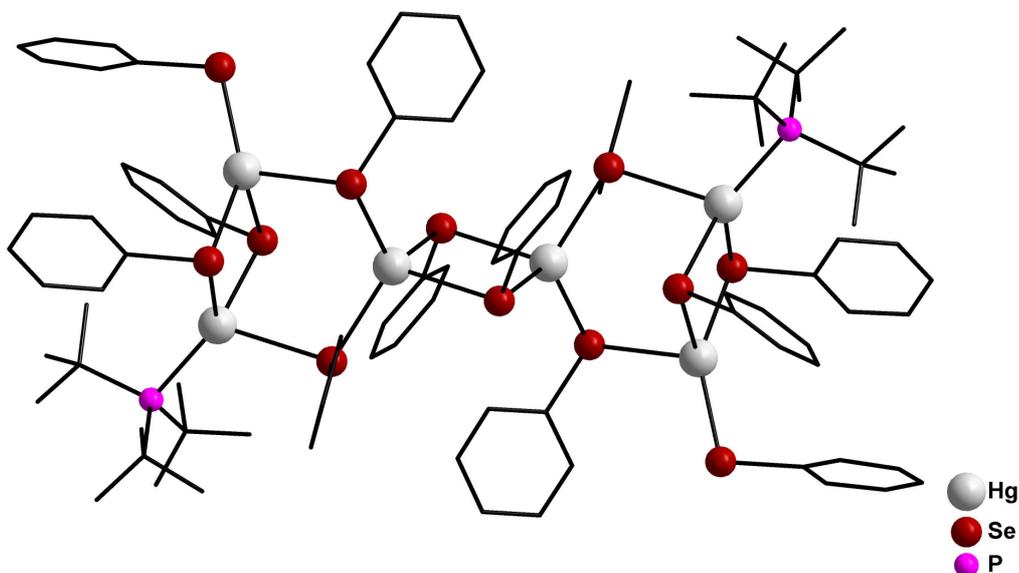
Neste *cluster*, todos os átomos de Hg apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica. A esfera de coordenação tetraédrica dos átomos de Hg é completada por átomos de  $\text{Se}^{2-}$  e  $\text{PhSe}^-$ .<sup>24</sup>



**Figura 3.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 1998, Fenske e colaboradores sintetizaram os *clusters*  $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**a**) e  $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}](\text{HP}^t\text{Bu}_3)_2$  (**b**) a partir da reação de  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  e  $\text{PhSeSiMe}_2$ . Os dois compostos são isolados simultaneamente da mesma reação.

O *cluster* (**a**) apresenta-se na forma de um dímero centrossimétrico, no qual dois blocos  $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$  estão conectados através de duas pontes formadas pelos grupos  $\text{PhSe}^-$ , conforme representado na Figura 4.

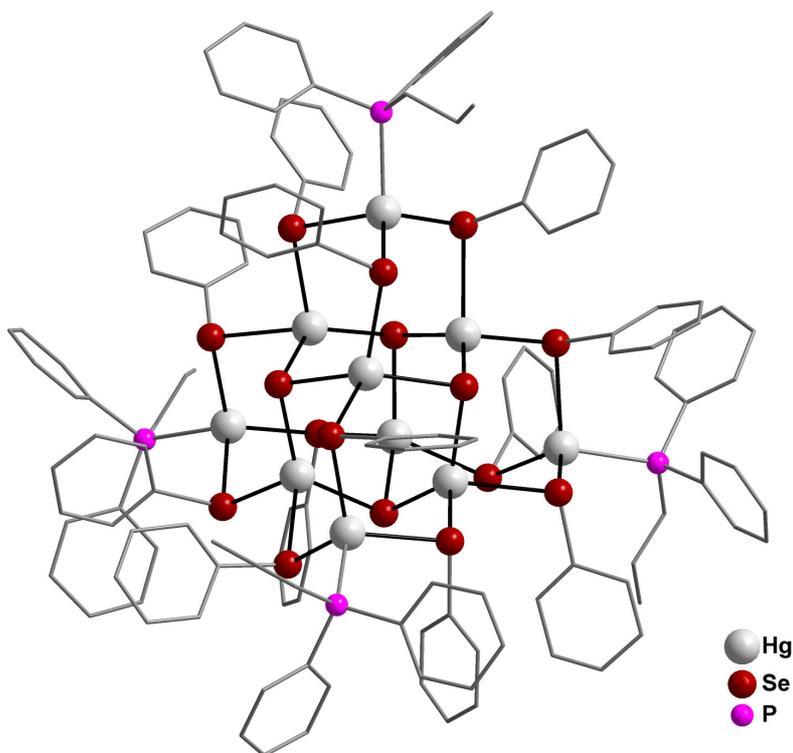


**Figura 4.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$  (**a**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O *cluster* (**b**) apresenta uma estrutura bastante similar ao *cluster* representado na Figura 4, na qual os dois grupamentos  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  são substituídos por dois grupamentos  $\text{PhSe}^-$ , resultando em uma espécie dianiônica  $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]^{2-}$ .<sup>22</sup>

No ano de 2002, Eichhöfer e colaboradores obtiveram o *cluster*  $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^{\text{nPr}})_4]$  a partir da reação do  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PPh}_2^{\text{nPr}}$ ,  $\text{PhSeSiMe}_3$  e  $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ .

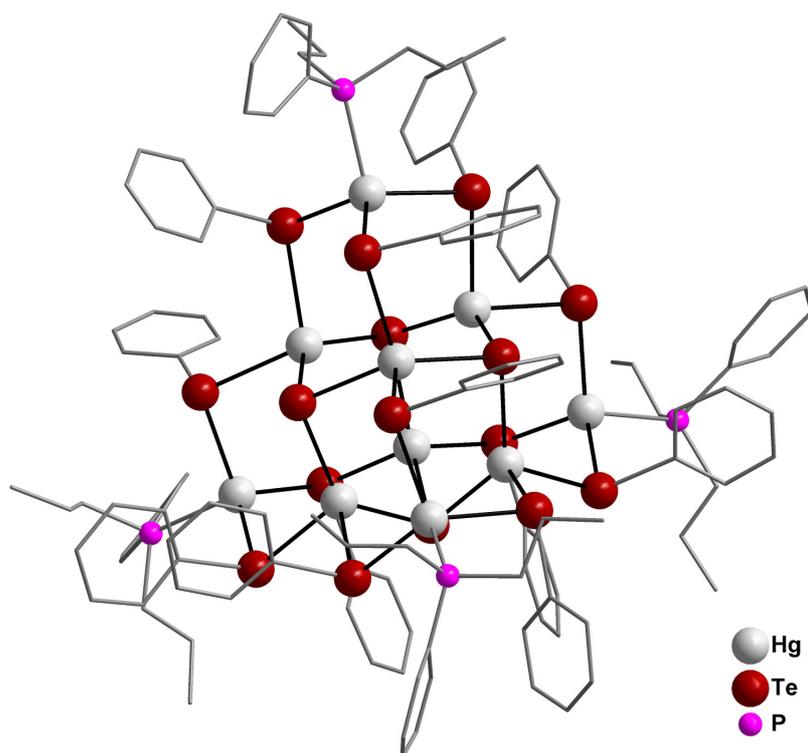
O núcleo do *cluster* é composto por quatro unidades adamantóides, que equivale a um fragmento tetraédrico da estrutura da esfarelita (blenda de zinco,  $\text{ZnS}$ ). Todos os átomos de Hg apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica.<sup>25</sup>



**Figura 5.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^{\text{nPr}})_4]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2004, Eichhöfer e colaboradores sintetizaram o *cluster*  $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{TePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$  através da reação com  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{PPh}^n\text{Pr}_2$ ,  $\text{PhTe}(\text{SiMe}_3)$  e  $\text{Te}(\text{Si}^n\text{Bu}_3)_2$ .

Esse *cluster* é bastante similar ao  $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$  descrito anteriormente. O núcleo do *cluster* é formado por quatro unidades adamantóides, representado na Figura 6.<sup>26</sup>

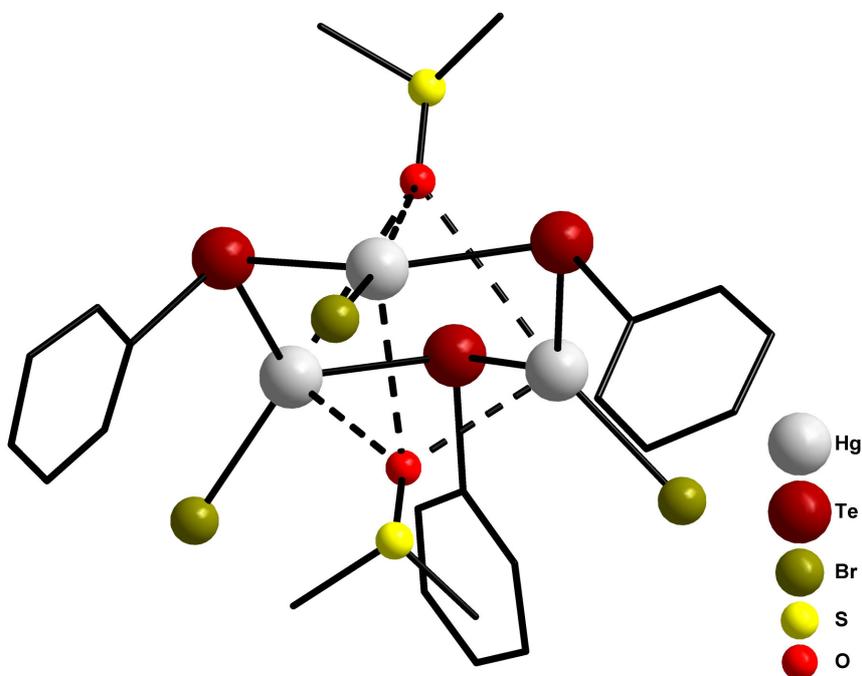


**Figura 6.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{TePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos hidrogênio.

Em 2002, Lang e colaboradores obtiveram *clusters* utilizando reações de redistribuição.<sup>19-21</sup>

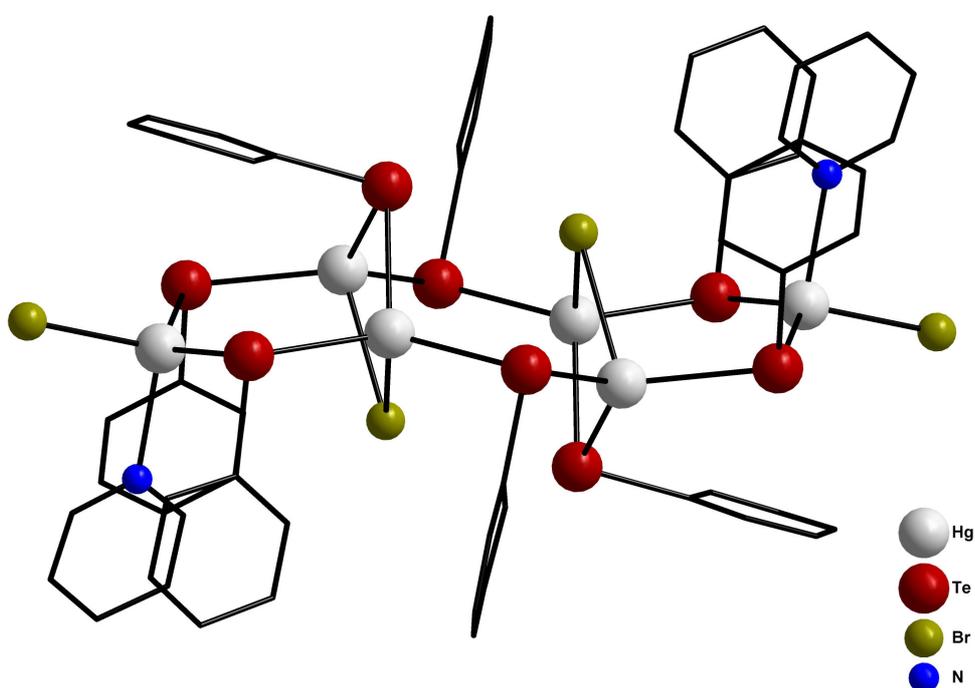
A síntese desses *clusters* é feita a partir da reação do  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  com  $\text{HgX}_2$  (E = Se, Te; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ) em solventes coordenantes.

O composto produzido na reação realizada em dimetilsulfóxido tem fórmula geral  $[\text{Hg}_3\text{X}_3(\mu_2\text{-TePh})_3]\cdot 2\text{dmso}$  (X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) e tem sua estrutura molecular na forma de um *cluster* de seis membros, na qual os átomos de telúrio e mercúrio encontram-se alternados, conforme representado na Figura 7.<sup>19</sup>



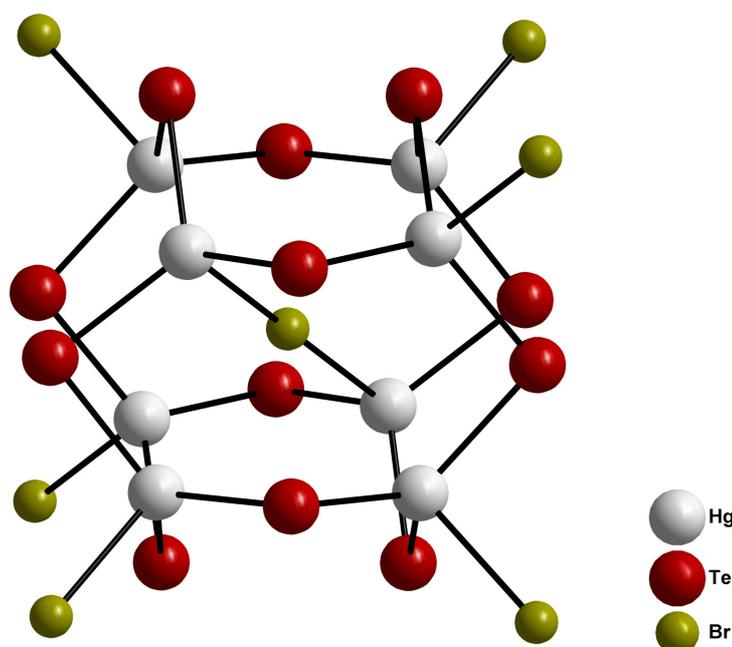
**Figura 7.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\mu_2\text{-TePh})_3]\cdot 2\text{dmso}$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Uma reação em condições similares para obtenção do *cluster*  $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\mu_2\text{-TePh})_3]\cdot 2\text{dmso}$  (representado na Figura 7), porém realizada em piridina, leva a formação do *cluster*  $[\text{Hg}_6(\mu_2\text{-Br})_2\text{Br}_2(\mu_2\text{-TePh})_8(\text{py})_2]$ . Esse *cluster* é constituído por um anel principal formado por doze átomos, alternando átomos de telúrio e mercúrio. Junto ao anel principal há dois anéis de quatro membros formados por dois átomos de mercúrio, um átomo de telúrio e um átomo de bromo, conforme representado na Figura 8.<sup>19</sup>



**Figura 8.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_6(\mu_2\text{-Br})_2\text{Br}_2(\mu_2\text{-TePh})_8(\text{py})_2]$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

A mesma metodologia também foi empregada para reagentes contendo outros substituintes orgânicos ( ${}^n\text{pr}$ ), o que levou a formação de um *cluster* com estrutura bastante peculiar. Nesse *cluster* os átomos de mercúrio estão localizados nos vértices de um cubo deformado, localizado na parte central da estrutura do *cluster*. Os átomos de mercúrio estão conectados através de ligações do tipo ponte  $\mu_2$  formadas pelos grupamentos  ${}^n\text{pr-Te}^-$ . Seis dos oito átomos de mercúrio realizam ligações com seis átomos de bromo terminais. Os outros dois átomos de mercúrio se ligam a um átomo de bromo localizado na diagonal principal do cubo.<sup>20</sup>

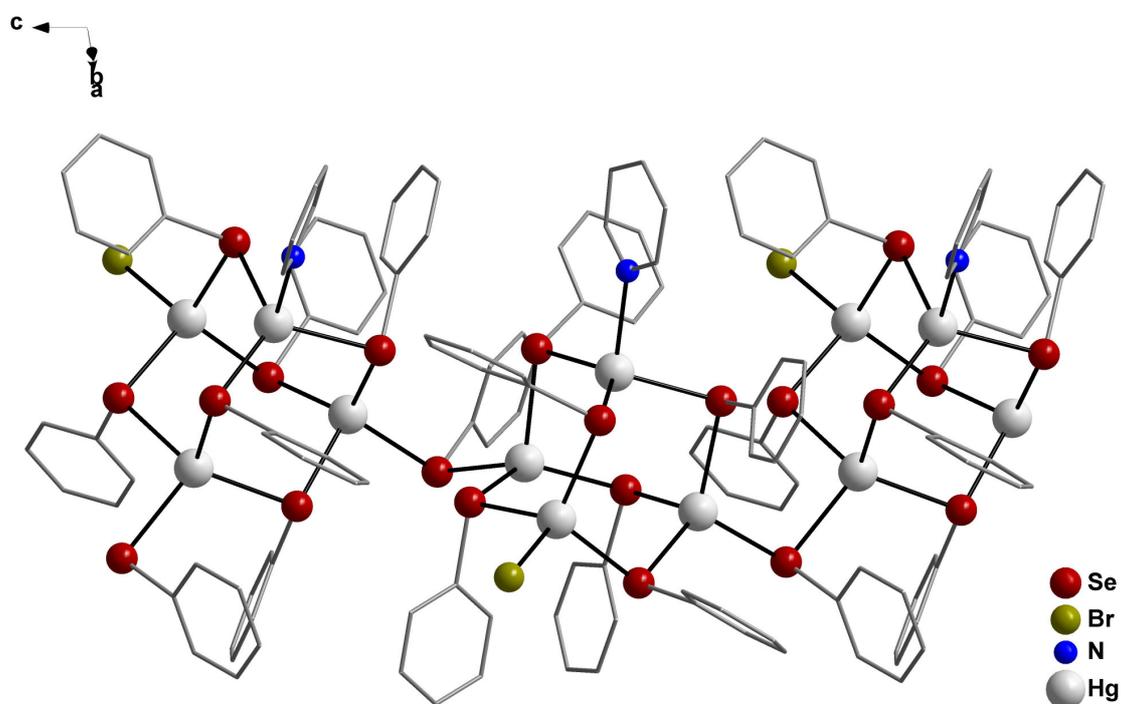


**Figura 9.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_8(\mu_2-({}^n\text{pr-Te})_{12}\text{Br}_6(\mu_2\text{-Br}))]^{3-}$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de carbono e hidrogênio.

O *cluster*  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Br}(\text{py})]_n$  foi sintetizado por Lang e colaboradores a partir da reação de  $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  e 1,3-*bis*-(4-nitrofenil)triazeno.

A unidade assimétrica desse *cluster* é constituída por sete grupamentos  $\text{PhSe}^-$ , quatro átomos de mercúrio, um átomo de bromo e uma molécula de piridina.

A estrutura desse *cluster* consiste em uma cadeia polimérica unidimensional com unidades adamantóides conectadas através de ligação do tipo ponte  $\text{Hg}-\mu_2-(\text{SePh})-\text{Hg}$ , conforme representado na Figura 10.<sup>27</sup>



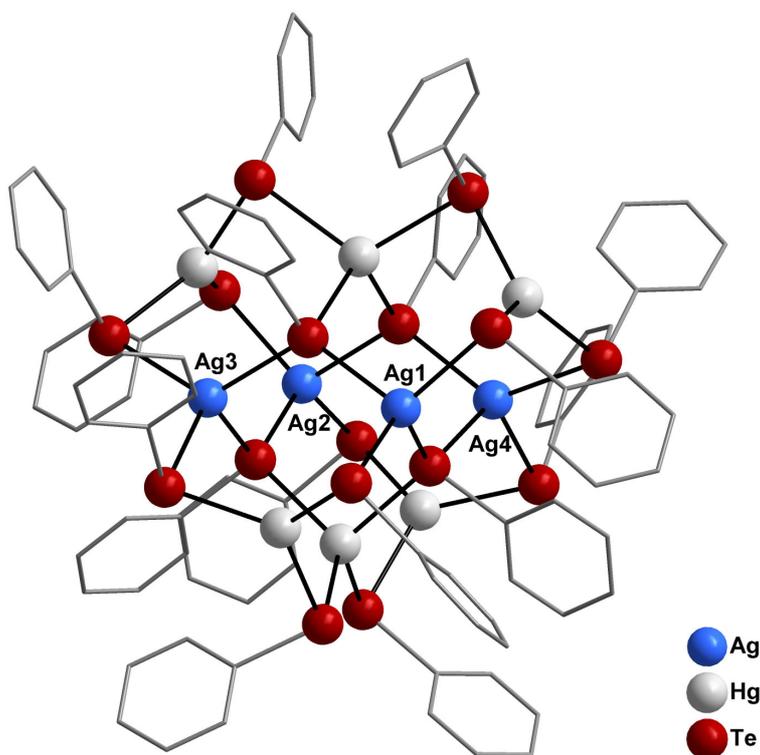
**Figura 10.** Projeção da cadeia polimérica unidimensional do *cluster*  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Br}(\text{py})]_n$  ao longo do eixo cristalográfico  $c$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 2007, Lang e colaboradores sintetizaram novos *clusters* contendo dois átomos metálicos diferentes ligados ao átomo de calcogênio. O reagente de partida utilizado é o  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  e a incorporação de um segundo átomo metálico no *cluster* é feita através da reação com sais complexos de prata, estabilizados por diferentes ligantes do tipo fosfina.

A reação de  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  com  $[\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2](\text{NO}_3)$  em dimetilformamida leva a formação do *cluster*  $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$ , representado na Figura 11.

Esse *cluster* é constituído por dezesseis grupamentos  $\text{PhTe}^-$ , seis átomos de mercúrio e quatro átomos de prata. A estrutura geral desse composto é formada por um núcleo que pode ser dividido em dois blocos  $\{\text{Hg}_3(\text{TePh})_8\}$ . A união desses dois blocos é feita pelos átomos de prata que estão localizados na posição equatorial do *cluster*, através de ligações  $\text{Te-Ag}$ .

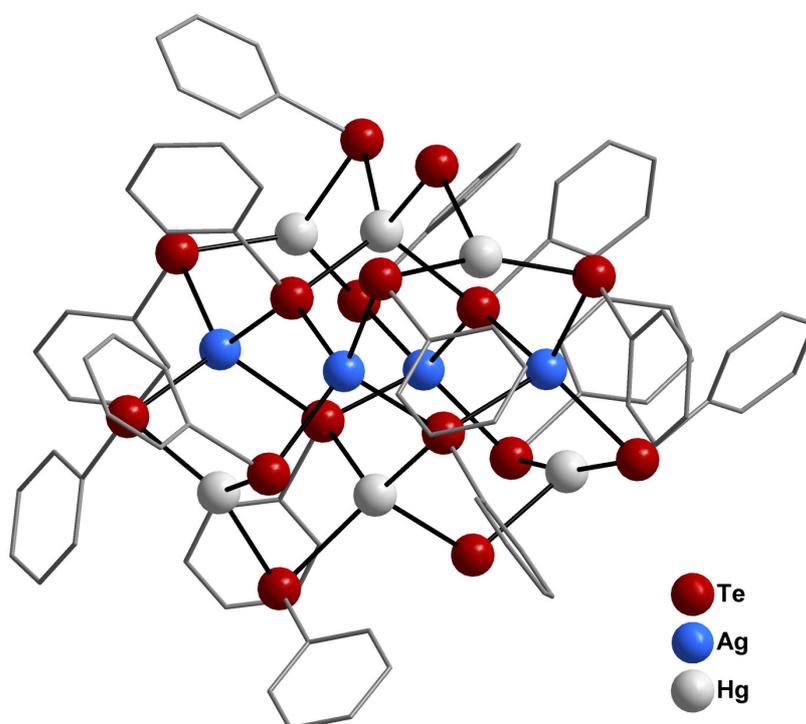
Todos os átomos de prata possuem uma geometria de coordenação tetraédrica e ligam-se somente a átomos de telúrio.<sup>28</sup>



**Figura 11.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

A reação de  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  com  $[\text{Ag}(\text{PMePh}_2)_2](\text{NO}_3)$  em dimetilformamida e sob aquecimento, leva a formação do *cluster*  $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}(\text{TePh})_{14}]_n$ , representado na Figura 12. Esse *cluster* é muito semelhante ao citado anteriormente.

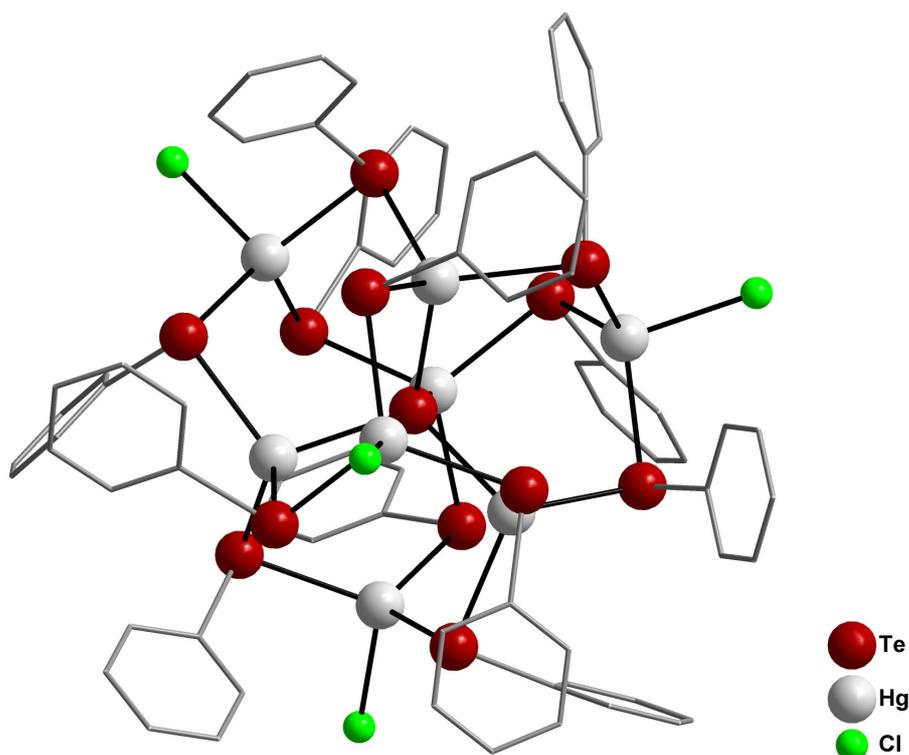
Com o aquecimento, ocorre a perda de um grupamento  $\text{TePh}_2$  e a estrutura fica constituída por seis átomos de mercúrio, quatro átomos de prata, um átomo de telúrio e quatorze grupamentos  $\text{PhTe}^-$ .<sup>28</sup>



**Figura 12.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4\text{Te}(\text{TePh})_{14}]_n$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

Lang e colaboradores sintetizaram o *cluster*  $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$   $[\text{Co}(\text{dmf})_6]^{2+}$  (Figura 13) a partir da reação de  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  e  $[\text{Co}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$  em dimetilformamida. De maneira similar, obteve-se o *cluster*  $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$   $[\text{Ni}(\text{dmf})_6]^{2+}$  a partir da reação de  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$  e  $[\text{Ni}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2]$  em dimetilformamida. Em ambos os casos os átomos de cobalto ou níquel encontram-se na forma de contra-íons  $[\text{M}(\text{dmf})_6]^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ ) estabilizando o *cluster* formado.

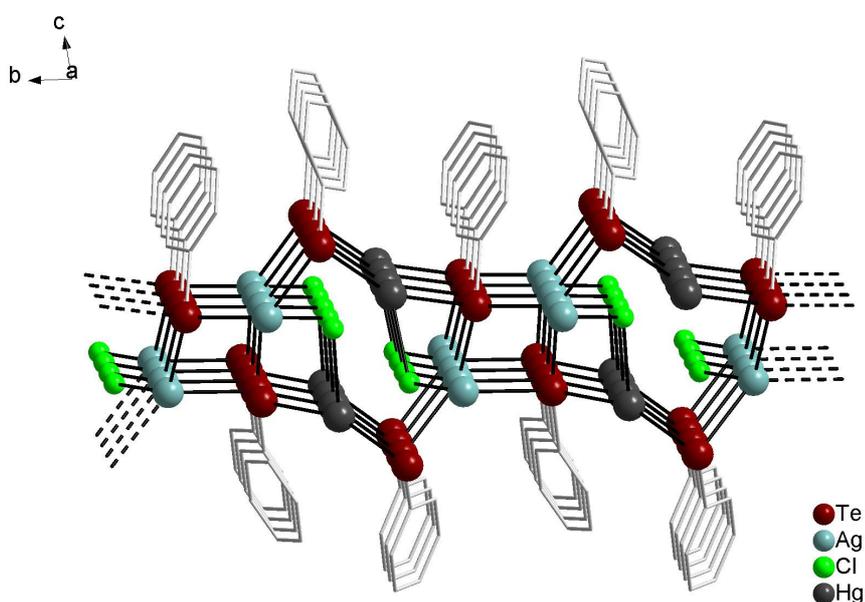
Esses *clusters* são constituídos por doze grupamentos  $\text{PhTe}^-$ , oito átomos de mercúrio, quatro átomos de cloro e um átomo de telúrio com estado de oxidação -2 localizado no centro do *cluster*. Os átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica.<sup>28</sup>



**Figura 13.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e o contra-íon  $[\text{Co}(\text{dmf})_6]^{2+}$ .

Em 2008, Lang e colaboradores sintetizaram o *cluster*  $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$  a partir da reação de  $\text{Hg}(\text{TePh})_2$ ,  $\text{AgCl}$  e  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  em dimetilsulfóxido.

O *cluster* é constituído por quatro grupamentos  $\text{PhTe}^-$ , dois átomos de mercúrio, dois átomos de prata e dois átomos de cloro, que correspondem a unidade assimétrica. A associação das unidades assimétricas através de ligações intermoleculares  $\text{Ag-Te}$ ,  $\text{Hg-Te}$ ,  $\text{Hg-Cl}$  e  $\text{Ag-Cl}$  leva a uma organização polimérica bidimensional no plano *ab*, conforme representado na Figura 14.<sup>29</sup>

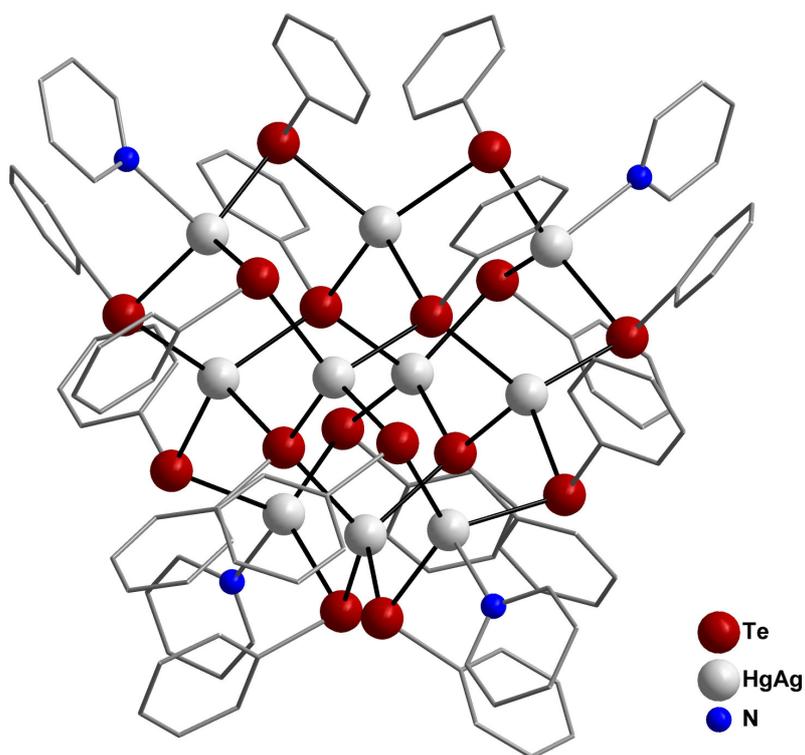


**Figura 14.** Representação da estrutura polimérica bidimensional do *cluster*  $[\text{Hg}_2\text{Ag}_2(\text{TePh})_4\text{Cl}_2]_n$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio.

O *cluster*  $[Hg_6Ag_4(TePh)_{16}(py)_4] \cdot H_2O$  foi sintetizado por Lang e colaboradores a partir da reação de  $Hg(TePh)_2$ ,  $Ph_3P$ ,  $AgClO_4$ ,  $py$  e  $CH_2Cl_2$ .

Esse *cluster* apresenta desordem de ocupação que envolve os átomos de mercúrio e prata. A relação de ocupação para os átomos de mercúrio e prata é de 40 % e 60%, respectivamente. Esta relação de ocupação pode ser explicada quando dois átomos distintos ocupam a mesma posição espacial.

O *cluster* é composto por dez átomos de prata/mercúrio, os quais são conectados através de ligações do tipo ponte  $\mu_2$  realizadas por grupamentos  $PhTe^-$ . Todos os átomos de mercúrio/prata apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica. Os átomos de mercúrio terminais têm sua esfera de coordenação completada por átomos de nitrogênio provenientes do ligante piridina.<sup>29</sup>



**Figura 15.** Representação da estrutura molecular do *cluster*  $[Hg_6Ag_4(TePh)_{16}(py)_4] \cdot H_2O$ . Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e a molécula de  $H_2O$ .

---

---

# **Capítulo 4**

## **Parte Experimental**

---

---

## Capítulo 4 - Parte Experimental

### 4.1 Aspectos Gerais

Todos os solventes empregados nas sínteses foram tratados a partir de técnicas usuais para remoção da umidade e destilados quando utilizados.<sup>30</sup> Selênio e telúrio elementar em pó (Aldrich) foram secos em estufa (T = 100 °C) por 10 horas antes da utilização. Magnésio metálico em raspas (Aldrich) foi ativado com solução diluída de ácido clorídrico (10 %), lavado com etanol e seco sob vácuo. Mercúrio metálico (QuimiBrás), cloreto de mercúrio (II) (Vetec), iodeto de mercúrio (II) (Vetec), trifenilfosfina (Vetec) e 4',4'-bipiridina (Fluka) foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos foram conduzidos sob atmosfera inerte de nitrogênio, e os procedimentos de cristalização foram realizados em condições normais.

### 4.2 Materiais e Métodos

#### 4.2.1 Análise Elementar

A análise elementar (C, H e N) dos compostos **1-4** foi realizada em um analisador elementar FlashEA 1112 pertencente ao departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Os dados referentes às análises elementares realizadas seguem nas seções 4.3.2.1 a 4.3.2.4.

#### 4.2.2 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos **1-4** foram determinados em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPEF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria. Os dados referentes aos pontos de fusão determinados seguem nas seções 4.3.2.1 a 4.3.2.4.

### **4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) associada à Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)**

As análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram realizadas em um equipamento de modelo JSM-6390A JEOL pertencente ao Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Maria. O uso em conjunto de EDS com MEV é de grande importância na caracterização de amostras sólidas. Enquanto a MEV proporciona nítidas imagens da amostra com aumento de até 300.000 vezes, a EDS permite a determinação da composição química da amostra. Nas seções 4.3.2.1 a 4.3.2.4 encontram-se as imagens por MEV dos cristais dos compostos **1-4**. Nas seções 5.2.1 a 5.2.3 encontram-se os dados referentes aos espectros de EDS analisados.

### **4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas dos compostos **1** e **2** foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50 localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Para **3** e **4** foram realizadas em um equipamento Shimadzu modelo DTG-60, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Foi utilizada uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A quantidade de amostra pesada foi de 5-20 mg. Nas seções 5.2.1 a 5.2.3 encontram-se os dados referentes aos termogramas analisados.

### **4.2.5 Espectroscopia Raman**

As análises de espectroscopia Raman de **1** e **2** foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP em um equipamento Jobin Yvon U1000 equipado com um fotomultiplicador (Hamamatsu c4877-01), que abrange uma janela espectral de 4000-0  $\text{cm}^{-1}$ , laser de  $\text{Kr}^+$  com potência de 30 mW e comprimento de onda de 647,1 nm. As análises de **3** e **4** foram realizadas na mesma instituição mas em um equipamento Confocal Raman Microscopy WITec Alpha300 R, que abrange uma janela espectral de 4000-0  $\text{cm}^{-1}$  e laser de comprimento de onda de 532 nm. Nas seções 5.2.1 a 5.2.3 encontram-se os dados referentes aos espectros de Raman realizados.

#### 4.2.6 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho de **1-4** foram realizadas em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT-DLaTGS, que abrange uma janela espectral de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (2-3 mg do composto para cada 100 mg de brometo de potássio). As bandas de absorção mais significativas dos *clusters* obtidos encontram-se nas seções 5.2.1 a 5.2.3.

#### 4.2.7 Cromatografia Gasosa e Espectroscopia de Massa (GC-MS)

As análises de GC-MS de **1-4** foram realizadas em um equipamento Shimadzu QP2010PLUS GC/MS, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Nas seções 5.2.1 a 5.2.3 encontram-se os dados referentes aos GC-MS realizados.

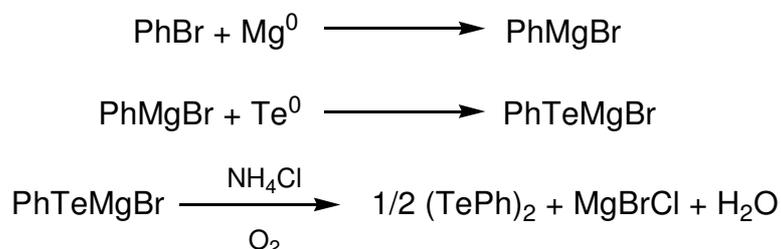
#### 4.2.8 Difração de Raios X

A coleta dos dados de difração de raios X de **1-4** foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo  $K\alpha$  (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. As estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97<sup>31</sup>. Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97<sup>32</sup> através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND<sup>33</sup> e ORTEP<sup>34</sup>. As Tabelas 1 e 2 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1-2** e **3-4**, respectivamente.

### 4.3 Procedimentos Experimentais

#### 4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida

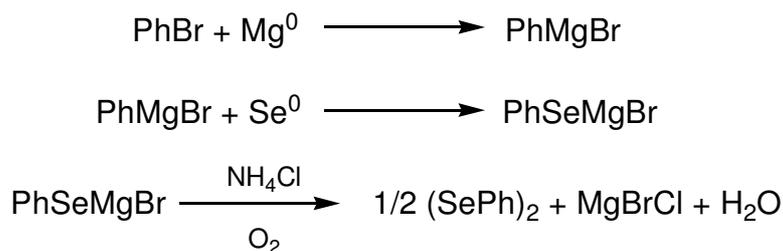
##### 4.3.1.1 Síntese de (TePh)<sub>2</sub>



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

Em um balão com capacidade de 500 mL, adicionou-se 2,43 g (0,10 mol) de magnésio ativado dissolvidos em tetrahidrofurano. Em seguida, acrescentou-se lentamente a essa mistura, 15,70 g (10,50 mL; 0,10 mol) de bromobenzeno previamente destilado e alguns cristais de iodo elementar, e então o sistema foi aquecido (T = 80 °C) até o início da reação. Após o término da reação, acrescentou-se 12,76 g (0,10 mol) de telúrio elementar e agitou-se a mistura por mais 1 hora. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal para oxidação. Extraíu-se a mistura com éter etílico e o removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em hexano e os cristais vermelhos obtidos de (TePh)<sub>2</sub> foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração vermelha, estável ao ar; C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Te<sub>2</sub> (409,40 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento: 79 % (16,17 g; 39,50 mmol); Ponto de fusão: 65 – 67 °C.<sup>35</sup>

4.3.1.2 Síntese de (SePh)<sub>2</sub>Esquema 3. Reações para obtenção de (SePh)<sub>2</sub>.

Em um balão com capacidade de 500 mL, adicionou-se 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado dissolvidos em éter etílico. Em seguida, acrescentou-se lentamente a essa mistura, 29,83 g (20 mL; 0,19 mol) de bromobenzeno previamente destilado e alguns cristais de iodo elementar, e então o sistema foi aquecido (T = 50 °C) até o início da reação. Após o término da reação, acrescentou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e agitou-se a mistura por mais 3 horas. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de hidróxido de amônio para neutralizar o meio de reação. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera normal para oxidação durante 12 horas. Extraiu-se a mistura com éter etílico e removeu-se o solvente em um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (SePh)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> (312,10 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento: 83 % (24,66 g; 79 mmol); Ponto de fusão: 61 – 63 °C.<sup>35</sup>

4.3.1.3 Síntese de Hg(TePh)<sub>2</sub>

Em um balão com capacidade de 100 mL adicionou-se 5 g (12,21 mmol) de *bis*(feniltelureto) dissolvidos em 50 mL de tolueno. Em seguida, acrescentou-se 2,45 g (12,21 mmol) de mercúrio elementar. O meio de reação foi mantido sob agitação durante 24 horas. O sólido alaranjado de Hg(TePh)<sub>2</sub> obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância amorfa de coloração alaranjada, estável ao ar;  $C_{12}H_{10}Te_2Hg$  ( $610 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento: 94 % (7 g; 11,48 mmol); Ponto de fusão: 114 – 116 °C.<sup>36,37</sup>

#### 4.3.1.4 Síntese de $Hg(SePh)_2$



Em um balão com capacidade de 100 mL adicionou-se 5 g (16,02 mmol) de *bis*(fenilseleneto) dissolvidos em 50 mL de tolueno. Em seguida, acrescentou-se 3,21 g (16,02 mmol) de mercúrio elementar. O meio de reação foi mantido sob refluxo durante 6 horas. O sólido amarelo-esverdeado de  $Hg(SePh)_2$  obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarelo-esverdeada, estável ao ar;  $C_{12}H_{10}Se_2Hg$  ( $512,70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ); Rendimento: 92 % (7,56 g; 14,74 mmol); Ponto de fusão: 144 – 146 °C<sup>38</sup>

#### 4.3.2 Síntese dos Compostos 1-4

##### 4.3.2.1 Síntese do composto 1: $[Hg_5(TePh)_6(Ph_3P)_2Cl_4] \cdot 2thf$

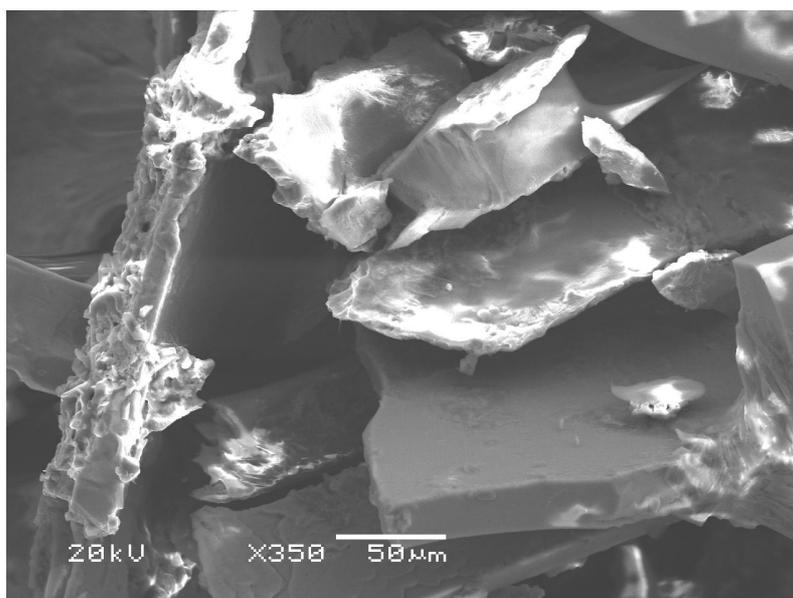


Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,061 g (0,1 mmol) de *bis*(feniltelureto) de mercúrio dissolvidos em 8 mL de tetrahydrofurano. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,027 g (0,1 mmol) de cloreto de mercúrio (II). Após 10 minutos, acrescentou-se 0,052 g (0,2 mmol) de trifenilfosfina e 1 mL de piridina e deixou-se o meio de reação sob agitação e atmosfera de nitrogênio por 15 minutos. Observou-se uma mudança de coloração da solução de laranja para amarelo. Monocristais amarelos de  $[Hg_5(TePh)_6(Ph_3P)_2Cl_4] \cdot 2thf$  foram obtidos após 7 dias.

A morfologia dos monocristais do composto **1** foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, os quais apresentam o formato de placas, conforme representado na Figura 16.

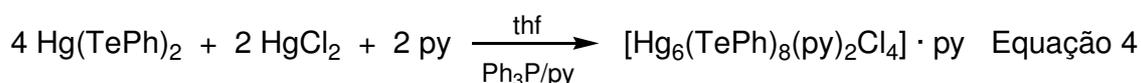
Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar;  $C_{80}H_{76}Cl_4Hg_5O_2P_2Te_6$  (3041,57 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento: 24% baseado no  $Hg(TePh)_2$  utilizado; Ponto de fusão: 98 – 100 °C; Análise Elementar: experimental: C = 30,80 %, H = 2,36 %; teórico: C = 30,74 %, H = 2,31 %.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(C-H)$  3047 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=C)$  1570 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-H)$  1474 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(C=C-H)$  1434 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-O)$  1184 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(C=C-H)$  (no plano) 725 cm<sup>-1</sup> e  $\delta(C=C-H)$  (fora do plano) 691 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 16.** Imagem dos monocristais do composto **1** por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um aumento de 350 vezes.

#### 4.3.2.2 Síntese do composto 2: $[Hg_6(TePh)_8(py)_2Cl_4] \cdot py$

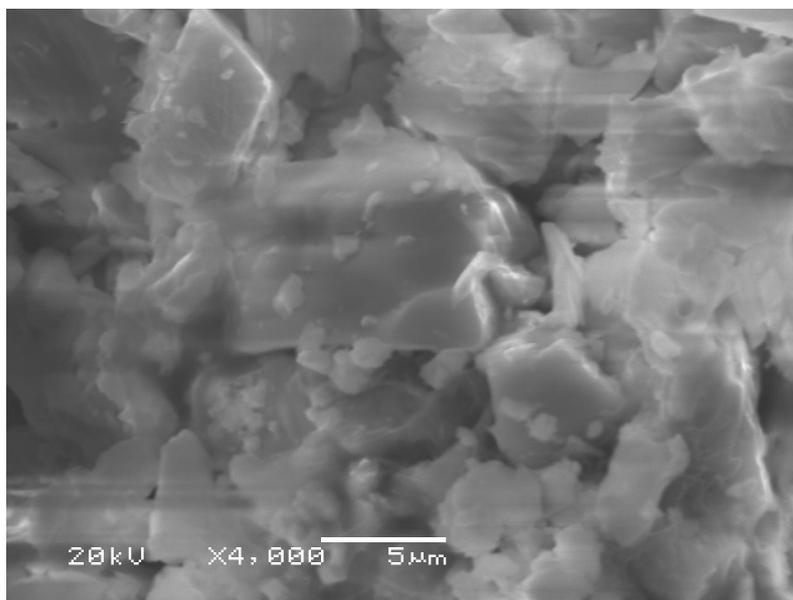


Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,183 g (0,3 mmol) de *bis*(feniltelureto) de mercúrio dissolvidos em 8 mL de tetrahidrofurano. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,054 g (0,2 mmol) de cloreto de mercúrio (II). Após 10 minutos acrescentou-se 0,052 g (0,2 mmol) de trifenilfosfina e 1 mL de piridina e então deixou-se o meio de reação sob agitação e atmosfera de nitrogênio por 4 horas. Obteve-se uma solução de coloração amarela. Procedeu-se a filtração e após 14 dias foram obtidos monocristais amarelos de  $[Hg_6(TePh)_8(py)_2Cl_4] \cdot py$ .

A morfologia dos monocristais do composto **2** foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, os quais apresentam o formato de blocos, conforme representado na Figura 17.

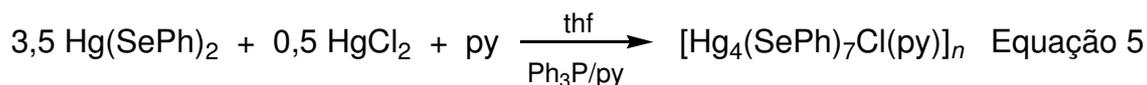
Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar;  $C_{63}H_{55}Cl_4Hg_6N_3Te_8$  (3220,24 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento: 63 % baseado no  $Hg(TePh)_2$  utilizado; Ponto de fusão: 111 – 113 °C; Análise Elementar: experimental: C = 23,63 %, H = 1,69 %, N = 1,26 %; teórico: C = 23,50 %, H = 1,72 %, N = 1,30 %.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(C-H)$  3047 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C=C)$  e  $\nu_s(C=N)$  1569 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(C-H)$  1471 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(C=C-H)$  1433 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(C=C-H)$  (no plano) 729 cm<sup>-1</sup> e  $\delta(C=C-H)$  (fora do plano) 688 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 17.** Imagem dos monocristais do composto **2** por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um aumento de 4000 vezes.

#### 4.3.2.3 Síntese do composto 3: $[Hg_4(SePh)_7Cl(py)]_n$



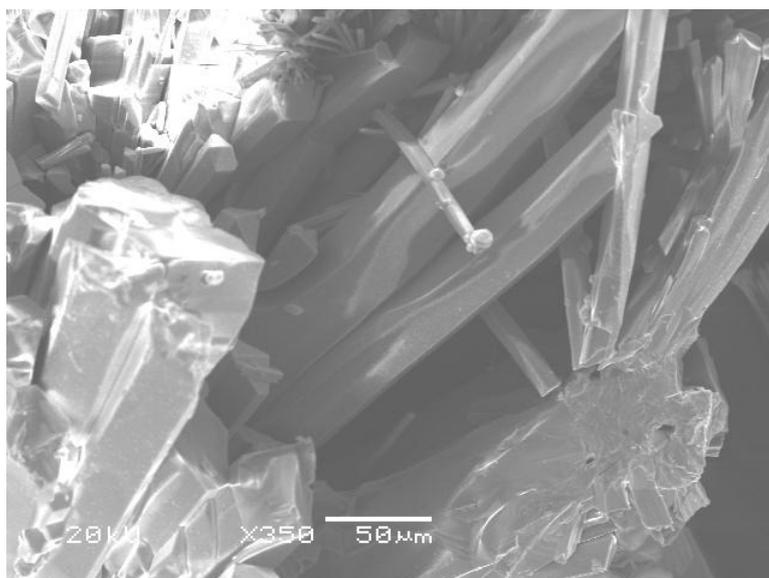
Em um balão com capacidade de 50 mL adicionou-se 0,051 g (0,1 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de mercúrio dissolvidos em 8 mL de tetrahydrofurano. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,027 g (0,1 mmol) de cloreto de mercúrio (II). Após 10 minutos acrescentou-se 0,052 g (0,2 mmol) de

trifenilfosfina e 1 mL de piridina e então deixou-se o meio de reação sob agitação e atmosfera de nitrogênio por 4 horas. Procedeu-se a filtração e após 10 dias foram obtidos monocristais amarelos de  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$ .

A morfologia dos monocristais do composto **3** foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, os quais apresentam o formato de agulhas, conforme representado na Figura 18.

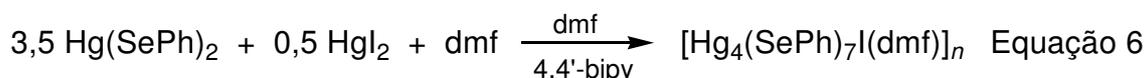
Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar;  $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{ClHg}_4\text{NSe}_7$  (2009,4 g . mol<sup>-1</sup>); Rendimento: 77 % baseado no  $\text{Hg}(\text{SePh})_2$  utilizado; Ponto de fusão: 114-116 °C; Análise Elementar: experimental: C = 28,05 %, H = 2,05 %, N = 0,66 %; teórico: C = 28,09 %, H = 2,01 %, N = 0,70 %.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{C-H})$  3045 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N})$  1571 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C-H})$  1471 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{C=C-H})$  1434 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{C=C-H})$  (no plano) 732 cm<sup>-1</sup> e  $\delta(\text{C=C-H})$  (fora do plano) 685 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 18.** Imagem dos monocristais do composto **3** por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um aumento de 350 vezes.

#### 4.3.2.4 Síntese do composto 4: $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$



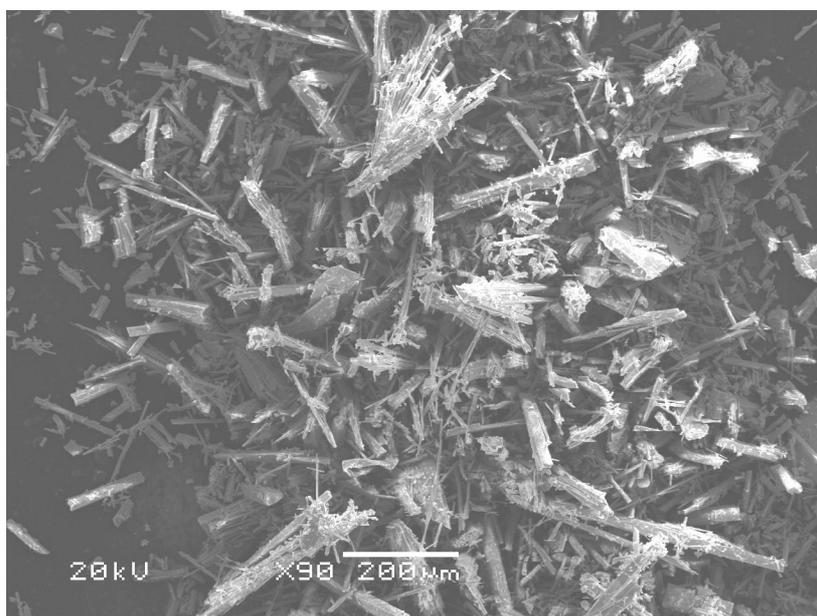
Em um balão com capacidade de 50 mL, adicionou-se 0,051 g (0,1 mmol) de *bis*(fenilseleneto) de mercúrio dissolvidos em 5 mL de dimetilformamida. Em seguida, acrescentou-se à mistura 0,045 g (0,1 mmol) de

iodeto de mercúrio (II). Após 10 minutos, acrescentou-se 0,031 g (0,2 mmol) de 4',4 - bipyridina e então deixou-se o meio de reação sob agitação e atmosfera de nitrogênio por 4 horas. Procedeu-se a filtração e após 15 dias foram obtidos monocristais amarelos de  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$ .

A morfologia dos monocristais do composto **4** foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, os quais apresentam o formato de agulhas, conforme representado na Figura 19.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar;  $\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{IHg}_4\text{NOSe}_7$  (2093,77 g . mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 33 % baseado no  $\text{Hg}(\text{SePh})_2$  utilizado; Ponto de fusão: 104 – 107 °C; Análise Elementar: experimental: C = 25,68 %, H = 2,07 %, N = 0,78 %; teórico C = 25,80 %, H = 2,02 %, N = 0,72 %.

Principais bandas verificadas no infravermelho:  $\nu_s(\text{C-H})$  3050 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C=O})$  1651 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C=C})$  1573 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s(\text{C-H})$  1473 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{C=C-H})$  1436 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{C=C-H})$  (no plano) 733 cm<sup>-1</sup> e  $\delta(\text{C=C-H})$  (fora do plano) 687 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 19.** Imagem dos monocristais do composto **4** por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com um aumento de 90 vezes.

**Tabela 1.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **1** e **2**.

	1	2
Fórmula Empírica	C <sub>80</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>4</sub> Hg <sub>5</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>	C <sub>63</sub> H <sub>55</sub> Cl <sub>4</sub> Hg <sub>6</sub> N <sub>3</sub> Te <sub>8</sub>
Massa molar (g)	3041,57	3220,24
Temperatura (K)	295 (2)	293 (2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Hexagonal, P6 <sub>3</sub> /m	Triclínico, P $\bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	17,7398 (6)	12,0087 (3)
<i>b</i> (Å)	17,7398 (6)	12,1829 (3)
<i>c</i> (Å)	20,2734 (11)	15,6055 (4)
α (°)	90	69,0980 (10)
β (°)	90	67,9630 (10)
γ (°)	120	63,3030 (10)
Volume (Å <sup>3</sup> )	5525,3 (4)	1841,22 (8)
Z; densidade calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	2; 1,819	1; 2,904
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	8,634	15,751
<i>F</i> (000)	2732	1418
Tamanho do cristal (mm)	0,398 x 0,221 x 0,116	0,297 x 0,191 x 0,108
Região de varredura angular θ (°)	1,66 à 30,67	1,92 à 28,37
Região de varredura dos índices	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 28	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Número de reflexos coletados	47294	39138
Número de reflexos independentes	5833	8980
Integralidade da medida	99,4 %	97,7 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,6202 e 0,7461	0,3851 e 0,7461
Dados/restrições/parâmetros	5833/0/144	8980/0/365
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,028	1,113
Índices <i>R</i> finais [ <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0414 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1379	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0331 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0813
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0803 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1669	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0629 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1121
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,636 e -1,743	1,360 e -2,106

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

**Tabela 2.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **3** e **4**.

	<b>3</b>	<b>4</b>
Fórmula Empírica	C <sub>47</sub> H <sub>40</sub> ClHg <sub>4</sub> NSe <sub>7</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>41</sub> Hg <sub>4</sub> INOSe <sub>7</sub>
Massa molar (g)	2009,33	2093,77
Temperatura (K)	293 (2)	296 (2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	13,8473 (3)	13,6538 (6)
<i>b</i> (Å)	24,4389 (5)	24,4889 (11)
<i>c</i> (Å)	15,1853 (3)	15,1714 (6)
α (°)	90	90
β (°)	102,8780 (10)	102,9020 (10)
γ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	5009,64 (18)	4981,3 (4)
Z; densidade calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	4; 2,664	4; 2,792
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	17,393	18,059
<i>F</i> (000)	3616	3748
Tamanho do cristal (mm)	0,12 x 0,11 x 0,09	0,38 x 0,08 x 0,04
Região de varredura angular θ (°)	1,98 à 28,44	2,02 à 28,29
Região de varredura dos índices	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 32, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 18, -32 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Número de reflexos coletados	57198	46651
Número de reflexos independentes	12565	12355
Integralidade da medida	99,3 %	99,7 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,2294 e 0,3036	0,0554 e 0,5320
Dados/restrições/parâmetros	12565/0/445	12355/0/403
Goodness-of-fit em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,019	1,048
Índices <i>R</i> finais [ <i>l</i> > 2σ( <i>l</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0418 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0897	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0466 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1192
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1030 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1227	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0778 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1394
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,215 e -1,784	2,440 e -2,421

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

#### 4.4 Tratamento de Resíduos

Os resíduos gerados no laboratório são segregados conforme os itens descritos a seguir, evitando-se ao máximo a mistura de resíduos, visando realizar a operação dentro dos critérios de segurança individual e coletivo.

Os resíduos químicos são segregados no laboratório em recipientes plásticos com volume máximo de 20 L, devidamente identificados por tipo de composto com rótulos padronizados.

A segregação dos resíduos é realizada levando em consideração as seguintes correntes:

- 1) Solventes orgânicos não halogenados: todos os solventes que possam ser utilizados ou recuperados, tais como alcoóis e cetonas (etanol, acetona, etc.). Os solventes como etanol e acetona são recuperados no laboratório por destilação.
- 2) Solventes orgânicos halogenados: todos solventes e misturas contendo solventes halogenados (clorofórmio, diclorometano, etc.). Esses solventes são segregados em recipientes especiais devidamente identificados para o tratamento e/ou disposição final.
- 3) Solventes orgânicos halogenados contaminados com metal pesado (mercúrio) e calcogênios (selênio e telúrio). Esses solventes são segregados em recipientes especiais devidamente identificados para o tratamento e/ou disposição final.
- 4) Solventes orgânicos contaminados com metal pesado (mercúrio) e calcogênios (selênio e telúrio). Esses solventes são segregados em recipientes especiais devidamente identificados para o tratamento e/ou disposição final.
- 5) Resíduos sólidos: papel filtro, algodão e outros. Esses resíduos sólidos são segregados em recipientes especiais devidamente identificados para o tratamento e/ou disposição final.

Todos os resíduos segregados em recipientes adequados e devidamente rotulados são encaminhados à Comissão de Meio Ambiente do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, a qual é responsável por encaminhar esses resíduos à empresa RTM Resíduos Especiais. Essa empresa é responsável pelo tratamento e/ou a disposição final desses resíduos em aterros especiais.

---

---

**Capítulo 5**  
**Apresentação e Discussão dos**  
**Resultados**

---

---

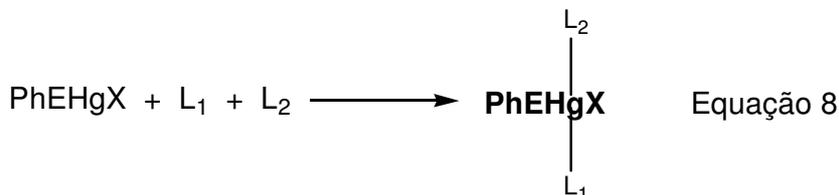
## Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados

### 5.1 Metodologia

O  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  (E = Se, Te) foi utilizado como principal reagente de partida, atuando como precursor dos compostos obtidos, e é considerado um bloco de montagem básico dos compostos sintetizados. O  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  na presença de  $\text{HgX}_2$ , através de reações de redistribuição, leva a formação do intermediário  $\text{PhEHgX}$  (E = Se, Te; X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ).<sup>19</sup> A síntese dos compostos **1-4** baseia-se na formação do intermediário  $\text{PhEHgX}$  *in situ*, conforme representado na Equação 7.



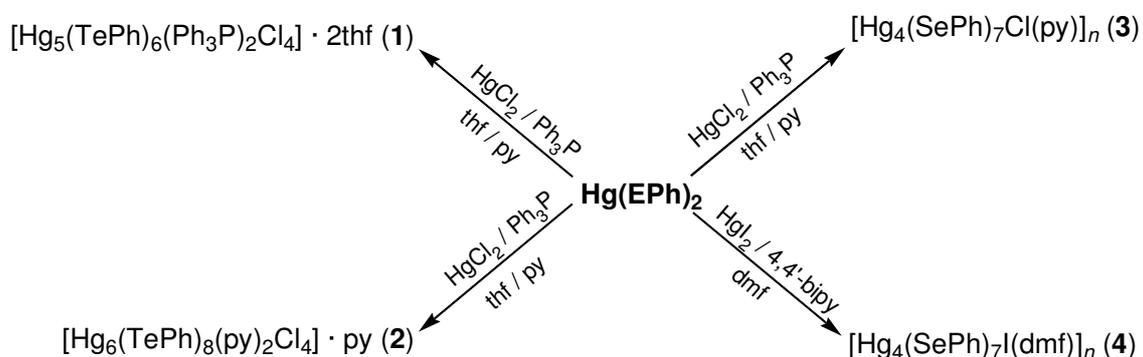
A análise de trabalhos anteriores<sup>19-21</sup> nos permite afirmar que o intermediário  $\text{PhEHgX}$  é estabilizado por co-ligantes, representados por  $\text{L}_1$  e  $\text{L}_2$ , conforme demonstrado na Equação 8. A utilização de co-ligantes é importante na formação dos intermediários, interferindo na existência destes e na formação do produto final.



Quando o intermediário  $\{\text{PhE}(\text{L}_1)\text{Hg}(\text{L}_2)\text{X}\}$  reage com  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$ , um dos co-ligantes que estabiliza o intermediário é substituído. Conseqüentemente, a reação entre  $\{\text{PhE}(\text{L}_1)\text{HgX}\}$  e  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  em diferentes estequiometrias, leva a formação de *clusters* com estruturas diferenciadas.

A reatividade dos grupamentos  $\{\text{PhE}(\text{L}_1)\text{HgX}\}$  e  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  relacionada à interferência de outras condições, como por exemplo: natureza do solvente, proporção estequiométrica entre os reagentes, volume do substituinte orgânico ligado ao calcogênio, reatividade do centro metálico, tempo de reação e temperatura, determinam a forma e o modo de associação desses grupamentos no estado sólido.<sup>19-21</sup>

O Esquema 4 ilustra as reações de obtenção dos compostos 1-4. Os resultados serão apresentados e discutidos neste capítulo.



Esquema 4. Representação esquemática da obtenção dos compostos 1-4.

## 5.2 Apresentação e Discussão dos compostos 1-4

### 5.2.1 Composto 1: $[\text{Hg}_5(\text{TePh})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{thf}$

Obeve-se o composto 1 através da reação do *bis*(feniltelureto) de mercúrio (0,1 mmol), cloreto de mercúrio (II) (0,1 mmol) e trifenilfosfina (0,2 mmol) em tetrahydrofurano e piridina, em um tempo de reação de 30 minutos (seção 4.3.2.1 – página 26).

O composto 1 cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/m$  (Nº 176 – *International Tables for Crystallography*).<sup>39</sup> A Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte Experimental – página 31) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de 1.

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral ( $hkl$ ) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária em questão. O grupo espacial  $P6_3/m$  apresenta uma simetria de Laue  $6/m$ . Os dados contidos na Tabela 3 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes aos operadores de simetria  $6_3$  e  $m$ .

**Tabela 3.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria hexagonal do composto **1** pertencentes ao grupo espacial  $P6_3/m$ .

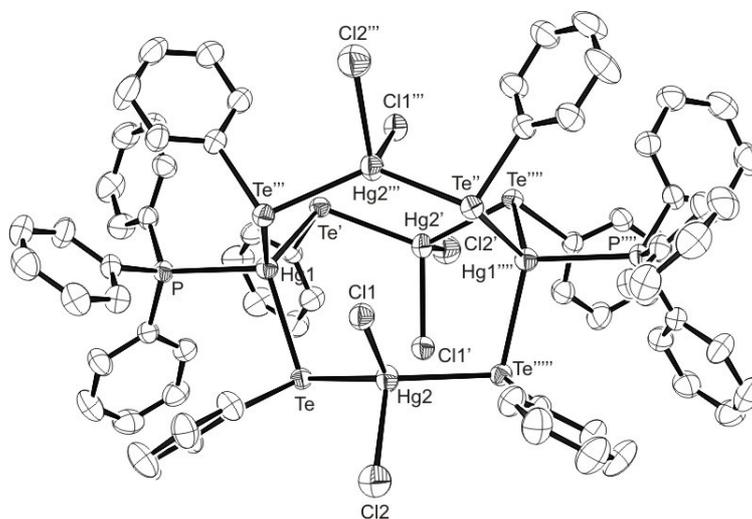
Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	-	Operador $m$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $6_3$

A cela unitária hexagonal inclui doze unidades assimétricas, que correspondem a duas moléculas do composto **1**. A unidade assimétrica corresponde a 1/6 da molécula de **1**, as outras partes da molécula são geradas por operações de simetria: (') $1-x+y, 1-x, z$  ; (") $1-y, x-y, 0,5-z$ ; (""') $1-y, x-y, z$ ; (""") $1-x+y, 1-x, 0,5-z$ ; (""""') $x, y, 0,5-z$ .

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular do composto **1** é formada por seis unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular  $[\text{Hg}_5(\text{TePh})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{thf}$ , conforme representado na Figura 20. Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de duas moléculas de tetrahydrofurano presentes na rede cristalina como solvato. A estrutura do composto **1** é operada por um eixo de ordem 3 situado ao longo do segmento P-Hg(1)-Hg(1)""'-P""' e possui um plano especular localizado sobre os átomos de Hg(2), Hg(2)' e Hg(2)"". Verifica-se que a multiplicidade de cada átomo é igual a um, com exceção do átomo de Cl(2) que apresenta um grau de ocupação de 33 % para cada posição e contribui com apenas um átomo inteiro para a fórmula molecular final.

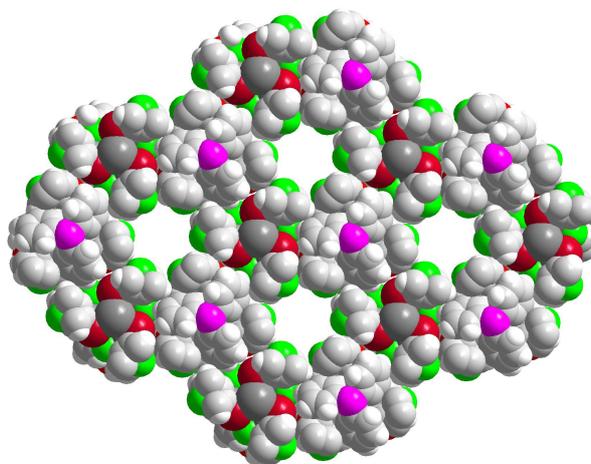
Neste *cluster*, todos os átomos de Hg apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica, e cada átomo de Te do grupo  $\text{PhTe}^-$  está ligado a dois átomos de Hg. O comprimento de ligação Te-Hg(2) é de 2,718(5) Å e Te-Hg(1) é 2,794(5) Å. Os átomos de P dos grupamentos trifenilfosfina completam a esfera de coordenação tetraédrica dos átomos de Hg(1) e Hg(1)""'. O comprimento de ligação P-Hg(1) é 2,633(3) Å, e se encontra dentro da faixa de comprimentos de ligação Hg-P esperadas, de acordo com dados existentes na literatura.<sup>40</sup> Os átomos de Hg(2), Hg(2)' e Hg(2)"" têm sua esfera de coordenação tetraédrica completada por dois átomos de Cl. O comprimento de

ligação Hg(2)-Cl(1) é 2,554(3) Å, enquanto que Hg(2)-Cl(2) é 2,649(14) Å. Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural do composto **1** estão selecionados na Tabela 4.



**Figura 20.** Projeção ORTEP<sup>34</sup> da estrutura molecular do composto **1**. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (tetrahidrofurano). Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional. Operações de simetria: (')1-x+y, 1-x, z; (')1-y, x-y, 0,5-z; (')1-y, x-y, z; (')1-x+y, 1-x, 0,5-z; (')x, y, 0,5-z.

O empacotamento da estrutura cristalina do composto **1** demonstra a formação de canais com diâmetro médio de 12 Å (1,2 nm), que se estendem ao longo do eixo cristalográfico *c*, conforme está representado na Figura 21. Isso sugere a possibilidade do uso deste composto como material nanoporoso.



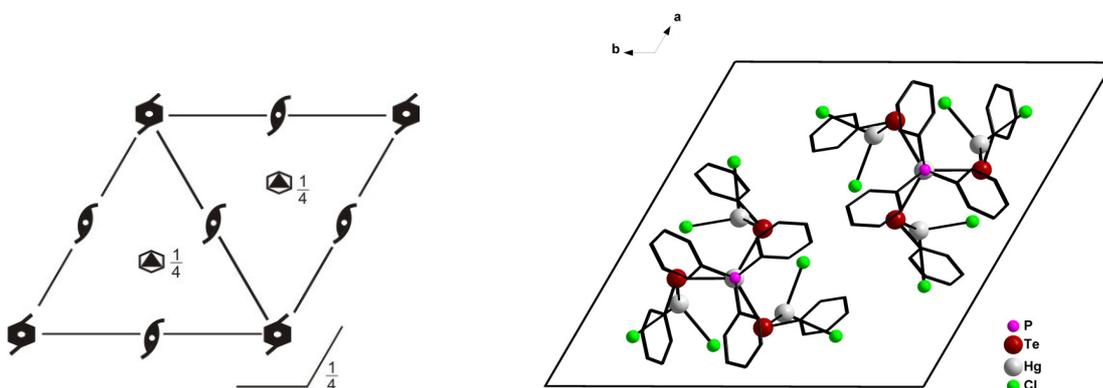
**Figura 21.** Topografia do composto **1** no plano cristalográfico *ab*.

**Tabela 4.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1**. Desvios padrão entre parênteses.

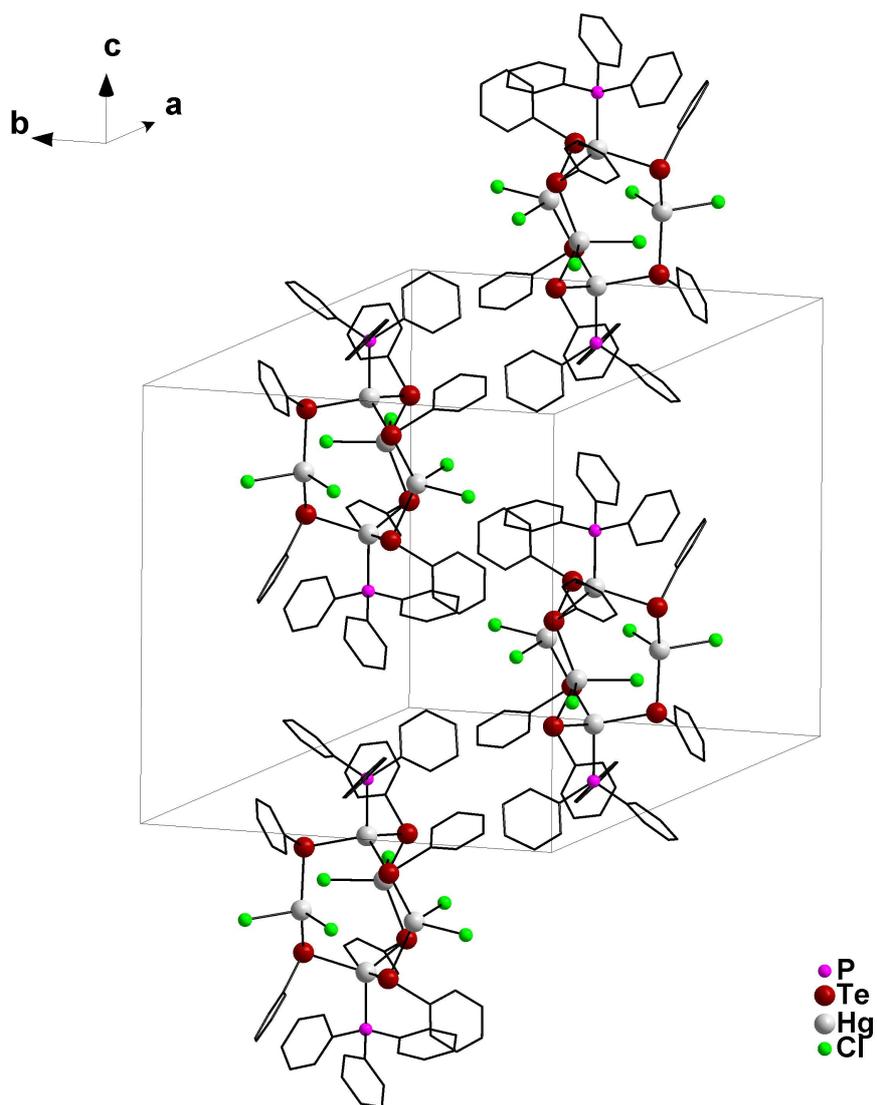
Comprimentos de ligações (Å)		Ângulos de ligações (°)	
P–Hg(1)	2,633(3)	Hg(2)–Te–Hg(1)	101,51(2)
Te–Hg(2)	2,718(5)	P–Hg(1)–Te	105,01(14)
Te–Hg(1)	2,794(5)	Te'–Hg(1)–Te	113,54(11)
Hg(2)–Cl(1)	2,554(3)	Cl(1)–Hg(2)–Cl(2)	94,10(3)
Hg(2)–Cl(2)	2,649(14)	Cl(1)–Hg(2)–Te	111,26(2)
		Cl(2)–Hg(2)–Te	103,21(12)
		Te''''–Hg(2)–Te	127,37(3)

Operações de simetria: (')1-x+y, 1-x, z; (''''')x, y, 0,5-z.

A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P6_3/m$ . Comparando o diagrama da *International Tables for Crystallography*<sup>39</sup> com as projeções dos conteúdos da cela unitária do composto **1**, é possível encontrar a relação entre as ilustrações. Pode-se verificar a presença dos elementos de simetria 6, 3, 2,  $\bar{1}$  e  $m$  pertencentes ao grupo pontual  $6/m$ , conforme representado nas Figuras 22 e 23.

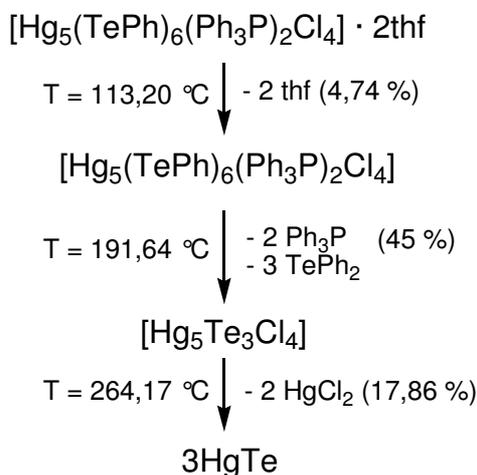


**Figura 22.** Operador de simetria contido na cela unitária hexagonal vinculado ao grupo espacial  $P6_3/m$  (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária hexagonal do composto **1** (direita). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (tetrahidrofurano).



**Figura 23.** Projeção do conteúdo da cela unitária hexagonal do composto **1**. Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (tetrahidrofurano).

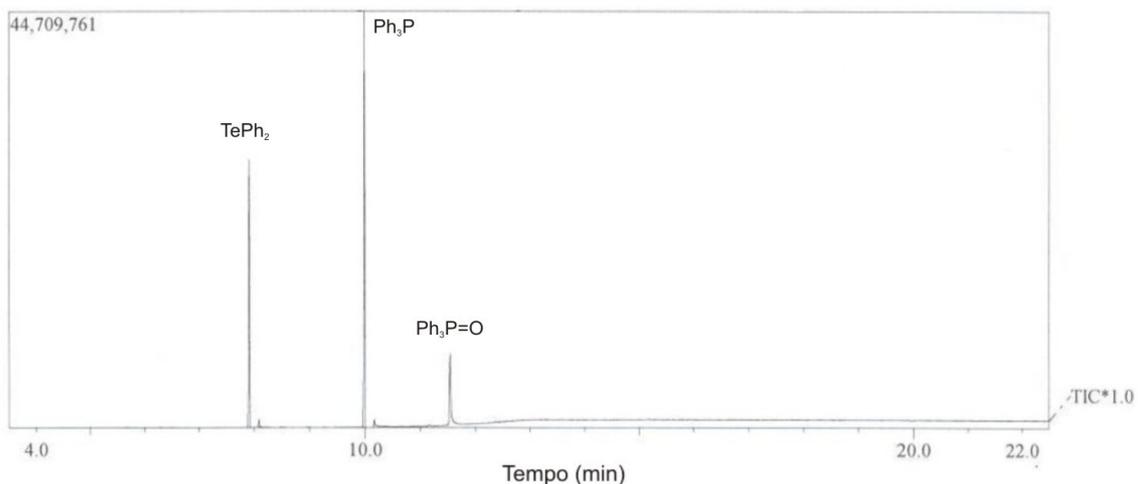
Realizou-se a análise termogravimétrica do composto **1** utilizando-se uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Na Figura 28 (página 43) está representada a decomposição térmica de **1**.



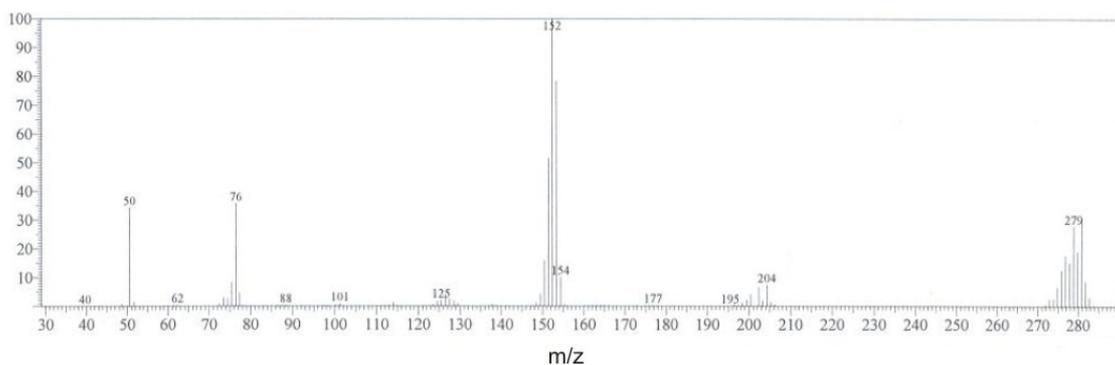
**Esquema 5.** Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto **1**.

A primeira perda de massa de 4,45 % ( $T = 113,20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) corresponde à perda de duas moléculas de tetrahidrofurano, existentes como solvato (calculado 4,74 %). O resíduo resultante após a primeira perda de massa foi submetido à análise de espectroscopia no infravermelho. Comparou-se o espectro de infravermelho do composto **1** com o espectro do resíduo da termólise ( $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e verificou-se o desaparecimento da banda de  $\nu_s(\text{C-O})$  do grupamento tetrahidrofurano em  $1184 \text{ cm}^{-1}$ , conforme demonstrado nas Figuras 31 e 32 (página 45).

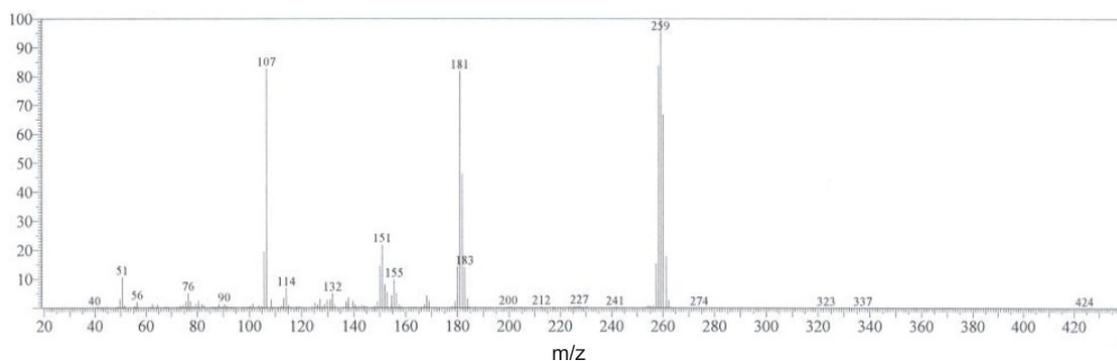
A segunda perda de massa de 41 % ( $T = 191,64 \text{ }^\circ\text{C}$ ) é atribuída à saída de dois grupamentos  $\text{Ph}_3\text{P}$  e três grupamentos  $\text{TePh}_2$  (calculado 45 %). Os produtos voláteis foram coletados em um trape resfriado e sob vácuo, e foram analisados por GC-MS. Através do GC-MS realizado, comprovou-se a presença de  $\text{TePh}_2$  ( $m/z = 279$ ),  $\text{Ph}_3\text{P}$  ( $m/z = 259$ ) e  $\text{Ph}_3\text{P=O}$  ( $m/z = 274$ ). Este último fragmento forma-se devido à oxidação da  $\text{Ph}_3\text{P}$  durante o manuseio do material coletado. Na Figura 24 encontra-se o cromatograma dos fragmentos e nas Figuras 25, 26 e 27 os espectros de massa correspondentes.



**Figura 24.** Cromatograma dos produtos voláteis ( $\text{TePh}_2$ ,  $\text{Ph}_3\text{P}$  e  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ ) resultantes da termólise do composto **1**.



**Figura 25.** Espectro de massa do  $\text{TePh}_2$  (produto volátil da termólise do composto **1**).



**Figura 26.** Espectro de massa da  $\text{Ph}_3\text{P}$  (produto volátil da termólise do composto **1**).

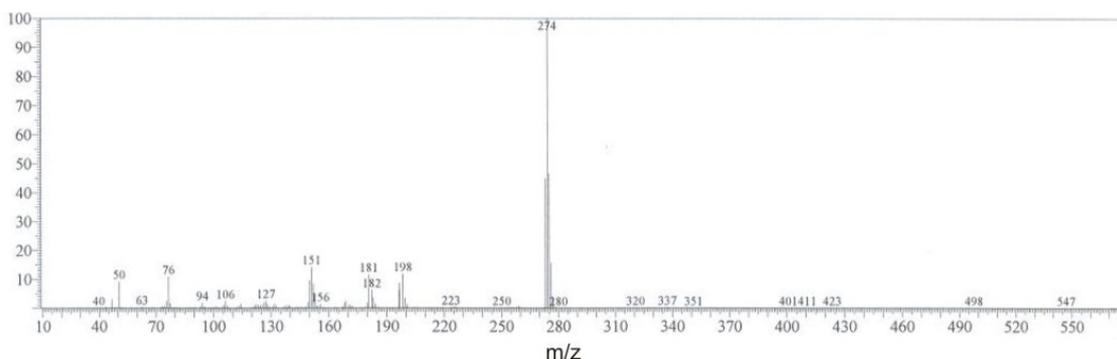


Figura 27. Espectro de massa do  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$  (produto volátil da termólise do composto **1**).

A terceira perda de massa de 15,27 % ( $T = 264,17 \text{ }^\circ\text{C}$ ) está relacionada com a saída de dois grupamentos  $\text{HgCl}_2$  (calculado 17,86 %).

Após a terceira perda de massa recolheu-se o resíduo, o qual foi caracterizado por espectroscopia Raman, representado na Figura 29. O resíduo analisado corresponde ao  $\text{HgTe}$ . O espectro de Raman realizado foi comparado com dados de estudos prévios de espectroscopia Raman para  $\text{HgTe}$  no estado sólido,<sup>41-43</sup> onde as bandas localizadas em 80 e 143  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos fonos\* longitudinais (LO) e em 121  $\text{cm}^{-1}$  aos fonos transversais (TO) para  $\text{HgTe}$ . Após a termólise de **1** ( $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) verificou-se bandas características de vibração em 79 e 143  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos fonos LO e em 119  $\text{cm}^{-1}$  aos fonos TO para  $\text{HgTe}$  no estado sólido. O caráter trimodal observado (79, 119 e 143  $\text{cm}^{-1}$ ), confirma que o  $\text{HgTe}$  é resultado da decomposição térmica de **1**.

A presença de  $\text{HgCl}_2$  como produto da termólise de **1** foi descartada, pois o espectro de Raman não apresentou bandas em 190, 220, 247 e 313  $\text{cm}^{-1}$ , características do cloreto de mercúrio.<sup>44-48</sup>

\*Fonos – (também conhecidos como ondas de rede). São modos quantizados de vibração que ocorre na rede rígida do cristal, bem como na rede atômica de um sólido. Fonos são uma versão da mecânica quântica de um tipo especial de movimento de vibração, conhecido como modo normal na mecânica clássica, na qual cada parte da rede oscila com uma mesma frequência.

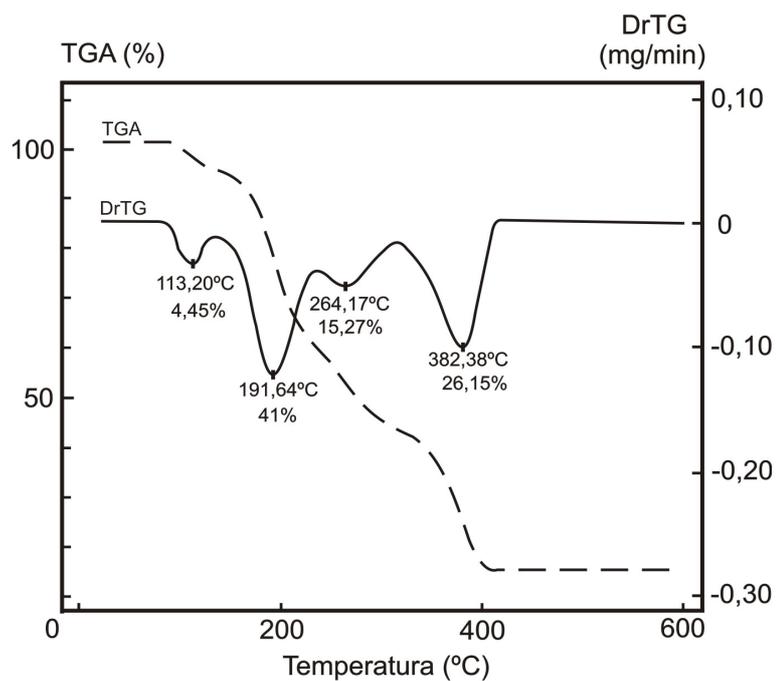


Figura 28. Termograma do composto 1.

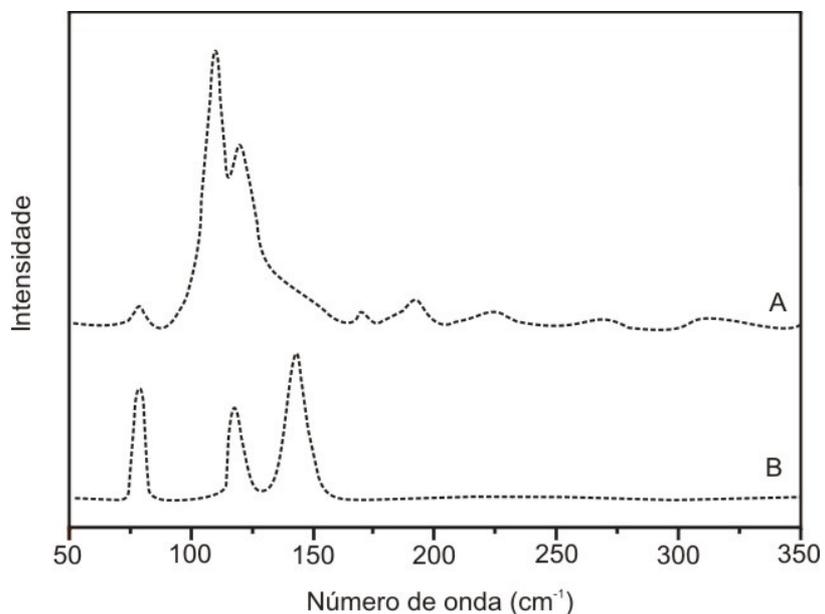


Figura 29. Espectro de Raman: (A) monocristais do composto 1; (B) resíduo da decomposição não isotérmica do composto 1 ( $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O composto **1** também foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), demonstrado na Figura 30. A análise dos resultados confirmam a existência dos elementos oxigênio, fósforo, mercúrio, telúrio e cloro na composição de **1**.

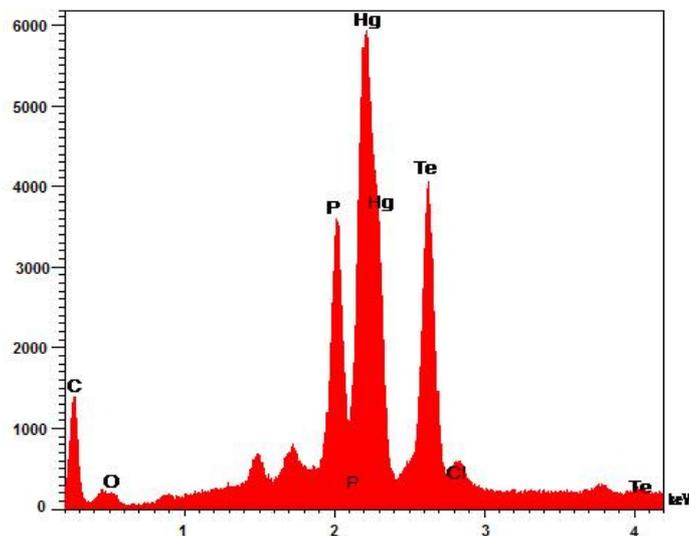


Figura 30. Espectro de EDS do composto **1**.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do composto **1**. No espectro de infravermelho, representado na Figura 31, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento fenila e também ao grupamento tetrahydrofurano, que podem ser definidos após a seguinte análise:<sup>49</sup>

- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $3047 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  em  $1570 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $1474 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{C=C-H})$  em  $1434 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-O})$  do grupamento tetrahydrofurano em  $1184 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (no plano) em  $725 \text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (fora do plano) em  $691 \text{ cm}^{-1}$ .

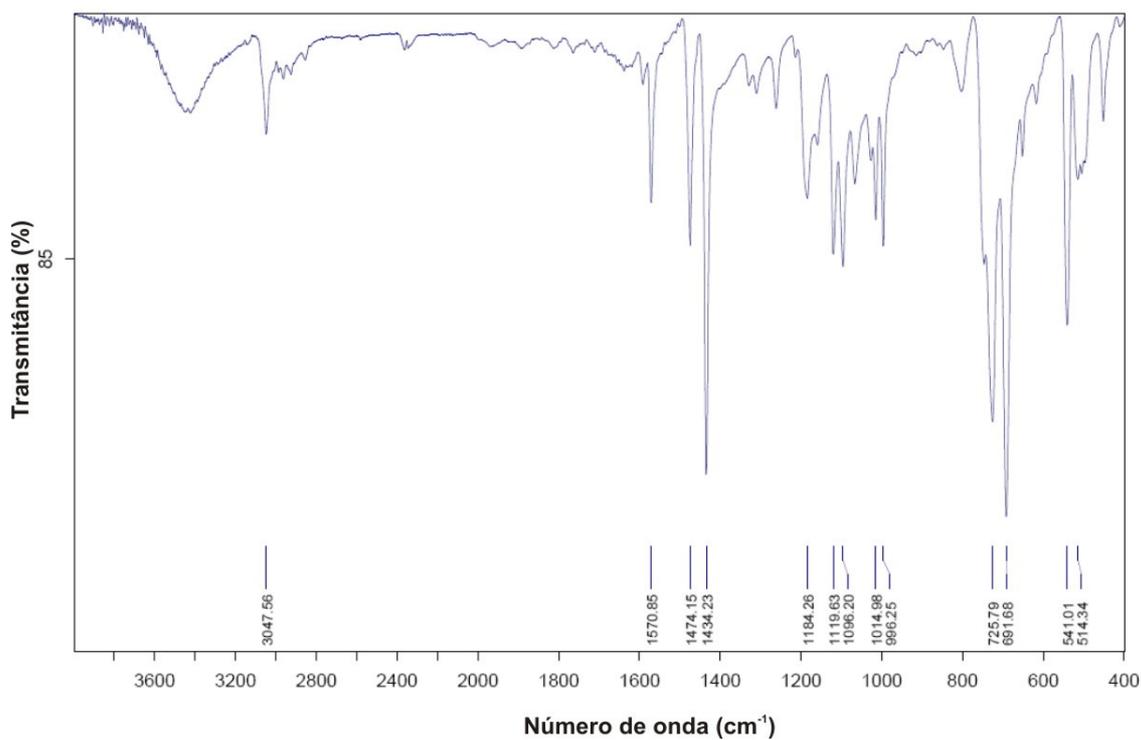


Figura 31. Espectro de infravermelho do composto 1.

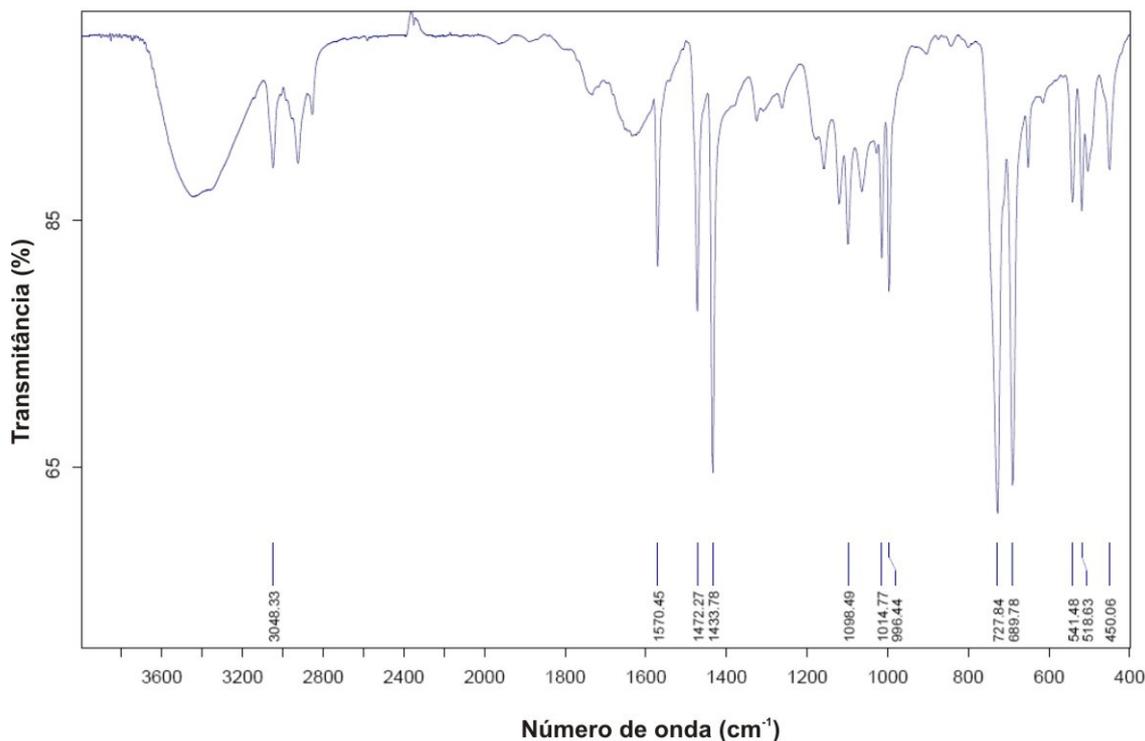


Figura 32. Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto 1 (T = 150 °C).

### 5.2.2 Composto 2: $[\text{Hg}_6(\text{TePh})_8(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{py}$

Obteve-se o composto **2** através da reação do *bis*(feniltelureto) de mercúrio (0,3 mmol), cloreto de mercúrio (II) (0,2 mmol) e trifenilfosfina (0,2 mmol) em tetrahidrofurano e piridina, em um tempo de reação de 4 horas (seção 4.3.2.2 – página 27). A formação do composto **2** é favorecida pelo aumento da relação estequiométrica entre os reagentes e o tempo de reação, quando comparado com o composto **1**.

O composto **2** cristaliza no sistema triclinico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (Nº 2 – *International Tables for Crystallography*).<sup>39</sup> A Tabela 1 (Capítulo 4 – Parte experimental – página 31) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **2**.

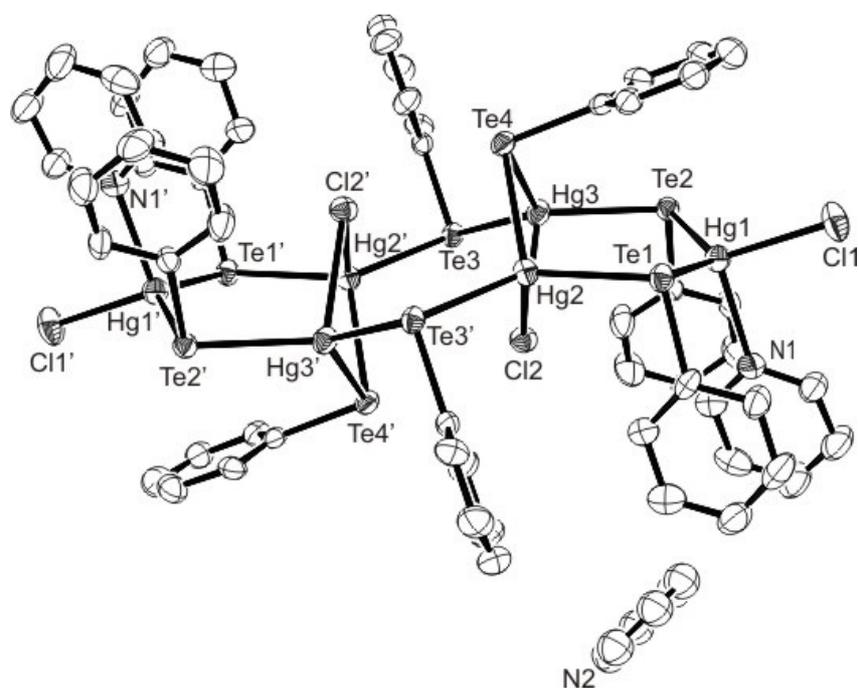
A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral ( $hkl$ ) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais  $P$  para a cela unitária. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a  $\bar{1}$ . O grupo espacial  $P\bar{1}$  é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

A cela unitária triclinica inclui uma molécula do composto **2** ou duas unidades assimétricas. Cada unidade assimétrica corresponde a meia molécula do composto **2**, a outra metade da molécula é gerada por operação de simetria:  $(\bar{1})1-x, 1-y, 1-z$ .

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura molecular do composto **2** é formada por duas unidades assimétricas e apresenta fórmula molecular  $[\text{Hg}_6(\text{TePh})_8(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{py}$ . Para cada fórmula molecular verifica-se a existência de uma molécula de piridina presente na rede cristalina como solvato. O composto **2** é constituído por um anel principal de doze átomos alternando os átomos de telúrio e mercúrio, conforme representado na Figura 33. Este anel principal é reforçado por dois anéis de quatro membros formados pelos átomos Hg(2), Cl(2), Hg(3) e Te(4). Os dois anéis de quatro membros estão relacionados por um centro de inversão existente no centro do cluster.

Neste *cluster*, todos os átomos de Hg apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica, e cada átomo de Te do grupo  $\text{PhTe}^-$  está ligado a dois

átomos de Hg. Os comprimentos de ligação Hg(2)-Cl(2) e Hg(3)-Cl(2) são 2,719(2) e 2,835(2) Å, respectivamente. Os átomos de Cl(1) e Cl(1)' terminais encontram-se coordenados aos átomos de Hg(1) e Hg(1)', respectivamente, e apresentam comprimento de ligação de 2,523(3) Å. Apesar da geometria de coordenação para todos os átomos de mercúrio ser tetraédrica, o ambiente de coordenação dos átomos de mercúrio é diferente. O átomo Hg(1) coordena-se a um átomo de cloro, um átomo de nitrogênio e dois átomos de telúrio, enquanto que os átomos Hg(2) e Hg(3) coordenam-se a um átomo de cloro e a três átomos de telúrio. Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural de **2** estão selecionados na Tabela 5.



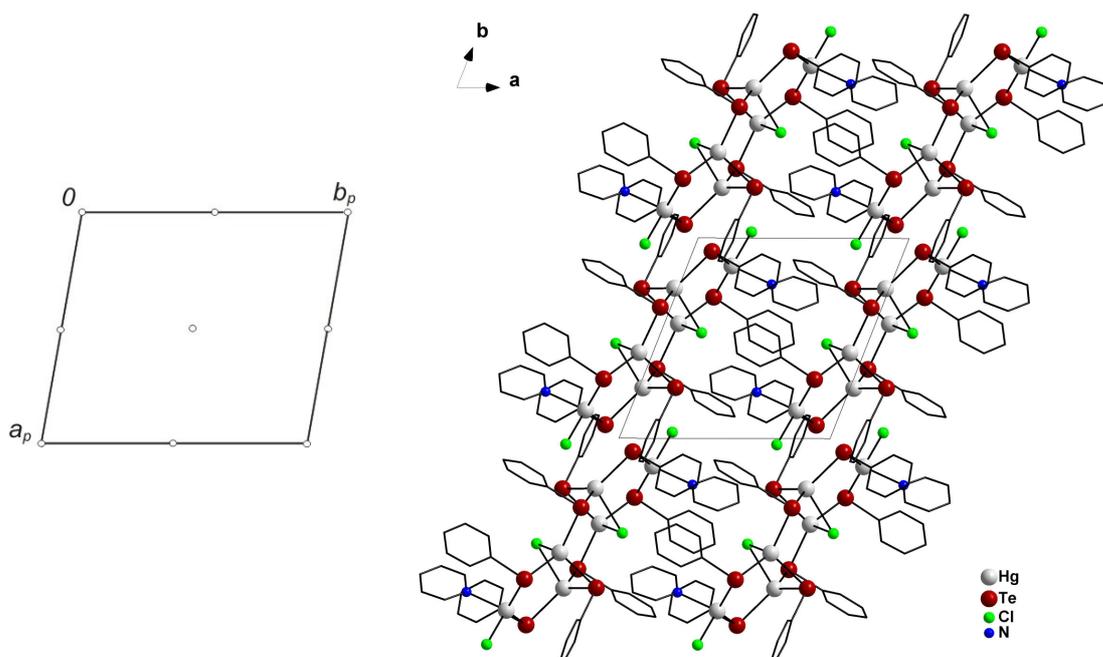
**Figura 33.** Projeção ORTEP<sup>34</sup> da estrutura molecular do composto **2**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional. Operação de simetria: (')1-x, 1-y, 1-z.

**Tabela 5.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(2)-Cl(2)	2,719(2)	Te(2)-Hg(2)-Te(3)	125,36(2)
Hg(2)-Te(2)	2,747(7)	Cl(2)-Hg(2)-Te(4)	97,77(5)
Hg(2)-Te(3)	2,747(7)	Te(2)-Hg(2)-Te(4)	107,45(2)
Hg(2)-Te(4)	2,837(7)	Te(3)-Hg(2)-Te(4)	112,36(2)
Hg(1)-N(1)	2,403(8)	Cl(1)-Hg(1)-Te(1)	117,21(8)
Hg(1)-Cl(1)	2,523(3)	Cl(1)-Hg(1)-Te(2)	99,34(7)
Hg(1)-Te(1)	2,728(7)	Te(1)-Hg(1)-Te(2)	131,93(2)
Hg(1)-Te(2)	2,746(7)	Hg(1)-Te(1)-Hg(3)	96,82(2)
Hg(3)-Te(1)	2,775(7)	Hg(3)-Te(4)-Hg(2)	80,13(18)
Hg(3)-Te(4)	2,743(6)	Hg(3)'-Te(3)-Hg(2)	101,07(2)
Hg(3)-Te(3)'	2,739(6)	Hg(1)-Te(2)-Hg(2)	99,36(2)
Hg(3)-Cl(2)	2,835(2)		

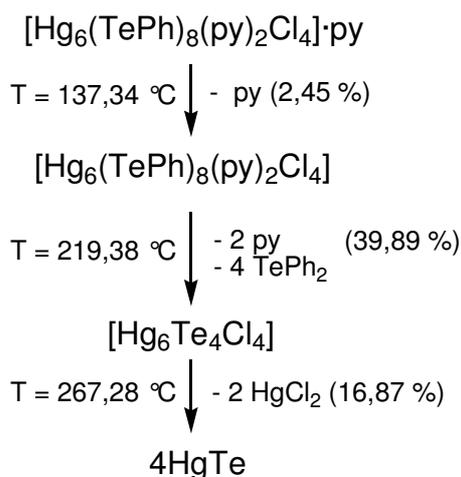
Operação de simetria: (')1-x, 1-y, 1-z.

A reprodução sistemática do conteúdo de cela pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$ . Comparando-se o diagrama da *International Tables for Crystallography*<sup>39</sup> com as projeções dos conteúdos da cela unitária do composto **2**, é possível encontrar a relação entre as ilustrações. Verifica-se a presença do elemento de simetria  $\bar{1}$  (operador de inversão) pertencente ao grupo pontual  $\bar{1}$ , que se encontra localizado na origem, no centro, nos vértices e no centro das arestas da cela unitária, conforme representado na Figura 34.



**Figura 34.** Operador de simetria contido na célula unitária triclinica vinculado ao grupo espacial  $\bar{1}$  (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária triclinica do composto **2** (direita). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato (piridina).

Realizou-se a análise termogravimétrica do composto **2** utilizando-se uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Na Figura 37 (página 51) está representada a decomposição térmica de **2**.



**Esquema 6.** Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto **2**.

A primeira perda de massa de 2,50 % (T = 137,34 °C) corresponde a uma molécula de piridina que atua como solvato (calculado 2,45 %).

A segunda perda de massa de 37,50 % (T = 219,38 °C) é atribuída à saída de duas moléculas de piridina e quatro grupamentos TePh<sub>2</sub> (calculado 39,89 %). Os produtos voláteis foram coletados em um trape resfriado e sob vácuo, e foram analisados por GC-MS. Através do GC-MS realizado, comprovou-se a presença de TePh<sub>2</sub> (m/z = 279). Na Figura 35 encontra-se o cromatograma desse fragmento e na Figura 36 o espectro de massa correspondente.

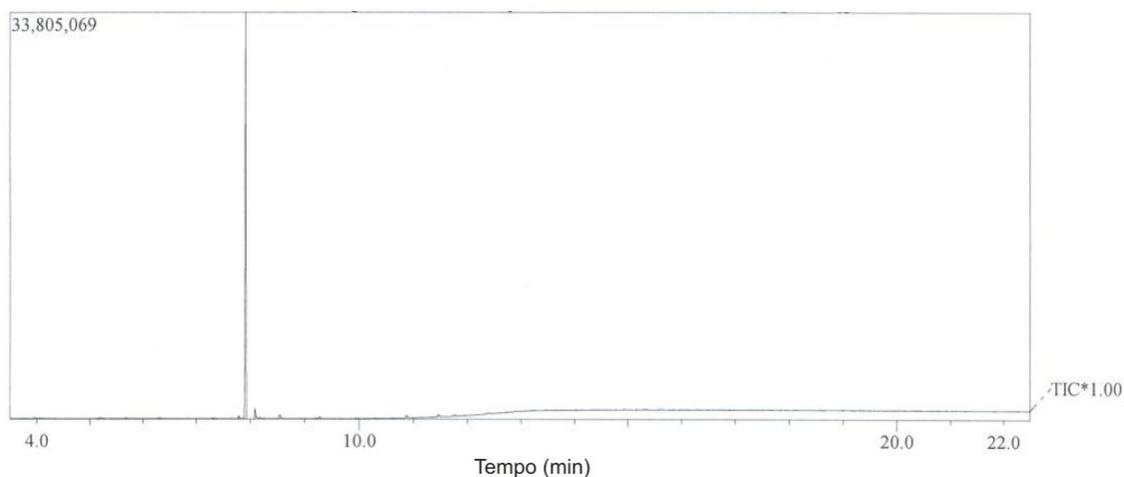


Figura 35. Cromatograma do produto volátil (TePh<sub>2</sub>) da termólise do composto 2.

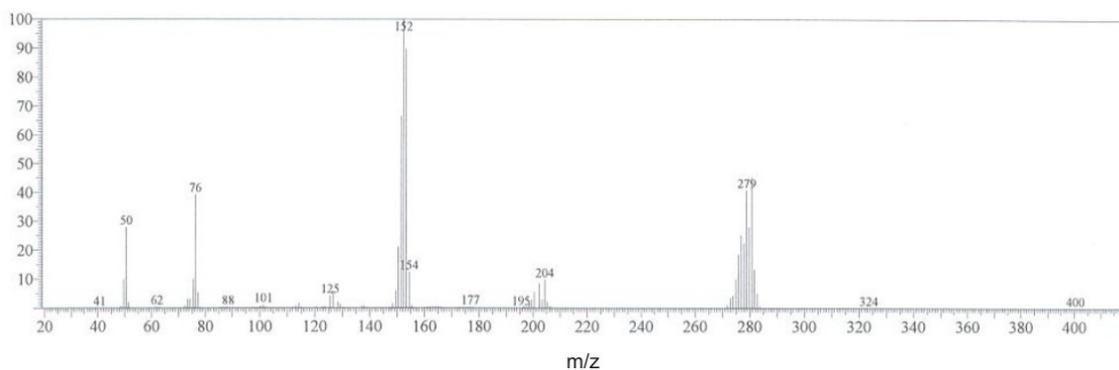


Figura 36. Espectro de massa do TePh<sub>2</sub> (produto volátil da termólise do composto 2).

A terceira perda de massa de 14,60 % ( $T = 267,28 \text{ }^\circ\text{C}$ ) está relacionada com a saída de dois grupamentos  $\text{HgCl}_2$  (calculado 16,87 %).

Após a terceira perda de massa recolheu-se o resíduo, o qual foi caracterizado por espectroscopia Raman. O resíduo analisado corresponde ao  $\text{HgTe}$ . A Figura 38 representa o espectro de Raman de **2** após a termólise ( $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ). O espectro apresentou bandas características de vibração em 78 e 142  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem aos fonos LO e em 125  $\text{cm}^{-1}$  aos fonos TO para  $\text{HgTe}$  no estado sólido. O caráter trimodal observado (78, 125 e 142  $\text{cm}^{-1}$ ), confirma que o  $\text{HgTe}$  é resultado da decomposição térmica de **2**.

A presença de cloreto de mercúrio como produto da termólise de **2** foi descartada, pois o espectro de Raman não apresentou bandas em 190, 220, 247 e 313  $\text{cm}^{-1}$ , características do cloreto de mercúrio.<sup>44-48</sup>

Tanto para **1** e **2**, os produtos obtidos após a decomposição térmica, demonstram a não existência de material orgânico residual. Também não foi detectada a presença de  $\text{HgCl}_2$ , indicando a formação de  $\text{HgTe}$  com alto grau de pureza. Isso sugere a possibilidade de utilização destes compostos como precursores de semicondutores.

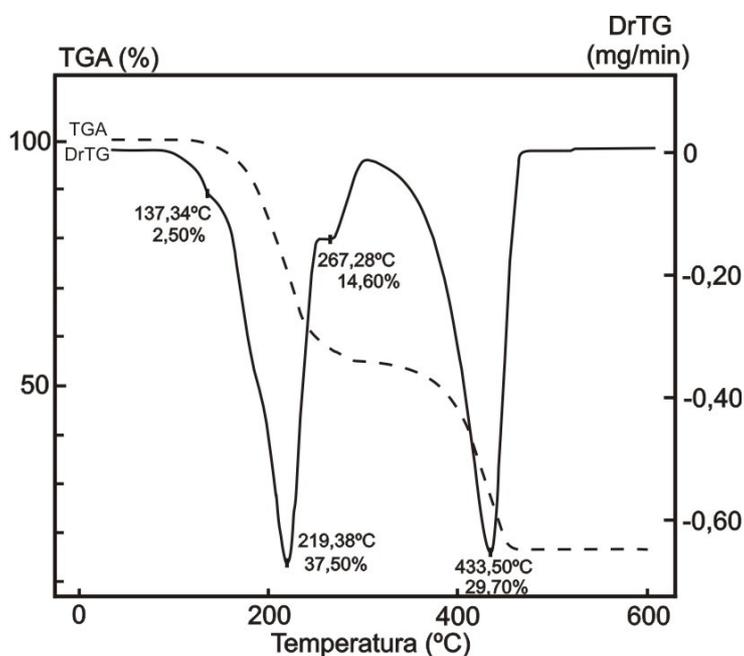
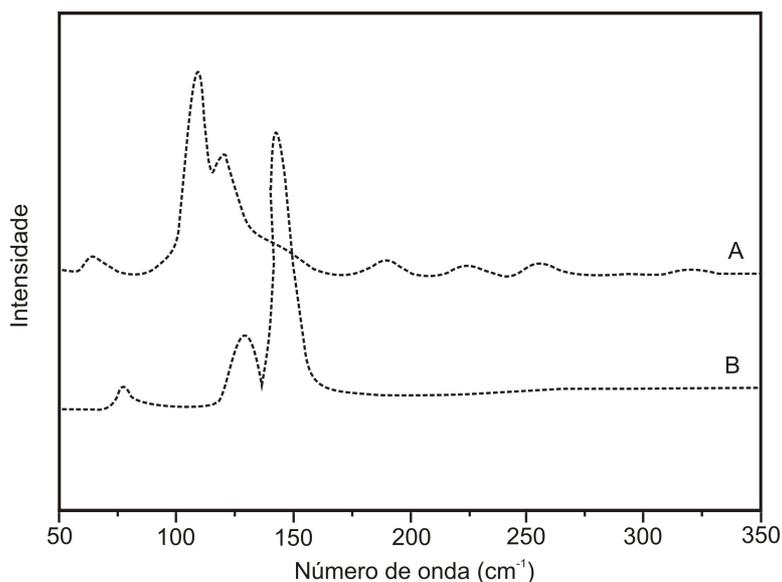
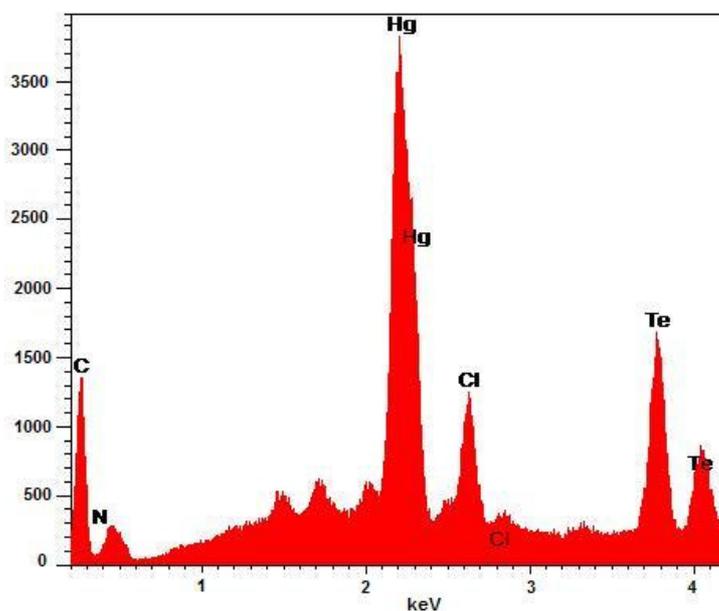


Figura 37. Termograma do composto **2**.



**Figura 38.** Espectro de Raman: (A) monocristais do composto **2**; (B) resíduo da decomposição não isotérmica do composto **2** ( $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O composto **2** também foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A análise dos resultados confirmam a existência dos elementos nitrogênio, mercúrio, cloro e telúrio na composição de **2**, conforme representado na Figura 39.



**Figura 39.** Espectro de EDS do composto **2**.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do composto **2**.

No espectro de infravermelho, representado na Figura 40, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento fenila e também ao grupamento piridina, que podem ser definidos após a seguinte análise:<sup>49</sup>

- a) Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $3047\text{ cm}^{-1}$ .
- b) Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N})$  em  $1569\text{ cm}^{-1}$ .
- c) Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $1471\text{ cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{C=C-H})$  em  $1433\text{ cm}^{-1}$ .
- d) Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (no plano) em  $729\text{ cm}^{-1}$ .
- e) Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (fora do plano) em  $688\text{ cm}^{-1}$ .

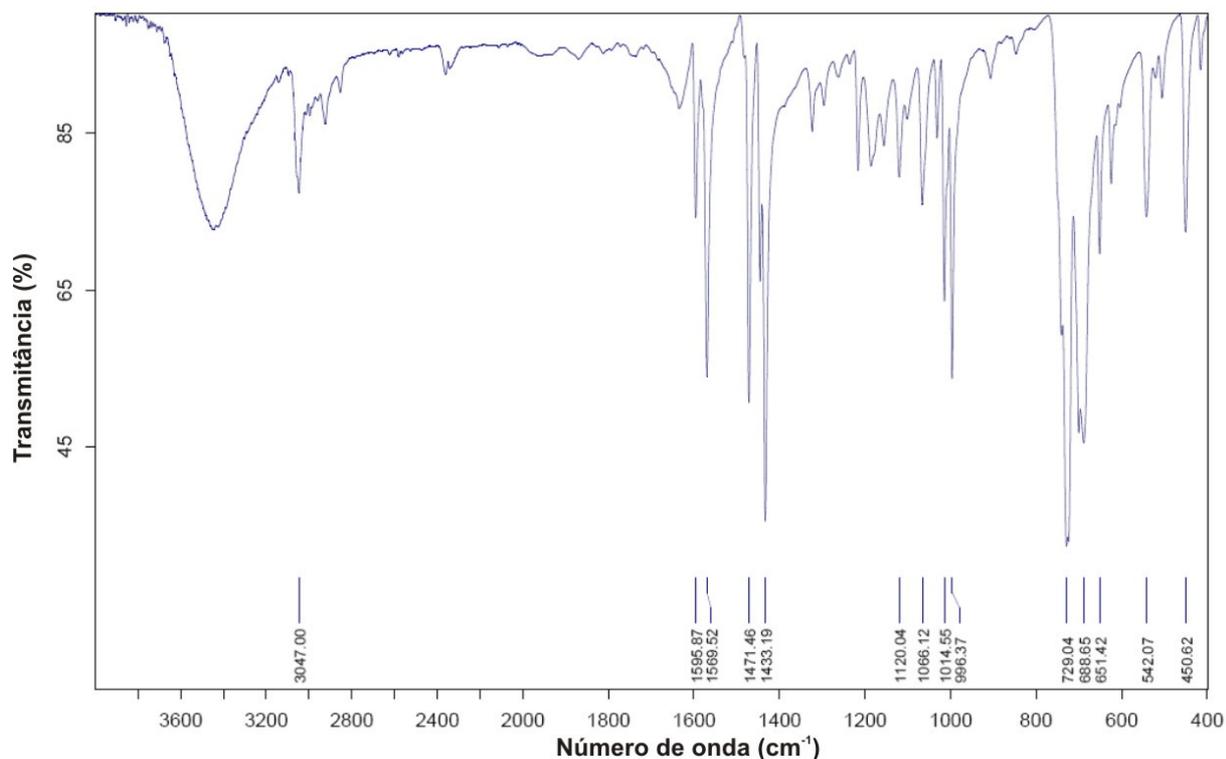


Figura 40. Espectro de infravermelho do composto **2**.

### 5.2.3 Composto 3: $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$ e Composto 4: $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$

Obteve-se os compostos **3** e **4** através da reação do *bis*(fenilseleneto) de mercúrio (0,1 mmol), cloreto de mercúrio (0,1 mmol) e trifenilfosfina (0,2 mmol) em tetrahidrofurano e piridina (para **3**) ou iodeto de mercúrio (0,1 mmol), 4',4'-bipiridina (0,2 mmol) em dimetilformamida (para **4**), em um tempo de reação de 4 horas (seção 4.3.2.3 e 4.3.2.4 – páginas 28 e 29).

As propostas feitas a seguir são baseadas em trabalhos anteriores, associadas às observações experimentais.<sup>19,20,21,27</sup>

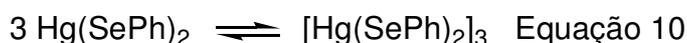
A reação para a formação dos clusters  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]$  (**3**) e  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]$  (**4**) está representada pela Equação 9.



onde: X = Cl<sup>-</sup> (**3**), I<sup>-</sup> (**4**)

L = py (**3**), dmf (**4**)

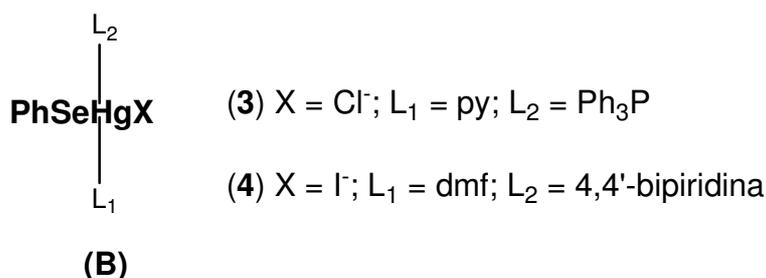
Evidências experimentais,<sup>19-21</sup> permitem afirmar que  $[\text{Hg}(\text{SePh})_2]_3$  existe de acordo com o seguinte equilíbrio:



A reação para a síntese de  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{XL}]$  {X = Cl<sup>-</sup> (**3**), I<sup>-</sup> (**4**); L = py (**3**), dmf (**4**)} ocorre a partir da formação do intermediário PhSeHgX (**A**), conforme representado na Equação 11.



No esquema a seguir, os co-ligantes representados por L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> proporcionam a estabilização do intermediário PhSeHgX.



**Esquema 7.** Estabilização do intermediário (PhSeHgX) por co-ligantes L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub>.

As características do solvente e do co-ligante utilizado podem ser um fator determinante na formação do produto final, de modo que a força de interação entre as espécies influenciará de forma determinante na estabilização do intermediário **A**.

No caso do composto **3**, a piridina e a trifenilfosfina se coordenam ao mercúrio em **A** para formar **B** (Esquema 7 – página 54). Quando o intermediário  $\{\text{PhSe}(\text{L}_1)\text{Hg}(\text{L}_2)\text{Cl}\}$  estabilizado por  $\text{L}_1 = \text{py}$  e  $\text{L}_2 = \text{Ph}_3\text{P}$  reage com  $[\text{Hg}(\text{SePh})_2]_3$ , o  $\text{L}_2 = \text{Ph}_3\text{P}$  é substituído, levando a formação do *cluster*  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]$  (**3**). No caso do composto **4**, a dimetilformamida juntamente com a 4,4'-bipiridina se coordenam ao mercúrio em **A** para formar **B** (Esquema 7). No momento em que o intermediário  $\{\text{PhSe}(\text{L}_1)\text{Hg}(\text{L}_2)\text{I}\}$  estabilizado por  $\text{L}_1 = \text{dmf}$  e  $\text{L}_2 = 4,4'\text{-bipiridina}$  reage com  $[\text{Hg}(\text{SePh})_2]_3$ , o  $\text{L}_2 = 4,4'\text{-bipiridina}$  é substituído, levando a formação do *cluster*  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]$  (**4**).

Os compostos **3** e **4** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/c$  (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*).<sup>39</sup> A Tabela 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental – página 32) reúne informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas de **3** e **4**.

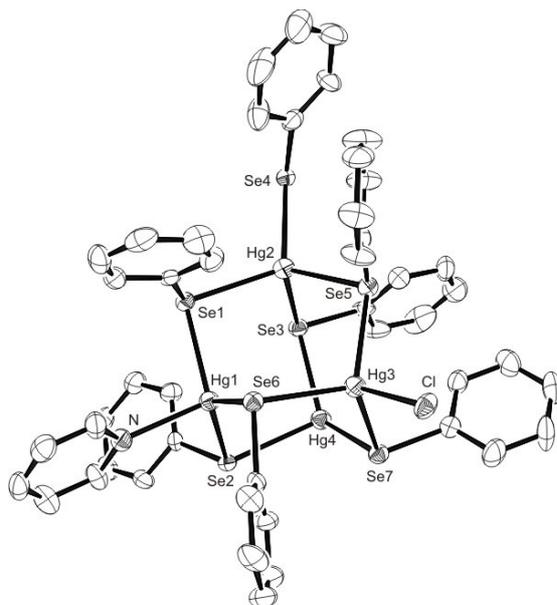
Quando se analisa a classe integral das reflexões coletadas, observa-se que não ocorrem extinções sistemáticas. Dessa forma, a cela unitária está associada ao tipo de Bravais *P*. O grupo espacial  $P2_1/c$  é centrossimétrico, apresenta uma simetria de Laue  $2/m$ . Os dados contidos na Tabela 6 resumem as condições de reflexão para as classes integral, zonal e serial, pertinentes aos operadores de simetria  $2_1$  e *c*.

**Tabela 6.** Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos **3** e **4** pertencentes ao grupo espacial  $P2_1/c$ .

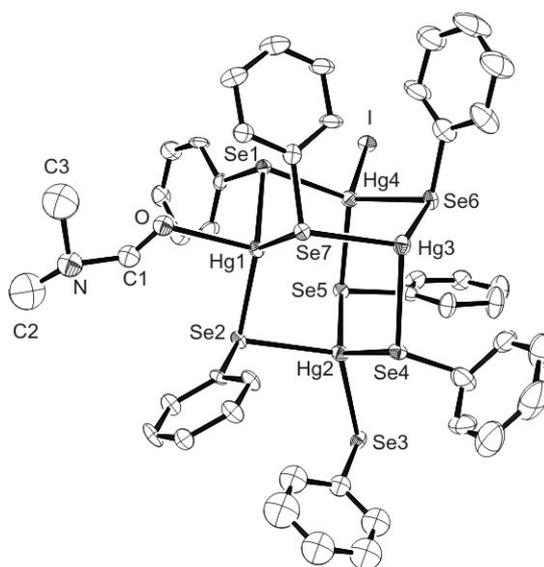
Domínio da condição	Reflexão	Condição de reflexão	Interpretação
Integral	$hkl$	-	Tipo de Bravais P
Zonal	$h0l$	$l = 2n$	Operador <i>c</i>
Serial	$0k0$	$k = 2n$	Operador $2_1$
Serial	$00l$	$l = 2n$	Operador $2_1$

A cela unitária monoclinica inclui quatro unidades assimétricas. Cada unidade assimétrica corresponde a uma molécula dos compostos **3** e **4**.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que as estruturas moleculares de **3** e **4** são formadas por uma unidade assimétrica e apresentam fórmula molecular  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]$  e  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]$ , respectivamente, conforme representado nas Figuras 41 e 42.



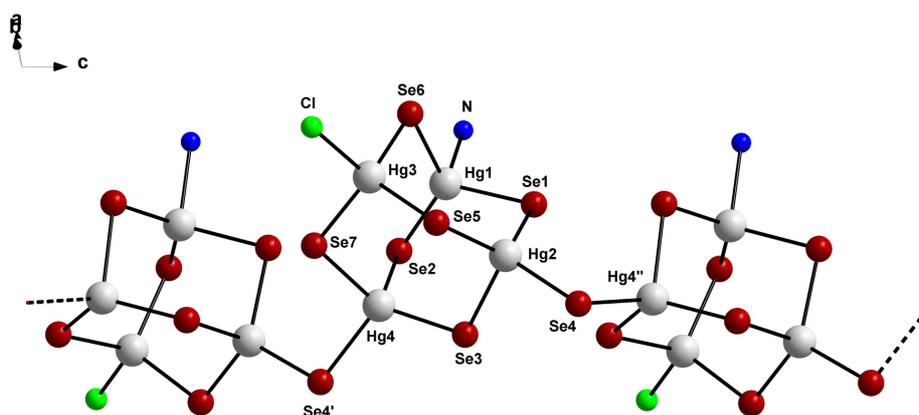
**Figura 41.** Projeção ORTEP<sup>34</sup> da estrutura molecular do composto **3**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.



**Figura 42.** Projeção ORTEP<sup>34</sup> da estrutura molecular do composto **4**. Para maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos. Elipsóides térmicas com 30 % de probabilidade ocupacional.

O núcleo dos *clusters* **3** e **4** apresentam a forma de um adamantano, e são constituídos por sete grupamentos  $\text{PhSe}^-$  e quatro átomos de mercúrio. Em cada molécula de **3** e **4**, os átomos de mercúrio apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica e estão conectados por ligações em ponte  $\mu_2\text{-SePh}^-$ . A principal diferença entre os *clusters* **3** e **4**, além da presença de diferentes halogênios é a atuação de diferentes moléculas de solvente atuando como ligantes. No *cluster* **3**, a esfera de coordenação tetraédrica do átomo de Hg(1) é completada por um átomo de nitrogênio proveniente de uma molécula de piridina, e o átomo de Hg(3) tem a esfera de coordenação completada por um átomo de cloro. No *cluster* **4**, a esfera de coordenação tetraédrica do átomo de Hg(1) é completada por um átomo de oxigênio proveniente de uma molécula de dimetilformamida, e o átomo de Hg(4) tem sua esfera de coordenação completada por um átomo de iodo.

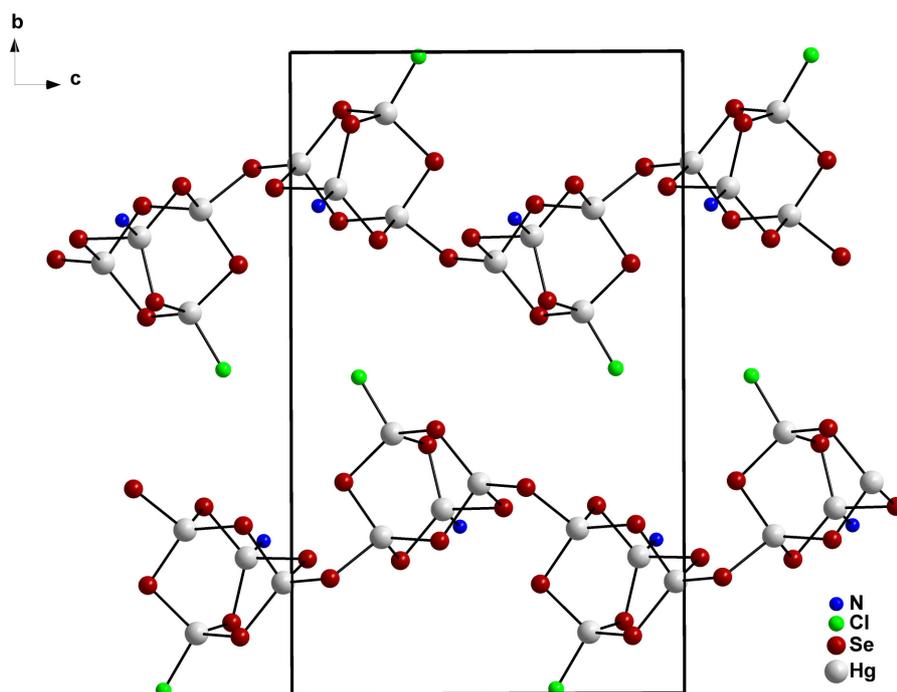
As estruturas de **3** e **4** consistem em uma cadeia polimérica unidimensional com unidades adamantóides conectadas através de ligações do tipo ponte Hg- $\mu_2$ -Se-Hg, conforme representado na Figura 43. A seqüência de reprodução dos núcleos dos *clusters* **3** e **4** podem ser consideradas isoestruturais.



**Figura 43.** Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto **3** ao longo do eixo cristalográfico *c*. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio. Operações de simetria: (')  $x, 0,5-y, -0,5+z$ ; (')'  $x, 0,5-y, 0,5+z$ .

Para o composto **3** os comprimentos de ligação Se-Hg são de aproximadamente 2,65 Å, e para Cl-Hg(3) e N-Hg(1) são 2,514(3) e 2,453(5) Å, respectivamente. Para o composto **4**, os comprimentos de ligação I-Hg(4) e O-Hg(1) são 2,7513(9) e 2,5453(4) Å, respectivamente. Os valores citados se encontram dentro da faixa de comprimentos de ligação Se-Hg, Cl-Hg, N-Hg, I-Hg e O-Hg esperados, de acordo com dados existentes na literatura.<sup>19,26</sup> Outros comprimentos de ligação e ângulos relevantes na análise estrutural de **3** e **4** estão selecionados nas Tabela 7 e 8, respectivamente.

Quando a estrutura  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$  (**3**) é analisada ao longo do plano cristalográfico *bc*, observa-se a sua disposição em forma polimérica, conforme representado na Figura 44. A estrutura  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$  (**4**) quando analisada ao longo do plano cristalográfico *ab*, também se dispõem em forma polimérica. Isso sugere propriedades de precursores de semicondutores unidimensionais para esses compostos.

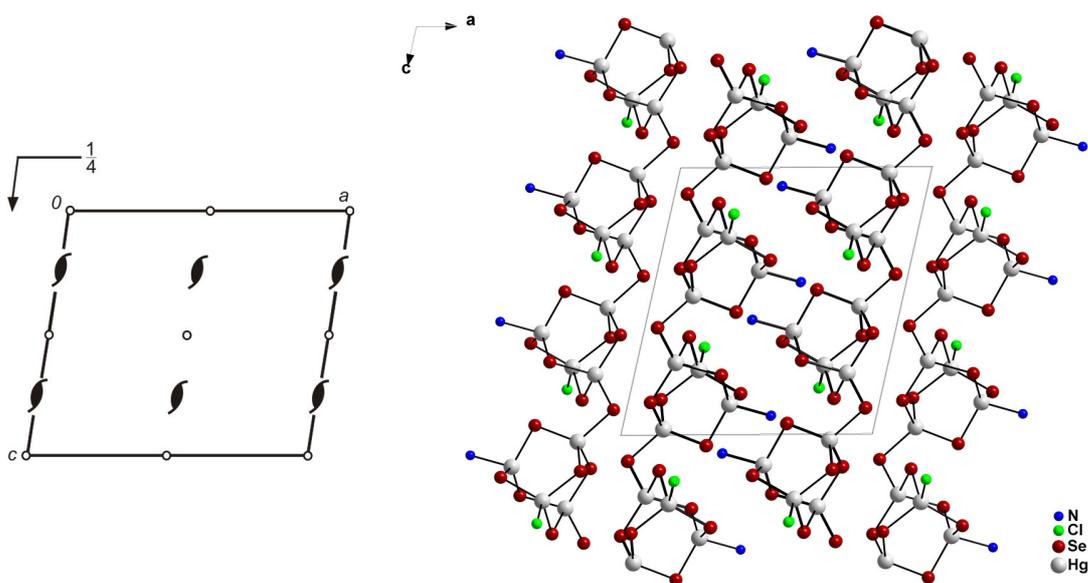


**Figura 44.** Projeção de  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$  no plano cristalográfico *bc*. Para maior clareza, os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos.



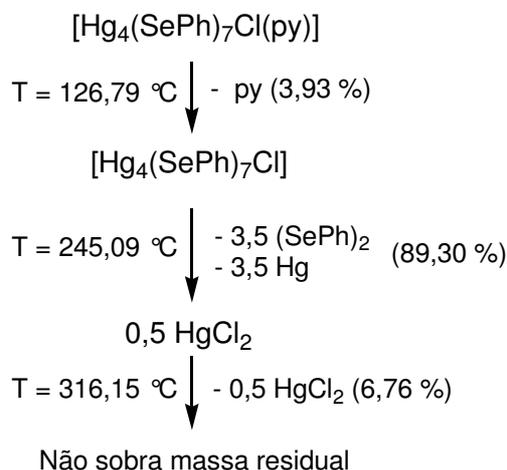


Para os compostos **3** e **4**, os quais incluem-se no grupo espacial  $P2_1/c$ , a reprodução sistemática do conteúdo de cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.<sup>39</sup> Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela unitária representado na Figura 45, é possível encontrar uma relação entre ambas. Verificam-se quatro unidades assimétricas na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento ( $c$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 0\ 1]$ , eixo de rotação-translação ( $2_1$ ) na direção cristalográfica  $[0\ 1\ 0]$  e centros de inversão localizados nos vértices, no centro das arestas e no centro da cela unitária. Devido a grande semelhança entre as duas estruturas estamos representando somente a estrutura do composto **3**.



**Figura 45.** Operador de simetria contido na cela unitária monoclinica vinculado ao grupo espacial  $P2_1/c$  (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **3** (direita). Para maior clareza, foram excluídos os átomos de carbono e hidrogênio.

Realizou-se a análise termogravimétrica do composto **3** utilizando-se uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A Figura 48 (página 64) representa a decomposição térmica de **3** acompanhada de três perdas de massa.



**Esquema 8.** Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto **3**.

A primeira perda de massa de 4,15 % ( $T = 126,79 \text{ }^\circ\text{C}$ ) corresponde a uma molécula de piridina (calculado 3,93 %).

A segunda perda de massa de 90,14 % ( $T = 245,09 \text{ }^\circ\text{C}$ ) é atribuída à saída de  $3,5 (\text{SePh})_2$  e  $3,5 \text{ Hg}^0$  (calculado 89,30 %). Os produtos voláteis foram coletados em um trape resfriado e sob vácuo, e foram analisados por GC-MS. Através do GC-MS realizado, comprovou-se a presença de  $(\text{SePh})_2$  ( $m/z = 310$ ). Na Figura 46 encontra-se o cromatograma desse fragmento e na Figura 47 o espectro de massa correspondente.

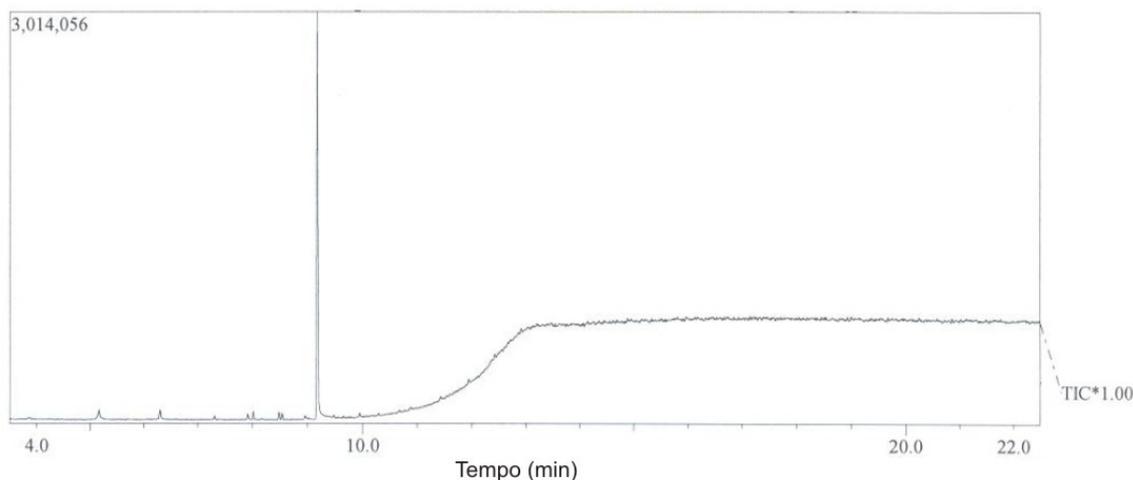


Figura 46. Cromatograma do produto volátil  $(\text{SePh})_2$  da termólise do composto **3**.

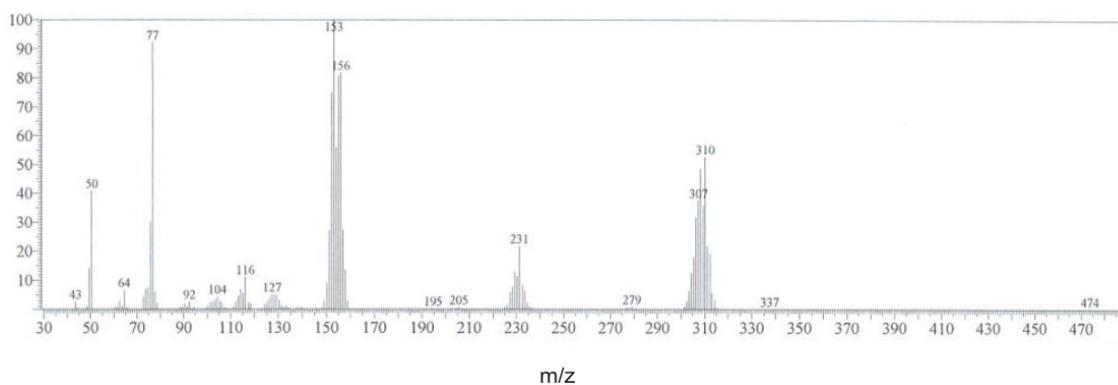


Figura 47. Espectro de massa do  $(\text{SePh})_2$  (produto volátil da termólise do composto **3**).

Após a segunda perda de massa recolheu-se o resíduo, o qual foi caracterizado por espectroscopia Raman. O resíduo analisado corresponde ao  $\text{HgCl}_2$ . A Figura 49 representa o espectro de Raman de **3** após a termólise ( $T = 265\text{ }^\circ\text{C}$ ). O espectro de Raman realizado foi comparado com dados de estudos prévios de espectroscopia Raman para cloreto de mercúrio no estado sólido, que apresenta bandas características em  $190, 220, 247$  e  $313\text{ cm}^{-1}$ .<sup>44-48</sup> Após a termólise, verificou-se bandas características de vibração em  $189, 218, 254$  e  $308\text{ cm}^{-1}$  que correspondem ao cloreto de mercúrio no estado sólido.

A terceira perda de massa de  $5,63\%$  ( $T = 316,15\text{ }^\circ\text{C}$ ) está relacionada à saída de  $0,5\text{ HgCl}_2$  (calculado  $6,76\%$ ).

Após a decomposição térmica não sobra massa residual.

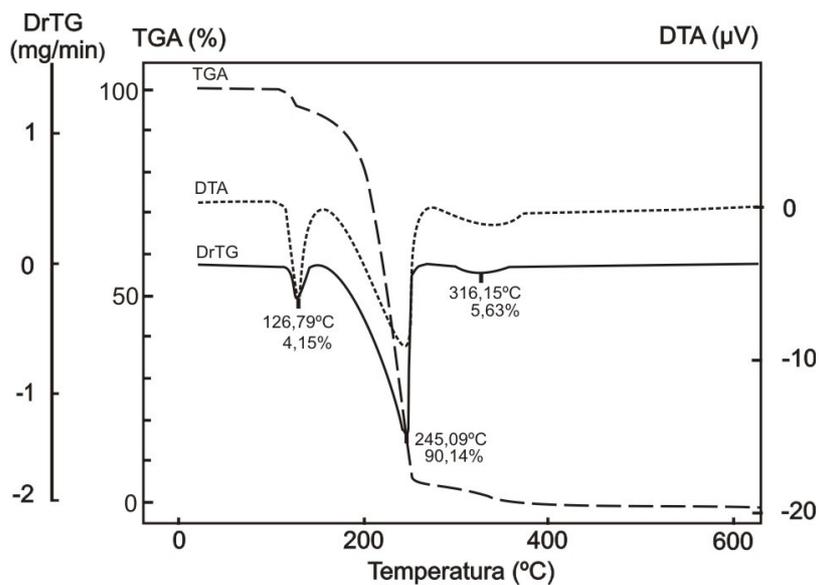


Figura 48. Termograma do composto 3.

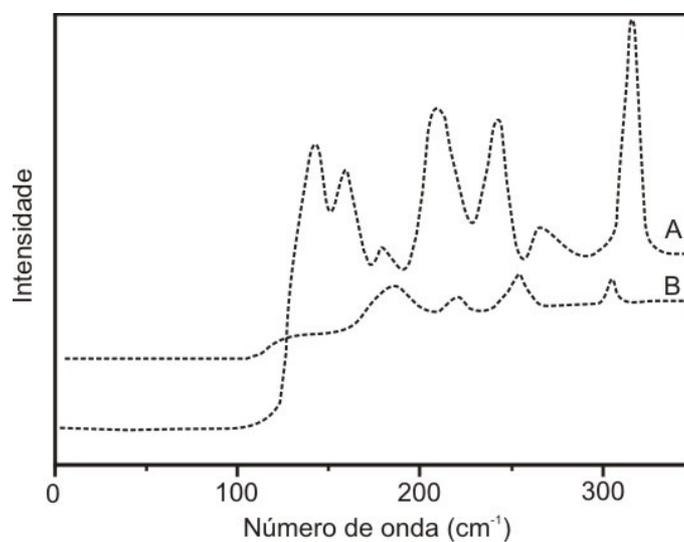


Figura 49. Espectro de Raman: (A) monocristais do composto 3; (B) resíduo da decomposição não isotérmica do composto 3 (T = 265 °C).

O composto **3** também foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), demonstrado na Figura 50. A análise dos resultados confirmam a existência dos elementos nitrogênio, selênio, mercúrio e cloro na composição de **3**.

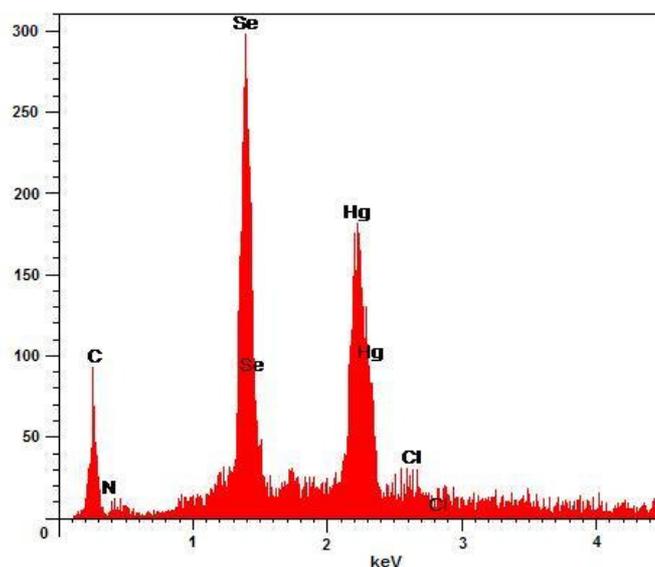


Figura 50. Espectro de EDS do composto **3**.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada como ferramenta complementar para a caracterização do composto **3**.

No espectro de infravermelho, representado na Figura 51, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento fenila e também ao grupamento piridina, que podem ser definidos após a seguinte análise:<sup>49</sup>

- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $3045\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  e  $\nu_s(\text{C=N})$  em  $1571\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $1471\text{ cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{C=C-H})$  em  $1434\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (no plano) em  $732\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (fora do plano) em  $685\text{ cm}^{-1}$ .

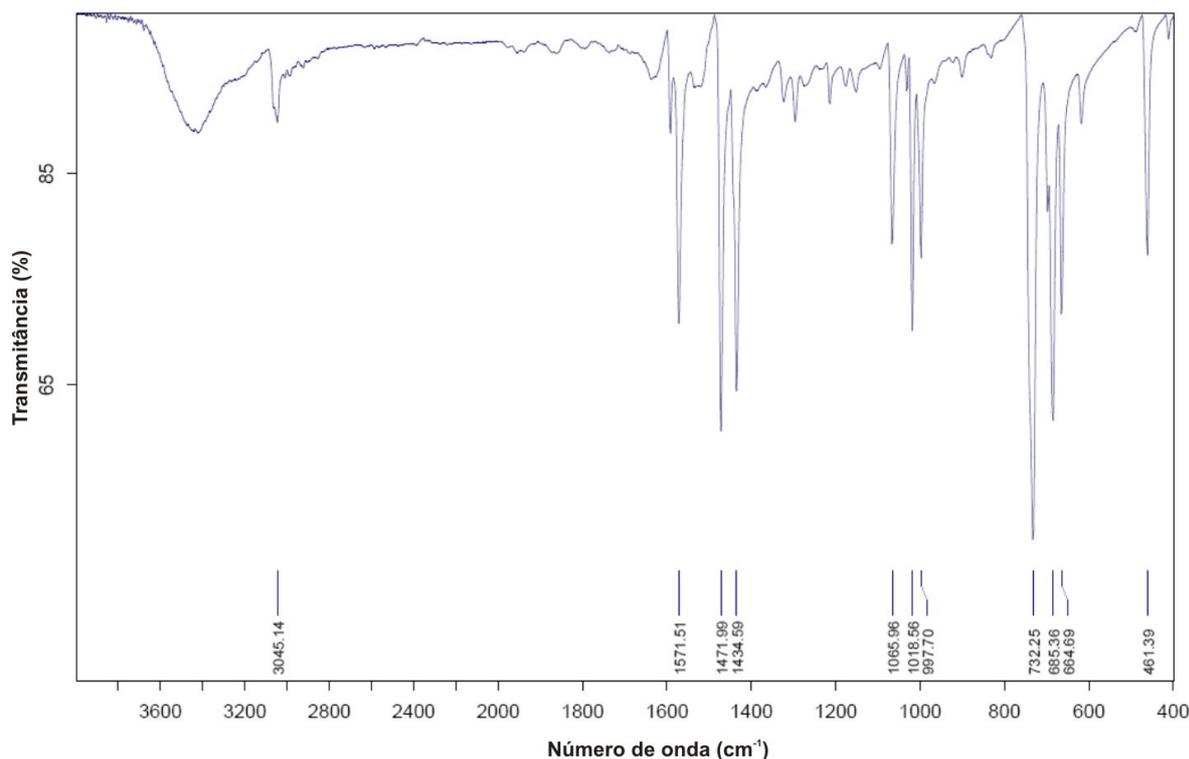
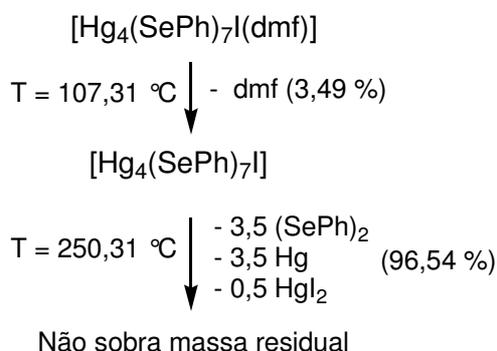


Figura 51. Espectro de infravermelho do composto 3.

Realizou-se a análise termogravimétrica do composto 4 utilizando-se uma faixa de temperatura de 25 a 600 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/minuto e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. A Figura 54 (página 68) representa a decomposição térmica de 4 acompanhada de duas perdas de massa.



Esquema 9. Representação dos fragmentos liberados durante a análise termogravimétrica do composto 4.

A primeira perda de massa de 3,39 % ( $T = 107,31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) corresponde à perda de uma molécula de dimetilformamida (calculado 3,49 %). O resíduo resultante após a primeira perda de massa foi submetido à análise de espectroscopia no infravermelho. Comparou-se o espectro de infravermelho de **4** com o espectro do resíduo da termólise ( $T = 131\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e verificou-se o desaparecimento da banda de  $\nu_s(\text{C}=\text{O})$  do grupamento dimetilformamida em  $1651\text{ cm}^{-1}$ , conforme demonstrado nas Figuras 56 e 57 (páginas 69 e 70).

A segunda perda de massa de 95,53 % ( $T = 250,31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é atribuída à saída de 3,5  $(\text{SePh})_2$ , 3,5  $\text{Hg}^0$  e 0,5  $\text{HgI}_2$  (calculado 96,54 %). Os produtos voláteis foram coletados em um trape resfriado e sob vácuo, e foram analisados por GC-MS. Através do GC-MS realizado, comprovou-se a presença de  $(\text{SePh})_2$  ( $m/z = 310$ ). Na Figura 52 encontra-se o cromatograma desse fragmento e na Figura 53 o espectro de massa correspondente.

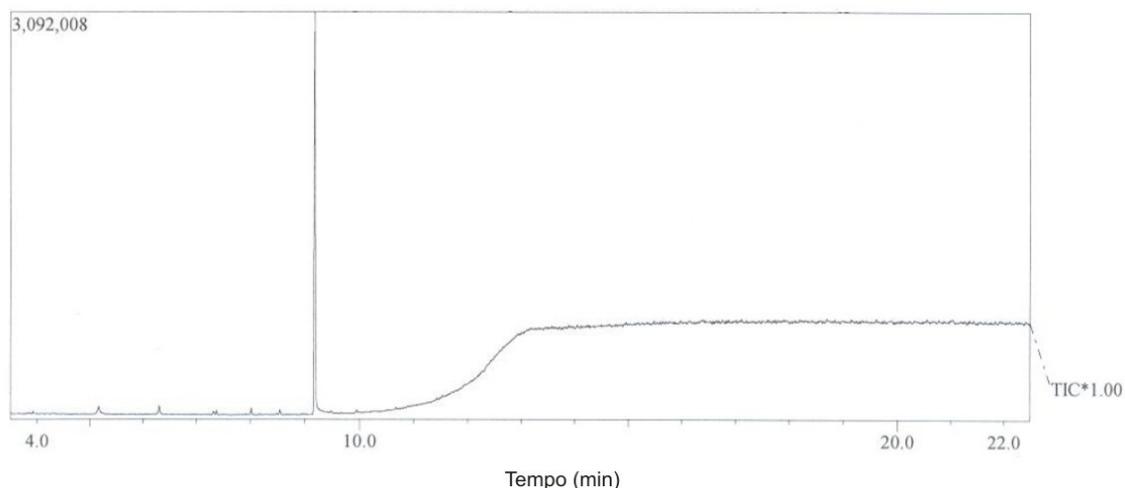


Figura 52. Cromatograma do produto volátil  $(\text{SePh})_2$  da termólise do composto **4**.

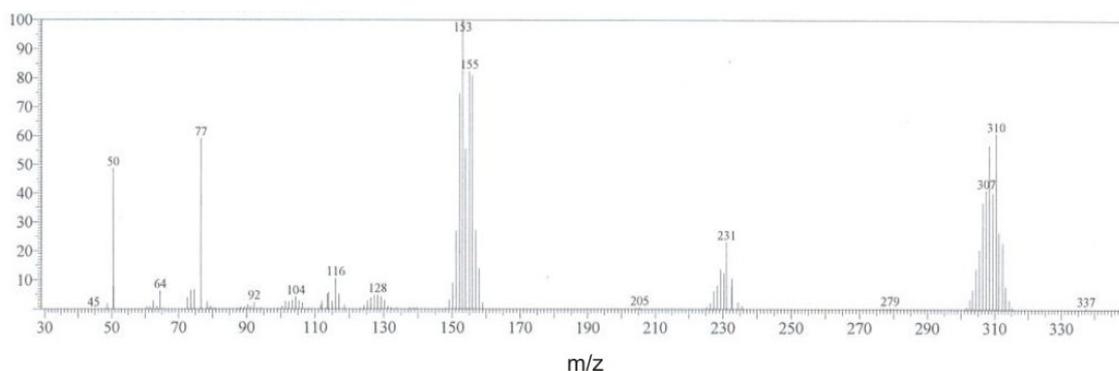


Figura 53. Espectro de massa do  $(\text{SePh})_2$  (produto volátil da termólise do composto **4**).

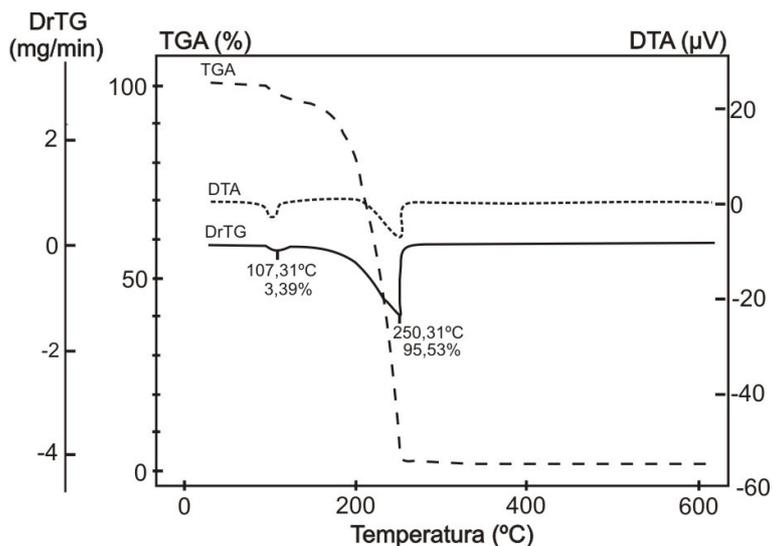


Figura 54. Termograma do composto 4.

Tanto para **3** e **4**, após a decomposição térmica, verifica-se que não há massa residual, ao contrário do que é verificado para **1** e **2**.

O composto **4** também foi analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), demonstrado na Figura 55. A análise dos resultados confirmam a existência dos elementos nitrogênio, oxigênio, selênio, mercúrio e iodo na composição de **4**.

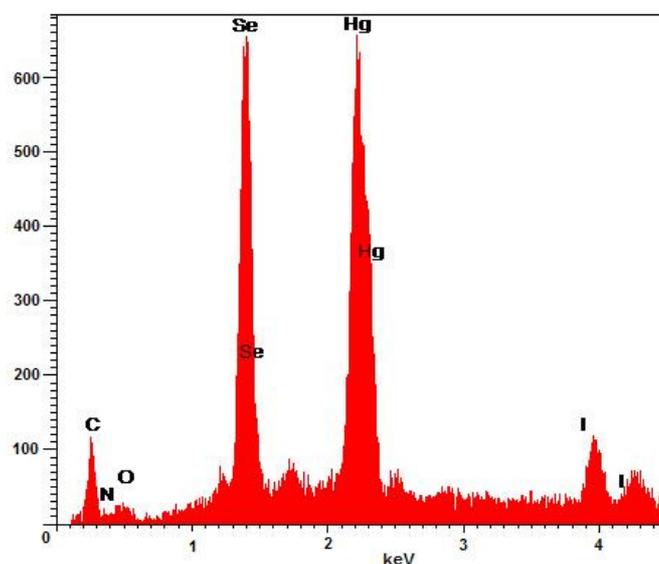


Figura 55. Espectro de EDS do composto 4.

No espectro de infravermelho do cluster **4**, representado na Figura 56, estão evidentes as bandas pertinentes ao grupamento fenila e também ao grupamento dimetilformamida, que podem ser definidos após a seguinte análise:<sup>49</sup>

- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $3050\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=O})$  do grupamento dimetilformamida em  $1651\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C=C})$  em  $1573\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\nu_s(\text{C-H})$  em  $1473\text{ cm}^{-1}$  e  $\delta(\text{C=C-H})$  em  $1436\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (no plano) em  $733\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibrações de  $\delta(\text{C=C-H})$  do anel (fora do plano) em  $687\text{ cm}^{-1}$ .

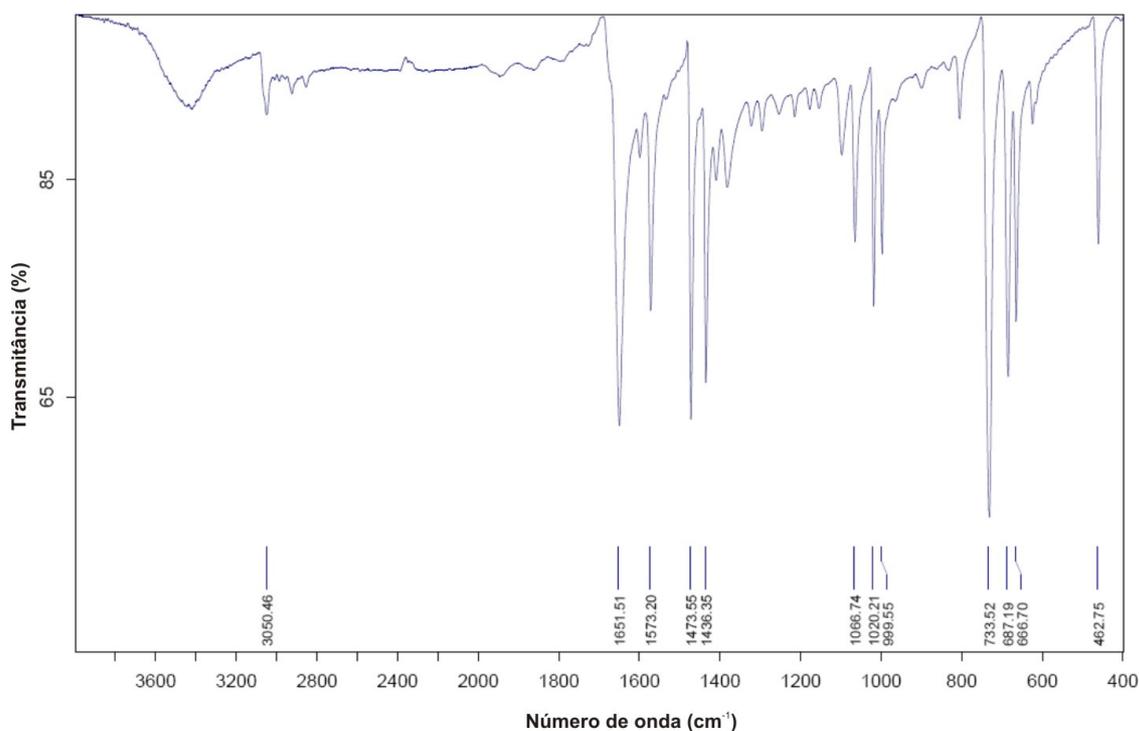
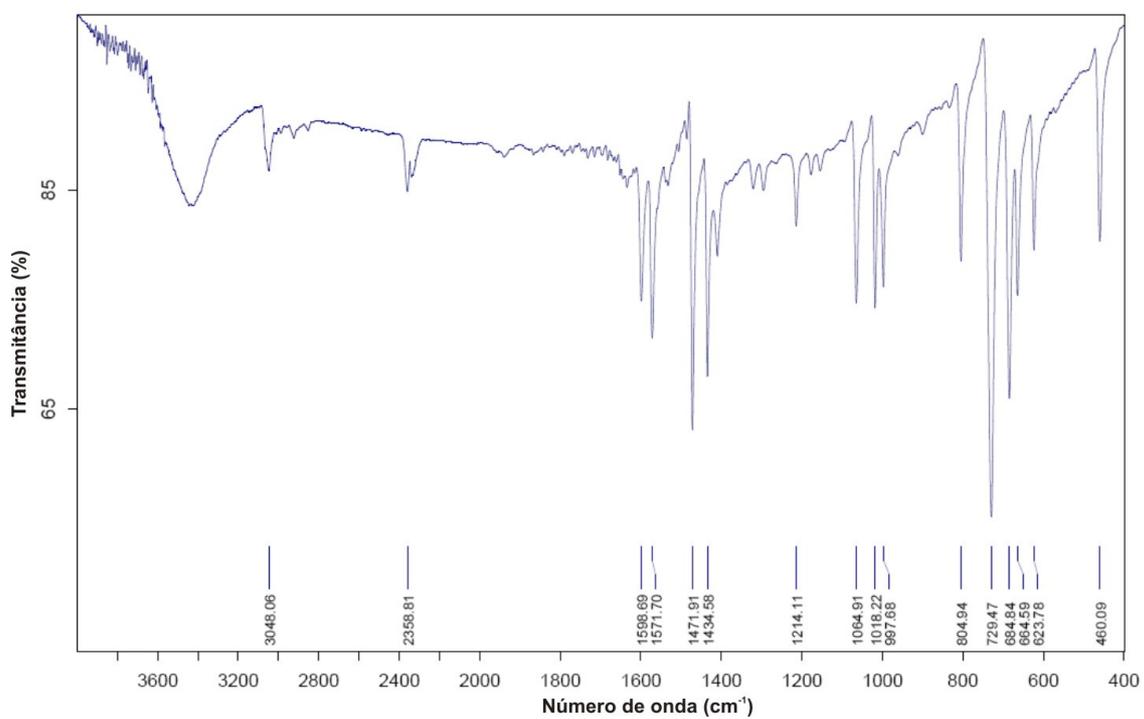


Figura 56. Espectro de infravermelho do composto **4**.



**Figura 57.** Espectro de infravermelho do resíduo da termólise do composto 4 (T = 131 °C).

---

---

## **Capítulo 6**

### **Conclusões**

---

---

## Capítulo 6 - Conclusões

Tendo em vista os objetivos propostos neste trabalho e considerando os resultados experimentais obtidos, pode-se concluir que:

- Foram sintetizados e caracterizados estruturalmente quatro novos *clusters* derivados de  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  (E = Se, Te), que são:  $[\text{Hg}_5(\text{TePh})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{thf}$  (**1**),  $[\text{Hg}_6(\text{TePh})_8(\text{py})_2\text{Cl}_4] \cdot \text{py}$  (**2**),  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{Cl}(\text{py})]_n$  (**3**) e  $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{dmf})]_n$  (**4**);
- Ficou demonstrado o uso de  $\text{Hg}(\text{EPh})_2$  (E = Se, Te) como precursor para a preparação dos compostos **1-4** através de reações de redistribuição, tornando essa metodologia promissora para a síntese sistemática de novos *clusters*.
- A elucidação estrutural dos compostos **1-4** foi realizada por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos complementares de análise, como: análise elementar, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) associada à microscopia eletrônica de varredura (MEV), cromatografia gasosa – espectroscopia de massa (GC-MS), espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman.
- Através da análise estrutural por difração de raios X, verificou-se que a rede tridimensional do composto **1** apresenta canais circulares com diâmetro superior a 1 nm, sugerindo a possibilidade de utilização deste composto como material nanoporoso. Os compostos **3** e **4** dispõem-se em forma polimérica, sugerindo propriedades de precursores de semicondutores unidimensionais.
- A análise termogravimétrica associada à análise de espectroscopia Raman demonstraram a formação de HgTe com alto grau de pureza para os compostos **1** e **2**, ao contrário do que foi verificado para os compostos **3** e **4**. Isso sugere a possibilidade de utilização destes compostos como precursores de semicondutores.

---

---

**Capítulo 7**  
**Referências Bibliográficas**

---

---

**Capítulo 7 – Referências Bibliográficas**

1. Cotton, F. A., *Inorganic Chemistry*, 1217, 2, **1964**.
2. Cotton, F. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1961, **2000**.
3. Chivers, T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1185, **1996**.
4. Interrante, V., Casper, L. A., Ellis, A. B., *Materials Chemistry an Emerging Discipline*, *American Chemical Society*, Washington, DC, **1995**.
5. Cotton, F. A., *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> edition, New York, John Wiley and Sons, 496, **1999**.
6. Banger, K. K. A., *Inorganic Chemistry*, 7713, 42, **2003**.
7. Henkel, G. Krebs, B., *Chemical Review*, 801, 104, **2004**.
8. Ohta, T., *J. Optoelectron Adv. Mat*, 609, 3, **2001**.
9. Chung, D.-Y., Jovic, S., Hogan, T., Kannewurf, C. R., Brec, R., Rouxel, R. J., Kanatzidis, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 2505, 119, **1997**.
10. Chung, D. -Y., Hogan, T., Brazis, P., Rocci-Lane, M., Kannewurf, C. R., Bastea, M., Uher, C., Kanatzidis, M. G., *Science*, 1024, 287, **2000**.
11. Rogalski, A., *Prog. Quant. Electron.*, 59, 27, **2003**.
12. Romeo, A., Terheggen, A., Abou-Ras, D., Batzner, D. L., Haug, F. J., Kalin, M., Rudmann, D., Tiwari, A. N., *Prog. Photovoltaics*, 93, 12, **2004**.
13. Hensen, E. J. M., van Veen, J. A. R., *Catal. Today*, 87, 86, **2003**.
14. Fenske, D., Zhu, N., *Journal of Clusters Science*, 135, 11, **2000**.
15. Roof, L. C., Kolis, J. W., *Chemical Review*, 1037, 93, **1993**.
16. Steigerwald, M. L., Brennan, J. G., Stuczynsky, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 9233, 112, **1990**.
17. Steigerwald, M. L., Brennan, J. G., Stuczynsky, S. M., Siegrist, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 9240, 111, **1989**.
18. Steigerwald, M. L., Siegrist, T., Stuczynsky, S. M., *Inorganic Chemistry*, 4940, 30, **1991**.
19. Lang, E. S., Zan, R. A., Gatto, C. C., Burrow, R. A., Vázquez-López, E. M., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 331, 3, **2002**.
20. Lang, E. S., Peppe, C., Zan, R. A., Abram, U., Vázquez-López, E. M., Krumm, B., Ruscitti, O. P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2815, 628, **2002**.

21. Lang, E. S., Dias, M. M., dos Santos, S. S., Vázquez-López, E. M., Abram, U., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 462, 630, **2004**.
22. Fenske, D., Bettenhausen, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1245, 624, **1998**.
23. Fenske, D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 982, 23, **1984**.
24. Fenske, D., Behrens, S., Bettenhausen, M., Deveson, A. C., Eichhöfer, A., Lohde, A., Woggon, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2215, 35, **1996**.
25. Eichhöfer, A., Tröster, e., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2253, **2002**.
26. Eichhöfer, A., Deglmann, P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 349, **2004**.
27. Lang, E. S., Casagrande, G. A., Oliveira, G. M., Hörner, M., Broch, F., *Inorganica Chimica Acta*, 1776, 360, **2007**.
28. Lang, E. S., Back, D. F., Oliveira, G. M., Burrow, R. A., Castellano, E. E., Abram, U., *Inorganic Chemistry*, 2356, 46, **2007**.
29. Lang, E. S., Back, D. F., Oliveira, G. M., *Polyhedron*, 3255, 27, **2008**.
30. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3<sup>a</sup> ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1998**.
31. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
32. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universidade de Göttingen, Alemanha, **1997**.
33. Branderburg, K., Berndt, M.; *J. Appl Cryst.* “DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System”, 1028, 32, **1999**.
34. Farrugia, L. J., ORTEP-3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, 565, 30, **1997**.
35. Lang, E. S. *Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP*, 139, **1987**.
36. Okamoto, Y., Takefumi, Y., *J. Organometallic Chem.*, 99, 29, **1971**.
37. Dance, N. S., Jones, C. H. W., *J. Organometallic Chem.*, 175, 152, **1978**.
38. Lang, E. S., Dias, M. M., Abram, U., Vázquez-López, E. M., *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 784, 626, **2000**.
39. Hahn, T., *International Tables for Crystallography*, Vol. A Space-Group Symmetry, 2<sup>nd</sup> ed., The International Union of Crystallography, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1987**.
40. Bell, N. A., *Inorganica Chimica Acta*, 135, 71, **1983**.

41. Sheregii, E. M., Cebulski, J., Polit, J., *Semiconductors*, 901, 32, **1998**.
42. Rajput, B. D., Browne, D. A., *J. Phys.: Condens. Matter*, 3177, 10, **1998**.
43. Song, H., Cho, K., Kim, H., Lee, J. S., Min, B., Kim, H. S., Kim, S. W., Noh, T., Kim, S., *Journal of Crystal Growth*, 317, 269, **2004**.
44. Chieh, C., Lee, L. P. C., Chiu, C., *Can. J. Chem.*, 2527, 56, **1978**.
45. Loukil, M., kabadou, A., Salles, P., Salah, A. B., *Chemical Physics*, 247, 300, **2004**.
46. Kabadou, A., Hassen, R. B., Jaud, J., Salah, A. B., *Journal of Alloys and Compounds*, 161, 279, **1998**.
47. Janz, G. J., James, D. W., *Journal of Chemical Physics*, 902, 38, **1963**.
48. Bentham, P. B., Romak, C. G., Shurvell, H. F., *Can. J. Chem.*, 2303, 63, **1985**.
49. Colthup, N. B., Daly, L. H., Wiberley, S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2<sup>nd</sup> ed., New York, **1975**.