

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

**Síntese e Caracterização de Novos Compostos Derivados
de *Bis*(4-Aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) e *Bis*(4-
N,N-Dimetil-aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fabício Bublitz

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

Síntese e Caracterização de Novos Compostos Derivados de *Bis*(4-Aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) e *Bis*(4-*N,N*-Dimetil-aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II)

Fabício Bublitz

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

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

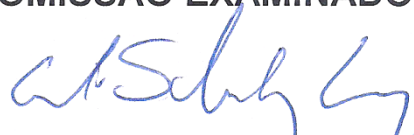
**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado**

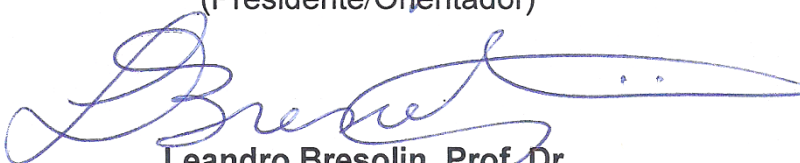
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS
DERIVADOS DE *BIS*(4-AMINOBENZENOSELENOLATO) DE
MERCÚRIO(II) E *BIS*(4-*N,N*-DIMETIL-
AMINOBENZENOSELENOLATO) DE MERCÚRIO(II)**

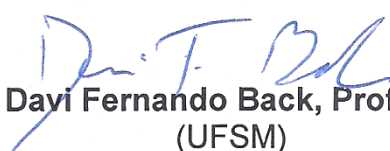
elaborada por
Fabício Bublitz

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

COMISSÃO EXAMINADORA:


Ernesto Schulz Lang, Prof. Dr.
(Presidente/Orientador)


Leandro Bresolin, Prof. Dr.
(FURG)


Davi Fernando Back, Prof. Dr.
(UFSM)

Santa Maria, 18 de julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao CNPq, CAPES e Universidade Federal de Santa Maria – UFSM pelas oportunidades e incentivos financeiros concedidos.

Ao professor Ernesto Schulz Lang pelos ensinamentos, orientação e parceria. Aos professores Davi Fernando Back e Leandro Bresolin pelas contribuições dadas como membros da banca de defesa. Aos demais professores do departamento de química pela contribuição em minha formação.

Agradeço também a minha Família, especialmente minha mãe Teresinha Dinorá Solano e meu pai Elson Bublitz, pelo apoio afetivo e financeiro em todos esses anos e meu irmão Gabriel Bublitz. À família de minha noiva, em especial Tânia de Azevedo, pelo apoio nos últimos anos.

Meu muito obrigado também, a todos os amigos e colegas de LMI com quem convivi durante quase os seis últimos anos, incluindo aqui os colegas antigos, pelos ensinamentos e pelo pioneirismo em minha linha de pesquisa (como o Davi, o Sailer e a Bárbara que voltaram a UFSM como professores, e meu orientador nos tempos de Iniciação Científica, Rafael Stieler), e a geração mais jovem (e não tão jovem) com quem convivi durante a realização do mestrado, que para não esquecer ninguém, citarei apenas a aluna de Iniciação científica que também trabalhou neste trabalho, Daniele Durigon. Obrigado a todos!

Por fim, um agradecimento mais do que especial à Melina, pelo apoio tanto profissional quanto pessoal, seja pelo companheirismo no laboratório, seja no carinho dedicado em casa, muito obrigado.

RESUMO

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

Síntese e Caracterização de Novos Compostos Derivados de *Bis*(4-Aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) e *Bis*(4-N,N-Dimetilaminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II)

AUTOR: FABRÍCIO BUBLITZ

ORIENTADOR: ERNESTO SCHULZ LANG

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 18 de julho de 2014.

Este trabalho apresenta a síntese e análise estrutural dos primeiros compostos obtidos utilizando-se os blocos de montagem *bis*(4-Aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ – e *bis*(4-N,N-Dimetilaminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$. Inicialmente adaptou-se um procedimento de síntese dos disselenetos de diarila (4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}$)₂ (**1a**) e (4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}$)₂ (**1b**), cujas estruturas cristalinas estão sendo descritas aqui pela primeira vez. A partir destes disselenetos foi possível obter os selenolatos de mercúrio(II) $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (**2a**) e $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$ (**2b**). Pela reação de **2a** com haletos de mercúrio(II) e tricicloexilfosfina obteve-se os complexos $\text{HgX}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)$ (**3a**, X = I e **3b**, X = Br) e o pseudodímero $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (**4**). Já pela reação de **2b** com haletos de mercúrio(II) foram obtidos o polímero de coordenação $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**5**) e o *cluster* polimérico $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_5]_n$ (**6**). Todos os compostos com exceção de **2b** tiveram sua estrutura determinada por difração de raios X em monocristal e os compostos **1(a-b)** e **2(a-b)** foram caracterizados por ressonância magnética nuclear. Todos os compostos também foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e análise elementar.

Palavras-chave: selenolatos metálicos, compostos de mercúrio(II), difração de raios X, química de coordenação, análise estrutural.

ABSTRACT

Masters degree Dissertation on Chemistry
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Synthesis and characterization of new compounds derived from Mercury(II) *Bis*(4-Aminobenzeneselenolate) and Mercury(II) *Bis*(4-N,N-Dimethyl-aminobenzeneselenolate)

AUTHOR: FABRÍCIO BUBLITZ
ACADEMIC ADVISOR: ERNESTO SCHULZ LANG
Place and Date: Santa Maria, July 18th 2014.

This work presents the synthesis and structural analysis of the first compounds obtained through the use of the building blocks Mercury(II) *bis*(4-Aminobenzeneselenolate) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}4)_2$ – and Mercury(II) *bis*(4-N,N-Dimethyl-Aminobenzeneselenolate) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}4)_2$. Firstly, a synthetic procedure was adapted for the diaryl diselenides (4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}$)₂ (**1a**) e (4- $\text{Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}$)₂ (**1b**), whose crystalline structures are been described here for the first time. From these diselenides, it were possible to obtain the mercury(II) selenolates $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}4)_2$ (**2a**) e $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}4)_2$ (**2b**). By reacting **2a** with mercury(II) halides and tricyclohexylphosphine, the complexes $\text{HgX}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}4)(\text{PCy}_3)$ (**3a**, X = I and **3b**, X = Br) and the pseudo dimer $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}4)(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (**4**) were obtained. Instead, by reacting **2b** with mercury(II) halides, the coordination polymer $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}4)_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (**5**) and the polymeric cluster $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}4)_5]_n$ (**6**) were obtained. All the compounds with the exception of **2b** were structurally determined by single crystal X-ray diffraction and **1(a-b)**, **2(a-b)** were characterized by nuclear magnetic resonance. All the compounds were also analyzed by infrared vibrational spectroscopy and elemental analysis.

Key words: metallic selenolates, mercury(II) compounds, X-ray diffraction, coordination chemistry, structural analysis.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Ar	substituinte orgânico arílico
Cy	ciclohexil
δ	deslocamento químico
d	dubleto
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DPPE	<i>bis</i> (difenilfosfino)etano
E	átomo de calcogênio
<i>i</i>Pr	<i>iso</i> -propil
IV	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho
L	ligante
m	multiplete
Me	metil
ME	calcogeneto metálico
MER	calcogenolato metálico
MOFs	do inglês, <i>Metal Organic Frameworks</i>
<i>n</i>Pr	<i>n</i> -propil
Ph	fenil
phen	1,10-fenantrolina
PNP	cátion $[N(PPh_3)_2]^+$
ppm	partes por milhão
Py	piridina
R	alquil, aril
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
s	singleto
<i>t</i>Bu	<i>tert</i> -butil
THF	tetrahidrofurano
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
X	íon haleto ou átomo de halogênio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estrutura típica para os clusters desenvolvidos pelo nosso grupo, tipo adamantano. (b) Estrutura esperada para os <i>clusters</i> derivados de blocos de montagem funcionalizados.....	17
Figura 2. Representação da estrutura molecular de $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$	20
Figura 3. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$	21
Figura 4. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^i\text{Pr})_4]$	22
Figura 5. Representação da estrutura molecular do composto $\text{Hg}(\text{SePh})_2$	23
Figura 6. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3] \cdot 2\text{DMSO}$	24
Figura 7. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$	24
Figura 8. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{BrPy}]_n$	25
Figura 9. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{I}(\text{DMF})]_n$	26
Figura 10. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$	27
Figura 11. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$	27
Figura 12. Representação da estrutura molecular do cluster $[\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]^{2-}$	28
Figura 13. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$	29
Figura 14. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$	29
Figura 15. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_2\text{NO}(\text{CH}_3)_2)_2]$	30
Figura 16. Representação da estrutura molecular do cátion $[\text{Ni}_2(\text{L})_3]^{2+}$	31
Figura 17. Representação da estrutura molecular do ânion $[\text{Ni}(-\text{SeC}_6\text{H}_4-o\text{-NH}-)_2]^-$	32
Figura 18. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{PdI}(\text{SeC}_6\text{H}_4-o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)]$	32

Figura 19. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Au}_2\{\text{SeC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}\}_2(\mu\text{-dppe})]$	33
Figura 20. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}(\text{Cl})\text{SeC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{-2}]_2$	33
Figura 21. Representação da estrutura molecular do composto $\text{Zn}[\text{SeC}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_3^i\text{Pr}_2\text{-2',6'})\text{-2}]_2$	34
Figura 22. Representação da estrutura molecular dos compostos (a) 1a – $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ e (b) 1b – $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$	52
Figura 23. Projeção da estrutura cristalina do composto 1a com os principais átomos nomeados.....	53
Figura 24. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda); e projeção do conteúdo da cela unitária do composto 1a na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita)	54
Figura 25. Projeção da estrutura cristalina do composto 1b com os principais átomos nomeados.....	55
Figura 26. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda); e projeção do conteúdo da cela unitária do composto 1b na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita).....	57
Figura 27. Representação da estrutura molecular do composto 2b – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$	59
Figura 28. Projeção da estrutura cristalina do composto 2b com os principais átomos nomeados.....	60
Figura 29. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $Ibam$ (acima) e projeção do conteúdo da cela unitária do composto 2b na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ (abaixo).	61
Figura 30. Representação da estrutura molecular do composto 2b mostrando desordem posicional relacionada por simetria	62
Figura 31. Representação da estrutura molecular dos compostos $\text{Hg}(\text{X})(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)$ onde $\text{X} = \text{I}$ (3a) e Br (3b).....	64
Figura 32. Projeção do ambiente de coordenação para os compostos (a) 3a e (b) 3b , com os principais átomos nomeados	64
Figura 33. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária dos compostos 3a e 3b na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ (direita).....	65

Figura 34. Representação da estrutura molecular do composto 4 – $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$	67
Figura 35. Projeção da estrutura cristalina do composto 4 com os principais átomos nomeados.....	68
Figura 36. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária do composto 4 na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ (direita)	69
Figura 37. Representação da estrutura molecular do composto 5 – $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$	70
Figura 38. Projeção na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ da rede polimérica bidimensional do composto 5 ao longo dos eixos cristalográficos a e b	71
Figura 39. Projeção da estrutura cristalina do composto 5 com os principais átomos nomeados.....	72
Figura 40. Representação da estrutura molecular do composto 5 mostrando desordem posicional dos grupamentos arila e da molécula de DMF	73
Figura 41. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária do composto 5 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita)	74
Figura 42. Representação da estrutura molecular do composto 6 – $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_5]_n$	75
Figura 43. Projeção na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ da cadeia polimérica unidimensional do composto 6 ao longo do eixo cristalográfico a	76
Figura 44. Projeção da estrutura cristalina do composto 6 com os principais átomos nomeados.....	77
Figura 45. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda); e projeção do conteúdo da cela unitária do composto 6 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita)	78
Figura 46. Projeção do conteúdo de cela e do empacotamento cristalino do composto 6 visto na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$	79
Figura A.1. Espectro de infravermelho do composto $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1a).....	86
Figura A.2. Espectro de infravermelho do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1b).....	86
Figura A.3. Espectro de infravermelho do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (2a).....	87
Figura A.4. Espectro de infravermelho do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$ (2b).....	87

Figura A.5. Espectro de infravermelho do composto $\text{HgI}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)$ (3a).....	88
Figura A.6. Espectro de infravermelho do composto $\text{HgBr}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)$ (3b).....	88
Figura A.7. Espectro de infravermelho do composto $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (4).....	89
Figura A.8. Espectro de infravermelho do composto $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (5).....	89
Figura A.9. Espectro de infravermelho do composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_5]_n$ (6).....	90
Figura A.10. Espectro de RMN ^1H do composto $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1a).....	90
Figura A.11. Espectro de RMN ^{13}C do composto $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1a).....	91
Figura A.12. Espectro de RMN ^{77}Se do composto $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1a).....	91
Figura A.13. Espectro de RMN ^1H do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1b).....	92
Figura A.14. Espectro de RMN ^{13}C do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1b).....	92
Figura A.15. Espectro de RMN ^{77}Se do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (1b).....	93
Figura A.16. Espectro de RMN ^1H do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (2a).....	93
Figura A.17. Espectro de RMN ^{13}C do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (2a).....	94
Figura A.18. Espectro de RMN ^{77}Se do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (2a).....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 1(a-b) e 2b	46
Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 3(a-b) e 4	47
Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos 5 e 6	48
Tabela 4. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1a ...	53
Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1b ..	56
Tabela 6. Deslocamentos químicos referentes aos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se para os compostos 1(a-b) e 2(a-b) em ppm.....	58
Tabela 7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2b ..	60
Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos 3a e 3b	65
Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	68
Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5 ...	72
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 6 ...	77

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	15
1.1. Introdução	15
1.2. Objetivos	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Compostos derivados de Fenilselenolato de Mercúrio(II) – Hg(SePh) ₂	19
2.2. Compostos derivados de Selenolatos Metálicos funcionalizados com ligantes nitrogenados	30
3. SESSÃO EXPERIMENTAL	35
3.1. Materiais e Métodos.....	35
3.1.1. Solventes e Reagentes.....	35
3.1.2. Métodos de Caracterização dos Produtos.....	35
3.1.2.1. Análise elementar.....	35
3.1.2.2. Difração de raios X em monocristal.....	36
3.1.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	36
3.1.2.4. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho	36
3.1.2.5. Medida dos Pontos de Fusão.....	37
3.2. Procedimentos Experimentais	37
3.2.1. Síntese dos Materiais de Partida.....	37
3.2.1.1. Sínteses de Selenocianato de 4-anilina – 4-H ₂ NC ₆ H ₄ SeCN e Selenocianato de N,N-dimetil-4-anilina – 4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ SeCN ⁵⁵	37
3.2.1.2. Síntese de <i>bis</i> (Seleneto de 4-aminobenzeno) – (4-H ₂ NC ₆ H ₄ Se) ₂ (1a)	38
3.2.1.3. Síntese de <i>bis</i> (Seleneto de N,N-dimetil-4-aminobenzeno) – (4-Me ₂ NC ₆ H ₄ Se) ₂ (1b)	39
3.2.1.4. Síntese de <i>bis</i> (4-aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) – Hg(SeC ₆ H ₄ NH ₂ -4) ₂ (2a).....	40
3.2.1.5. Síntese de <i>bis</i> (4-N,N-dimetil-aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) – Hg(SeC ₆ H ₄ NMe ₂ -4) ₂ (2b)	41
3.2.2 Síntese dos compostos 3 a 6	42
3.2.2.1. Síntese do composto HgI(SeC ₆ H ₄ NH ₂ -4)(PCy ₃) (3a)	42
3.2.2.2. Síntese do composto HgBr(SeC ₆ H ₄ NH ₂ -4)(PCy ₃) (3b)	42

3.2.2.3. Síntese do Composto $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4)(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (4)	43
3.2.2.4. Síntese do Composto $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (5)	44
3.2.2.5. Síntese do Composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_5]_n$ (6)	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Metodologia	49
4.2. Apresentação e discussão dos compostos 1-6	52
4.2.1. Compostos $(4\text{-R}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ onde R = H (1a) e CH_3 (1b)	52
4.2.2. Compostos $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NR}_2-4)_2$ onde R = H (2a) e CH_3 (2b)	58
4.2.3. Compostos $\text{HgX}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4)(\text{PCy}_3)$ onde X = I (3a) e Br (3b)	63
4.2.4. Composto $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4)(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (4)	67
4.2.5. Composto $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2] \cdot \text{DMF}\}_n$ (5)	70
4.2.6. Composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_5]_n$ (6)	75
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXOS – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO E DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	86

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O estudo de compostos contendo calcogênios ligados a centros metálicos atrai grande interesse devido às grandes possibilidades de aplicação que estes apresentam, desde aplicações biológicas¹, até aplicações tecnológicas,² como pigmentos³, corantes³, catalisadores⁴⁻⁵, nanoeletrônicos⁵, agentes para contraste de raios X⁶, semicondutores⁷, materiais porosos⁸, dispositivos para conversão da energia solar⁹, etc.

Embora calcogenetos metálicos – ME – (E = S, Se, Te) sejam uma das classes de materiais mais estudadas na química de novos materiais¹⁰⁻¹¹, principalmente como semicondutores, a versatilidade destes é reduzida quando comparada a classe dos calcogenolatos metálicos – MER – onde o átomo de calcogênio encontra-se ligado a um substituinte orgânico.

Grande enfoque tem sido dado, nos últimos anos, ao desenvolvimento de metodologias para a obtenção de compostos derivados de calcogenolatos metálicos (MER), principalmente devido à capacidade destes de levarem à formação de *clusters* moleculares, os quais possuem suas propriedades óticas e eletrônicas dependentes do tamanho do *cluster*.¹¹⁻¹²

Embora o metal mercúrio atualmente seja visto com maus olhos devido a sua toxicidade,¹³ as propriedades químicas deste metal são bastante atrativas no que diz respeito a síntese de calcogenolatos metálicos. Um dos termos ainda hoje utilizados para designar tais, mercaptanas, se refere à propriedade destes compostos de “capturar mercúrio”, refletindo-se a grande afinidade de ligação existente entre mercúrio e enxofre. Esta afinidade entre mercúrio e calcogênios também existe para os integrantes mais pesados do grupo, Se e Te, uma vez que átomos pesados, de maior raio atômico, dão origem a ácidos ou bases macios, de acordo com a teoria de Pearson.¹⁴ De acordo com essa teoria, ácidos mais macios – como Hg^{2+} - possuem uma maior afinidade por bases mais macias – como RS^- , RSe^- e RTe^- – quando comparadas a bases mais duras – como óxidos, hidróxidos e alcóxidos. Os

compostos binários HgSe e HgTe são também importantes semicondutores do tipo II-VI – semicondutores binários formados por elementos dos grupos 12 e 16 da tabela periódica, sendo isoeletrônicos aos semicondutores do grupo 14, como silício e germânio.^{11,15-16}

Um dos principais focos de interesse do nosso grupo de pesquisa está no desenvolvimento de metodologias de síntese de *clusters* e complexos derivados de calcogenolatos metálicos. Muitos resultados já foram obtidos utilizando os blocos de montagem Hg(SePh)₂ e Hg(TePh)₂, porém nesta área de pesquisa ainda se encontram relativamente poucos resultados no que diz respeito à incorporação de grupamentos orgânicos funcionalizados em calcogenolatos metálicos.

A principal metodologia de síntese utilizada em nosso grupo de pesquisa envolve *reações de redistribuição*. Estas reações envolvem a utilização de calcogenolatos metálicos M(EAr)₂ (onde E = Se e Te, exemplos: Hg(SePh)₂, Hg(TePh)₂ e Cd(SePh)₂) e haletos metálicos MX₂ (X = Cl, Br, I) como reagentes para a formação do intermediário químico ArE-M-X. A reatividade deste intermediário frente a outros ligantes e reagentes químicos, bem como diferentes condições reacionais, leva à formação de *clusters* e complexos com estruturas diferenciadas.¹⁷⁻

24

Recentemente, levantou-se a possibilidade de utilização de *clusters* derivados de calcogenolatos metálicos como foto-catalisadores para produção de hidrogênio a partir da fotólise da água.²⁵⁻²⁶ Um dos aspectos que acreditamos limitar a utilização destes *clusters*, para este fim, decorre da hidrofobicidade intrínseca da superfície de *clusters* derivados de fenilcalcogenolatos.

Neste sentido, dentre os novos objetivos de nosso grupo de pesquisa está a obtenção de calcogenolatos metálicos com grupamentos orgânicos funcionalizados, com o intuito de se obter compostos cuja superfície seja mais hidrofílica e que possibilite a incorporação de outros metais na estrutura, os quais podem atuar como amplificadores da eficiência na conversão de energia solar, de acordo com a Figura 1.²⁷⁻²⁸

Na Figura 1 é possível observar uma estrutura típica para um *cluster* derivado de calcogenolatos metálicos (a) e um esquema de estrutura esperada para novos *clusters* derivados de calcogenolatos funcionalizados (b). Pretende-se realizar a introdução de um determinado grupamento Z na estrutura do calcogenolato, com pares de elétrons disponíveis seja para a coordenação de novos metais, seja para a

formação de ligações de hidrogênio em meio aquoso, visando uma maior eficiência na produção fotocatalítica de hidrogênio.

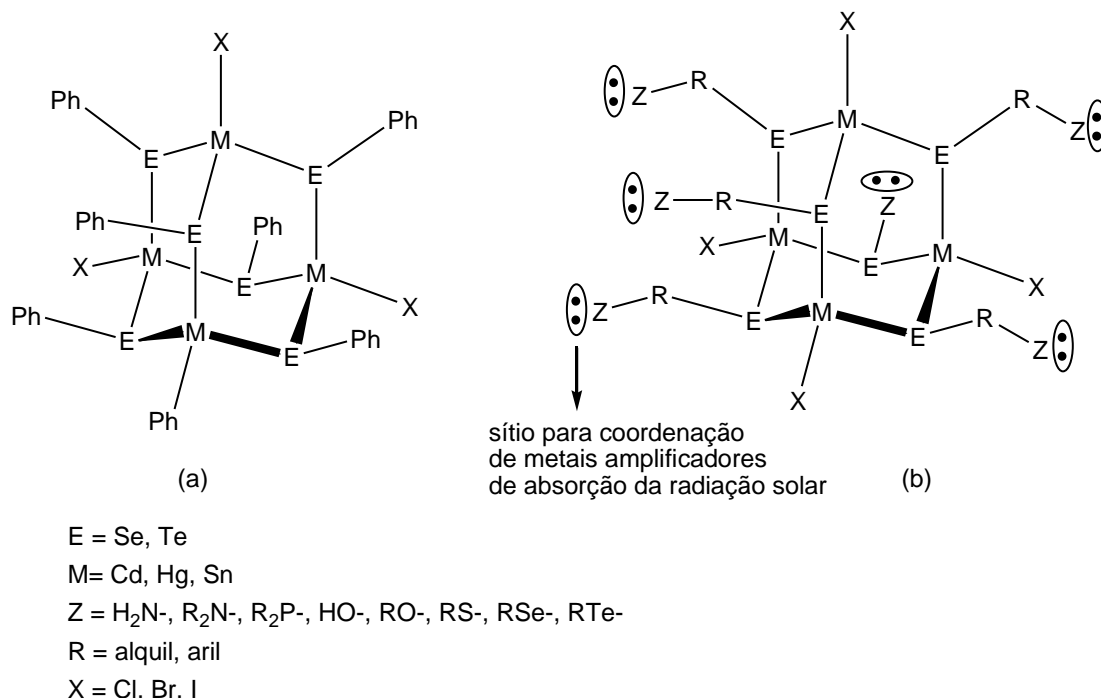


Figura 1. (a) Estrutura típica para os *clusters* desenvolvidos pelo nosso grupo, tipo adamantano. (b) Estrutura esperada para os *clusters* derivados de blocos de montagem funcionalizados.

Neste trabalho, portanto, será relatada a obtenção de dois novos blocos de montagem: *bis*(4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ – e *bis*(N,N-dimetil-4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – Hg(SeC₆H₄NMe₂-4)₂. Estes compostos de partida foram utilizados na obtenção de novos calcogenolatos metálicos, sendo que os primeiros resultados obtidos terão sua síntese e análise estrutural reportados aqui.

1.2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar novos calcogenolatos metálicos – MER – contendo grupamentos arílicos funcionalizados com grupos amino, visando obter estruturas diferenciadas com potencial aplicação

em química supramolecular bem como na química de novos materiais. Sendo assim, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Desenvolver métodos de síntese de novos blocos de montagem para a obtenção de calcogenolatos metálicos, especificamente os compostos: *bis*(4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ e *bis*(4-N,N-dimetil-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$.
- Avaliar o comportamento dos novos blocos de montagem sintetizados – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ e $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$ – frente a reações de redistribuição.
- Analisar a influência de diferentes condições reacionais, como estequiometria, solvente, tempo de reação e uso de diferentes coligantes na obtenção de novos compostos através de reações de redistribuição.
- Caracterizar estruturalmente os compostos sintetizados, através da técnica de difração de raios X em monocristal, a fim de avaliar a possibilidade de formação de redes ou arquiteturas supramoleculares e comparar suas estruturas com compostos derivados de outros calcogenolatos metálicos, como $\text{Hg}(\text{SePh})_2$;
- Caracterizar os compostos sintetizados através de outras técnicas, como análise elementar, Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear e Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho.

Futuramente, pretende-se ainda determinar as propriedades óticas dos compostos sintetizados através de espectroscopia na região UV-visível e avaliar a atividade destes em aplicações catalíticas e tecnológicas.

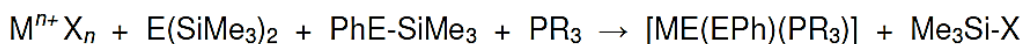
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No sentido de situar o trabalho desenvolvido no âmbito do estado atual da arte, a presente revisão bibliográfica tratará de dois aspectos: inicialmente serão relatadas as principais metodologias e exemplos de obtenção de compostos derivados de fenilselenolato de mercúrio(II) e, em seguida, alguns exemplos de selenolatos metálicos contendo grupamentos orgânicos funcionalizados com nitrogênio.

2.1. Compostos derivados de Fenilselenolato de Mercúrio(II) – Hg(SePh)₂

Existem diversas metodologias para a síntese de selenolatos de mercúrio, principalmente derivados de fenilselenolato (PhSe⁻), porém duas metodologias merecem destaque: reações com derivados de selênio funcionalizados com grupos organossilil,^{15,29-35} e reações de redistribuição com reagentes contendo selênio ligado ao centro metálico.¹⁷⁻²⁴

A primeira metodologia vem sendo amplamente utilizada por Fenske e colaboradores para a síntese de *clusters* derivados de calcogenolatos de diversos metais.³⁶ Reações entre organossililderivados E(SiMe₃)₂ e PhE-SiMe₃ (E = S, Se, Te) com sais metálicos M-X (X = haleto, acetato, etc.), levam à formação de *clusters* com posterior eliminação de haleto/acetato de trimetilsilano, de acordo com o Esquema 1:



X = haleto, carboxilato, etc.

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.²⁹⁻³⁵

O primeiro exemplo de um *cluster* contendo unicamente HgSe no seu núcleo, descrito por Fenske e colaboradores em 1996, foi o composto $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$.³² Este composto foi obtido através da reação entre $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{HgCl}_2]$ e PhSeSiMe_3 em tolueno. A estrutura do núcleo do cluster é formada por treze unidades adamantoides fundidas, semelhante à estrutura da esfarelita (blenda de zinco – ZnS), conforme podemos observar na Figura 2.

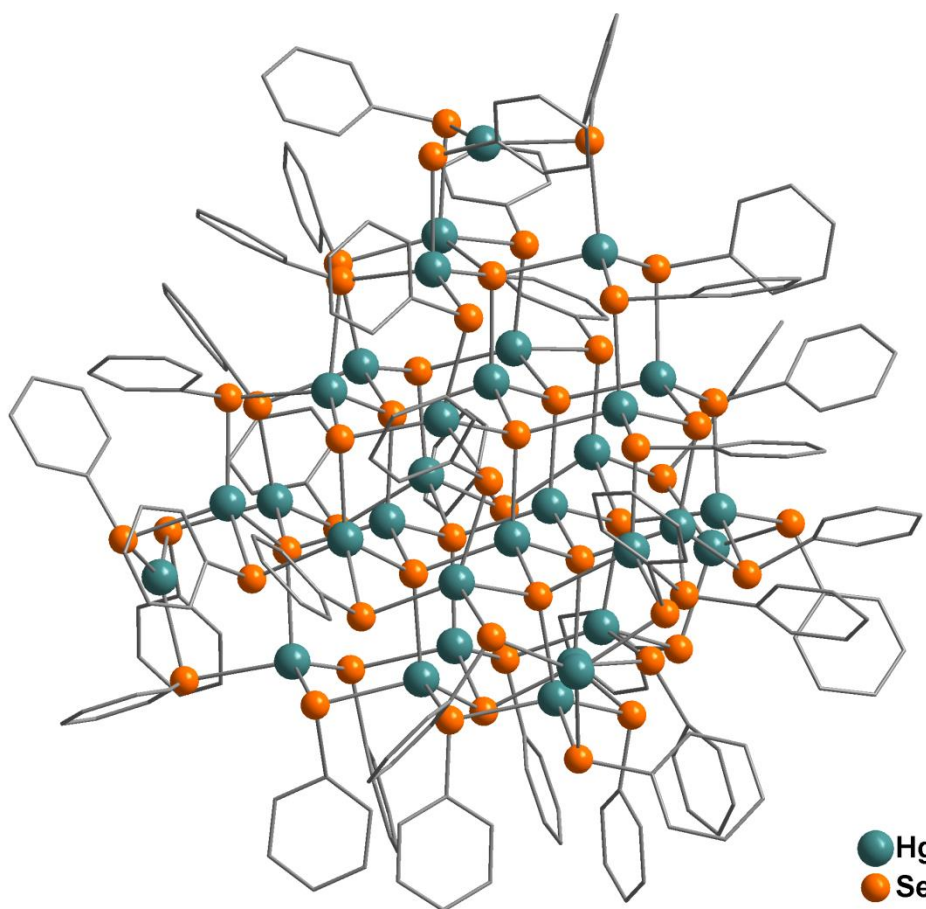


Figura 2. Representação da estrutura molecular de $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$.³² Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Nesta estrutura os átomos de Hg terminais possuem uma geometria de coordenação trigonal-planar distorcida enquanto os demais átomos de Hg possuem geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Os ligantes $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$ e $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$ localizam-se preferencialmente no núcleo do composto enquanto ligantes do tipo $[\mu\text{-PhSe}]^-$ localizam-se na superfície do *cluster*.

Em 1998, Fenske e Bettenhausen relataram a síntese dos compostos $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ e $(\text{HP}^t\text{Bu}_3)_2[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]$.³³ Ambos foram obtidos na mesma reação, entre HgCl_2 , P^tBu_3 e PhSeSiMe_3 em tolueno.

O primeiro composto, conforme pode ser observado na Figura 3, possui a estrutura de um dímero centrossimétrico, onde duas unidades $[\text{Hg}_3(\mu\text{-SePh})_4\text{SePhP}^t\text{Bu}_3]$ são conectadas por átomos de Hg através de duas pontes $\mu\text{-SePh}$. A geometria de coordenação para os átomos de Hg é tetraédrica distorcida.

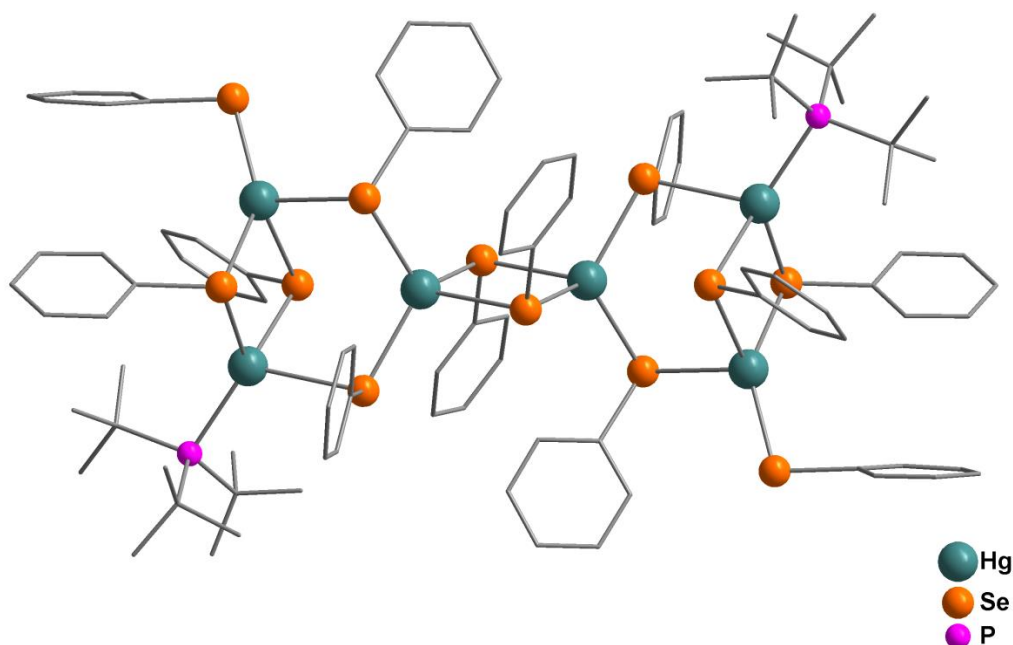


Figura 3. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$.³³ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O segundo composto, $(\text{HP}^t\text{Bu}_3)_2[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]$, possui uma estrutura análoga ao primeiro, porém com ligantes PhSe^- terminais substituindo os ligantes neutros P^tBu_3 . Completando a estrutura cristalina deste cluster aniônico temos dois cátions $[\text{HP}^t\text{Bu}_3]^+$

Em 2002, Eichhöfer e Tröster relataram a síntese do composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^i\text{Pr})_4]$, o qual foi obtido através da reação entre HgCl_2 , PPh_2^iPr , $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ e $\text{PhSe}(\text{SiMe}_3)$ em THF a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.³⁴ Conforme pode-se observar na Figura 4, este composto trata-se de um *cluster* com 4 unidades adamantoides HgSe fundidas, que constituem um fragmento tetraédrico da estrutura da esfarelita. Os átomos de Hg possuem geometria de coordenação tetraédrica distorcida e estão conectados a ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$, $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$ e PPh_2^iPr .

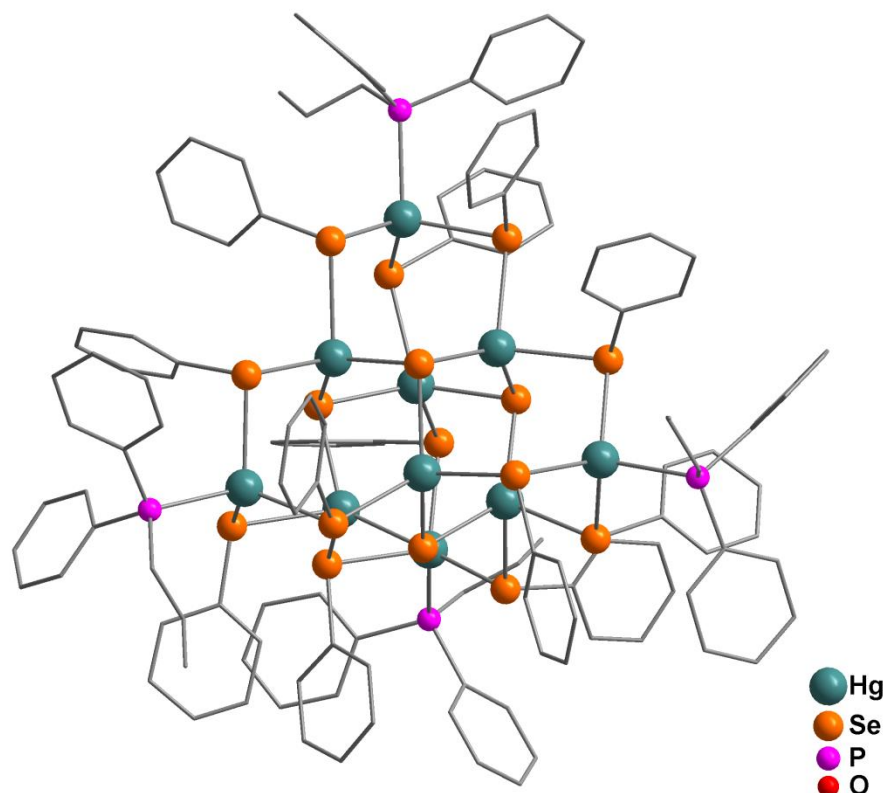


Figura 4. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^{\text{nPr}})_4]$.³⁴ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A segunda metodologia mais utilizada para a síntese de compostos derivados de fenilselenolato de mercúrio, bem como para calcogenolatos metálicos em geral, envolve a utilização de reações de redistribuição de ligantes na esfera de coordenação do metal. Esta estratégia, que vem sendo sistematicamente utilizada por Lang e colaboradores, baseia-se no uso de $\text{M}(\text{EPh})_2$ e PhE-M-X ($\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{M} = \text{Hg}, \text{Cd}$ e $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) como blocos de montagem básicos na obtenção destes compostos.¹⁷⁻²⁴

O bloco de montagem PhE-M-X é um intermediário químico gerado *in situ*, através de reações de redistribuição entre $\text{M}(\text{EPh})_2$ com o respectivo haleto metálico, MX_2 , conforme demonstra a equação 1:



Um dos principais reagentes utilizados em reações de redistribuição é o bis(fenilcalcogenolato) de mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ – o qual teve sua estrutura cristalina descrita por Lang e colaboradores em 2000 (Figura 5).³⁷

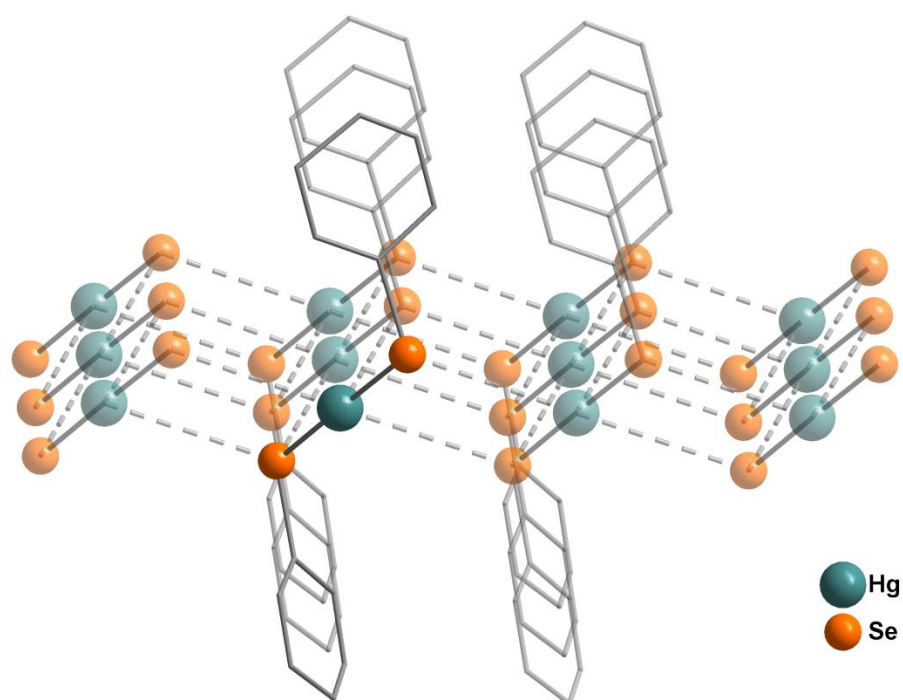


Figura 5. Representação da estrutura molecular do composto $\text{Hg}(\text{SePh})_2$.³⁷ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza e a unidade mínima está destacada (escura).

O composto $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ foi obtido através da reação de $(\text{PhSe})_2$ e Hg^0 em xileno sob refluxo. Conforme é possível observar na Figura 5, os átomos de Hg estão linearmente coordenados aos átomos de Se presentes no ligante. Adicionalmente, interações intermoleculares fracas entre as unidades $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ formam uma estrutura em camadas deixando os átomos de Hg com uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, se considerarmos estas interações.

Entre os primeiros compostos obtidos utilizando-se $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ como bloco de montagem, estão os compostos $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$, descritos por Lang e colaboradores em 2004.³⁸

O composto $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$ foi obtido pela reação de redistribuição entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgBr_2 em DMSO. Conforme pode ser observado na Figura 6, este composto consiste em um anel de seis membros formado pelos átomos de Hg e Se, com átomos de Br completando a esfera de coordenação dos átomos de Hg. A geometria de coordenação dos átomos de Hg seria trigonal-planar, no entanto, duas moléculas de DMSO interagem com os átomos de Hg, com os átomos de oxigênio apontando para o centro do anel de seis membros, uma molécula em cada lado do anel.

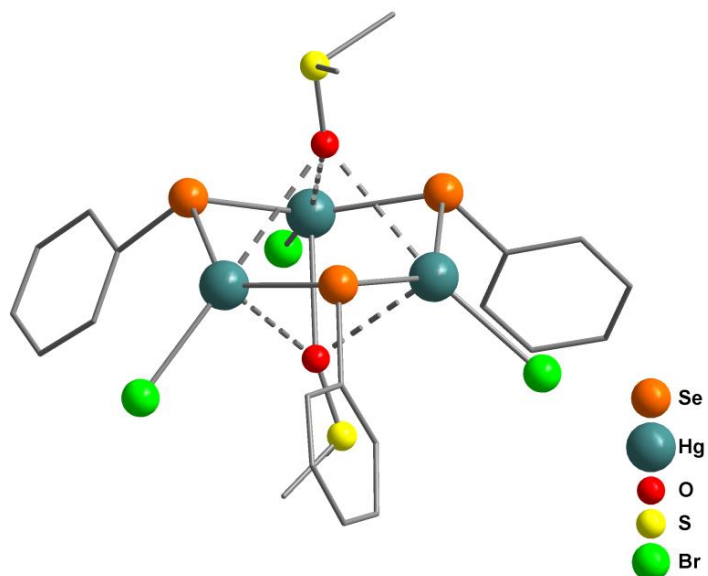


Figura 6. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3] \cdot 2\text{DMSO}$.³⁸ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ foi obtido pela reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e PPh_3 em THF. Como pode ser observado na Figura 7, trata-se de um dímero centrossimétrico com dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ conectando os átomos de Hg e ligantes PPh_3 e $[\text{SePh}]^-$ terminais completando as esferas de coordenação tetraédricas distorcidas dos átomos de Hg.

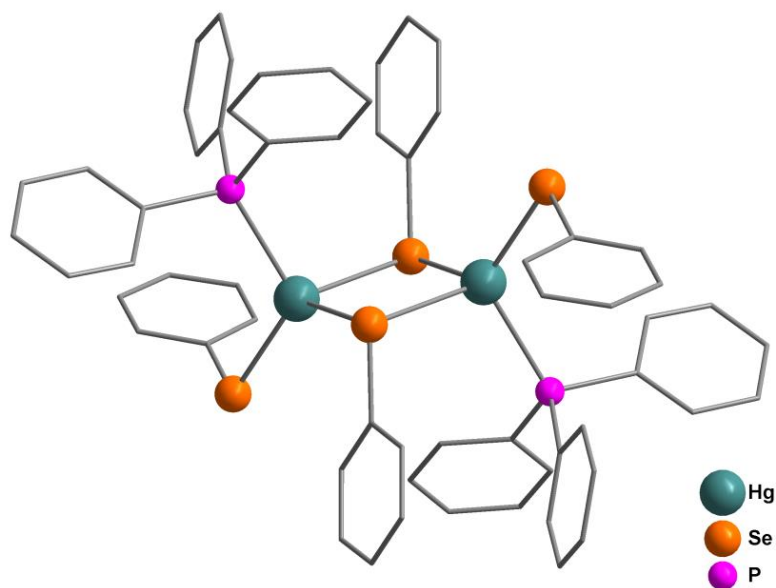


Figura 7. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$.³⁸ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2007, Casagrande e colaboradores descreveram a síntese do cluster polimérico $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{BrPy}]_n$.¹⁸ Este composto foi obtido pela reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgBr_2 em uma mistura de THF/Py, com a adição do co-ligante *bis*(4-nitrofenil)triazeno, o qual não faz parte da estrutura do produto final. A estrutura do composto está representada na Figura 8, onde podemos observar que a unidade assimétrica do *cluster* consiste em uma unidade adamantóide, formada por sete ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ que atuam conectando os átomos de mercúrio. A esfera de coordenação de dois átomos de mercúrio são completadas por quatro ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$. Um dos átomos de mercúrio presentes na estrutura possui sua esfera de coordenação completada por um átomo de halogênio, enquanto o último átomo de mercúrio possui sua esfera de coordenação completada por um ligante Py. Podemos observar ainda na Figura 8, que estas unidades adamantóides encontram-se conectadas umas às outras, formando um polímero de coordenação unidimensional.

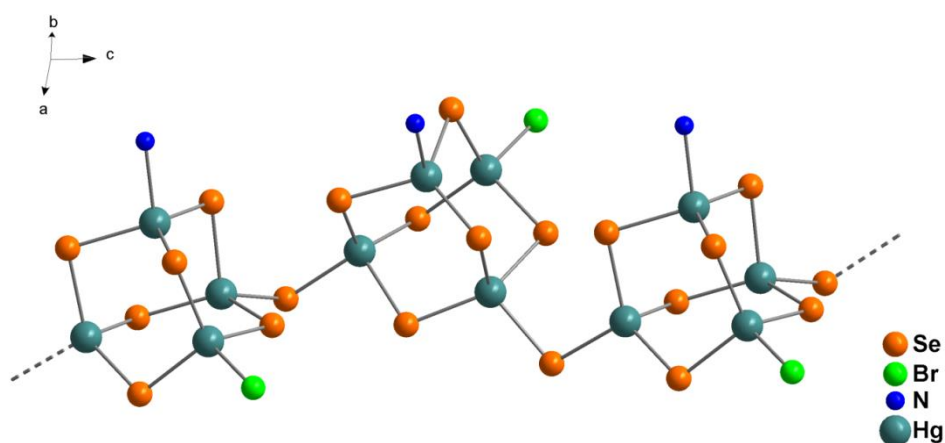


Figura 8. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{BrPy}]_n$.¹⁸ Os átomos de carbono e hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Este tipo de estrutura adamantóide $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{X}(\text{L})]_n$, onde um átomo de Hg possui sua esfera de coordenação completada por um átomo de halogênio (X) e outro átomo de Hg possui sua esfera de coordenação completada por um ligante neutro (L) apresenta-se como uma estrutura termodinamicamente estável, sendo descritos em 2009 por Lang e colaboradores mais dois compostos, $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{ClPy}]_n$ e $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{I}(\text{DMF})]_n$.¹⁹ Na Figura 9 está representada a estrutura do composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{I}(\text{DMF})]_n$. Outros compostos envolvendo derivados de telúrio bem como de $\text{Cd}(\text{SePh})_2$, apresentam o mesmo tipo de estrutura e foram descritos pelo mesmo grupo.²⁰⁻²²

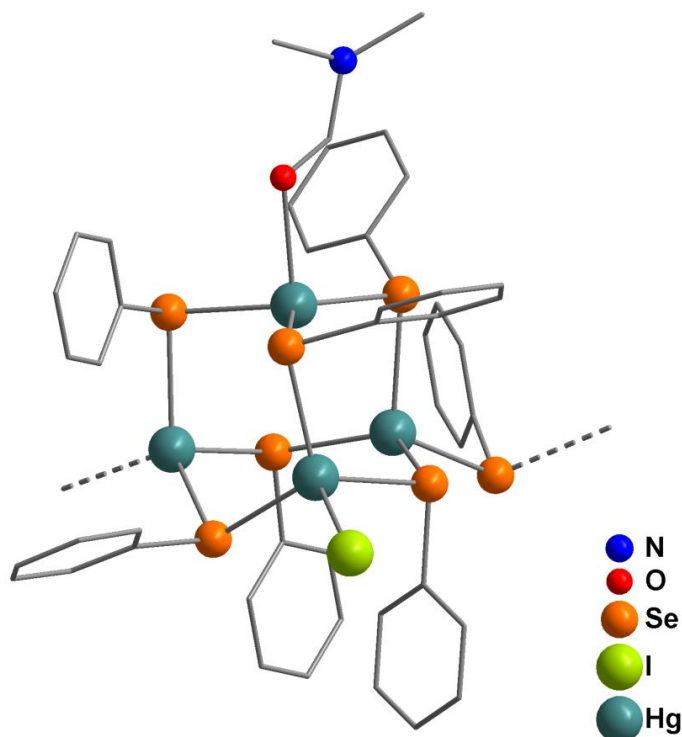


Figura 9. Representação da estrutura molecular do composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{I}(\text{DMF})]_n$.¹⁹ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{ClPy}]_n$ foi obtido através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgCl_2 em uma mistura de THF/Py usando trifenilfosfina como co-ligante. Já o composto $[(\text{PhSe})_7\text{Hg}_4\text{I}(\text{DMF})]_n$ foi obtido através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgI_2 em dimetilformamida (DMF) com a adição de 4,4'-bipiridina.¹⁹

Em 2009, Lang e colaboradores descreveram novos *clusters* poliméricos derivados de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, entre eles o composto mostrado na Figura 10, $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$.²³ Este composto foi obtido pela reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgCl_2 em DMF com a adição de *bis*(pirimidin-2-tio)metano, e consiste em um polímero unidimensional com unidades $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]$ conectadas entre si. O co-ligante *bis*(pirimidin-2-tio)metano não faz parte da estrutura do produto final. Conforme pode ser observado na Figura 10, todos os ligantes fenilselenolato atuam conectando os átomos de Hg através de pontes $[\mu\text{-SePh}]$. Já para os átomos de cloro, podemos observar os modos de coordenação em ponte $[\mu\text{-Cl}]$ e terminal $[\text{Cl}]$.

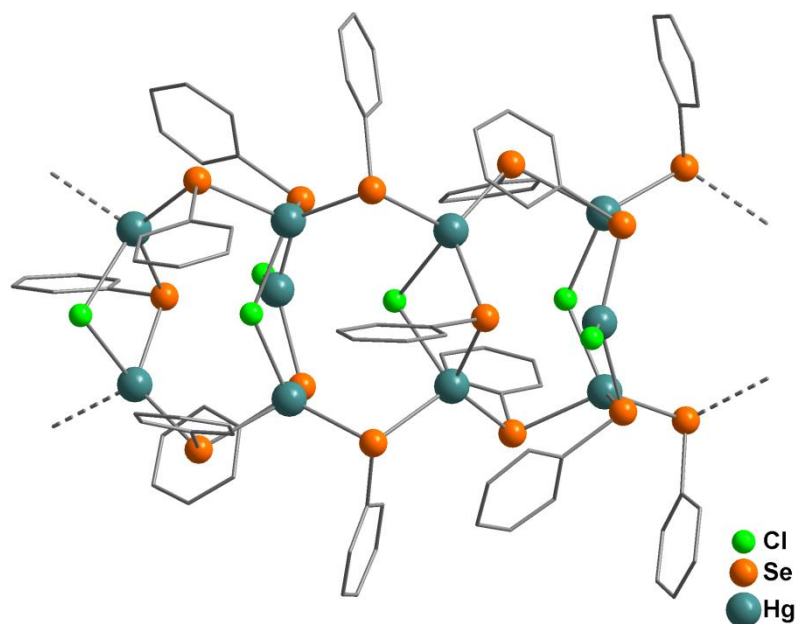


Figura 10. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$.²³ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2010, Tirloni e colaboradores relataram a síntese dos compostos $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br), os quais foram obtidos através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, HgX_2 e tricicloexilfosfina em DMF.³⁹ Na Figura 11 está representada a estrutura do complexo dimérico $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ com pontes $[\mu\text{-Br}]^-$ conectando os átomos de Hg e ligantes $[\text{PhSe}]^-$ e PCy_3 completando a esfera de coordenação tetraédrica distorcida dos átomos de mercúrio.

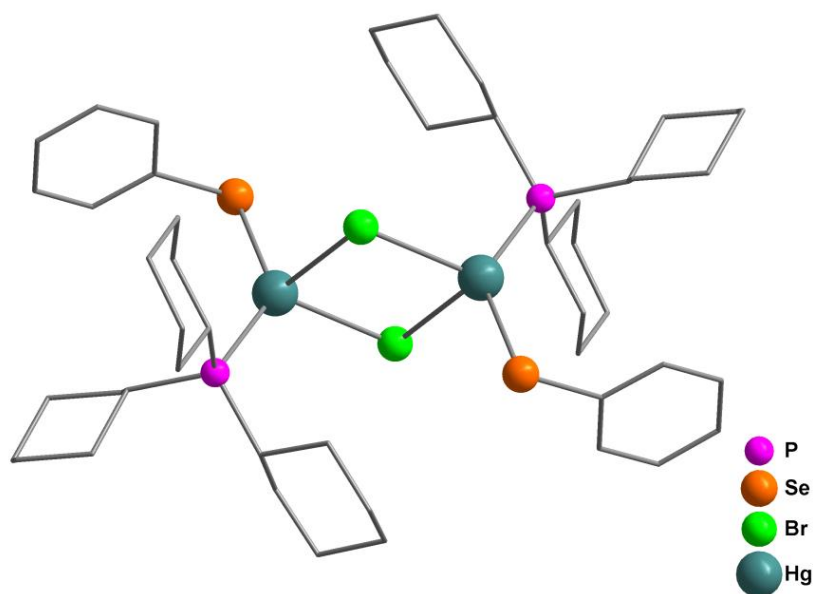


Figura 11. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$.³⁹ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2012, utilizando uma metodologia semelhante a reações de redistribuição, Stieler e colaboradores relataram a síntese de uma série de compostos $[M(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ para $M = \text{Mg}$; $M = \text{Fe}, \text{Co}$ e Ni para $X = \text{Cl}$).⁴⁰ Através de reações entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, MX_2 e *bis*(1,3-difenilfosfina)propano em DMF, foi possível obter complexos catiônicos octaédricos $[M(\text{DMF})_6]^{2+}$ e o *cluster* aniônico $[\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]^{2-}$, cuja estrutura está representada na Figura 12.

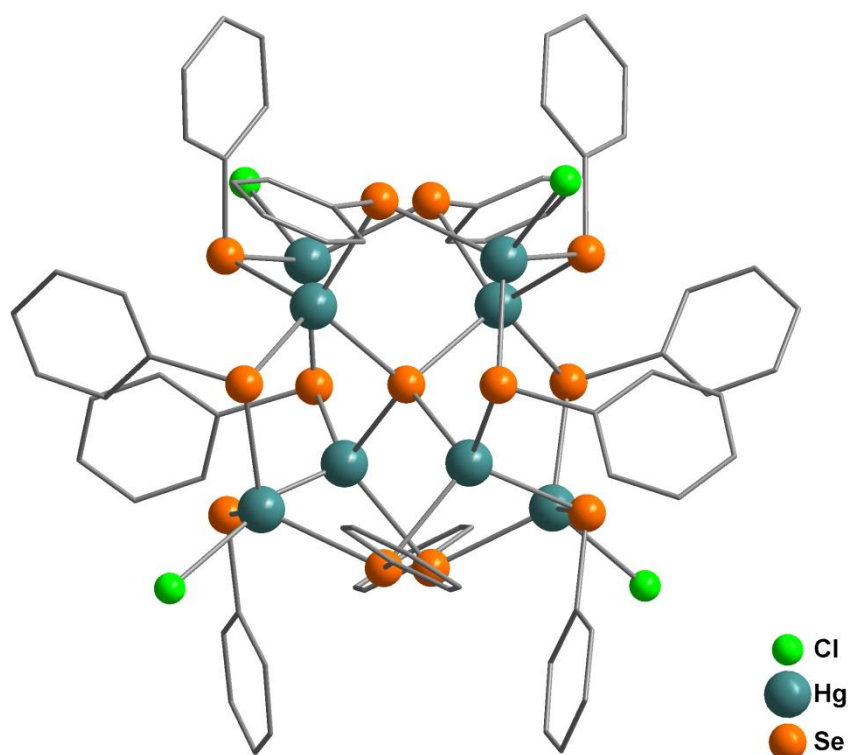


Figura 12. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]^{2-}$.⁴⁰ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser observado na Figura 11, o *cluster* é constituído por uma unidade tetraédrica distorcida ($\mu_4\text{-Se}$) Hg_4 rodeada por quatro unidades tetraédricas distorcidas $\text{HgX}(\text{SePh})_3$ conectadas aos átomos de mercúrio do tetraedro central por pontes $[\mu\text{-SePh}]$.

Uma estrutura semelhante, porém com dois ligantes DMF substituindo dois ligantes $[\text{X}]$ terminais, constituindo o *cluster* molecular $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$, foi descrita por Tirloni e colaboradores em 2013.⁴¹ A estrutura do *cluster*, obtido através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, HgI_2 e PPh_3 em DMF, encontra-se representada na Figura 13.

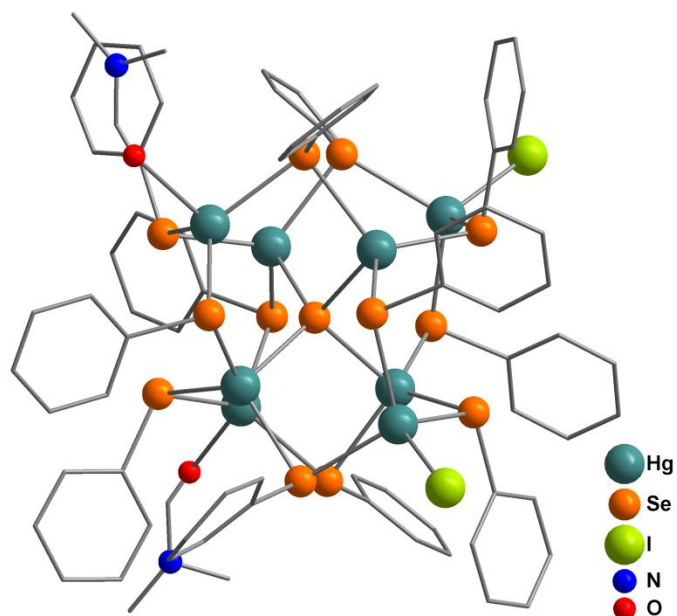


Figura 13. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_8\text{I}_2\text{Se}(\text{SePh})_{12}(\text{DMF})_2]$.⁴¹ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Na mesma publicação também foi descrita a estrutura do *cluster* $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$, representado na Figura 14.⁴¹ Este composto foi obtido pela reação entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, HgI_2 e 1,10-fenantrolina em DMF e consiste em um ciclo de oito membros onde quatro átomos de Hg são conectados por pontes $[\mu\text{-PhSe}]$. Completando a esfera de coordenação tetraédrica distorcida dos átomos de Hg existem dois ligantes 1,10-fenantrolina (phen), dois ligantes I^- e dois ligantes $[\text{PhSe}]^-$.

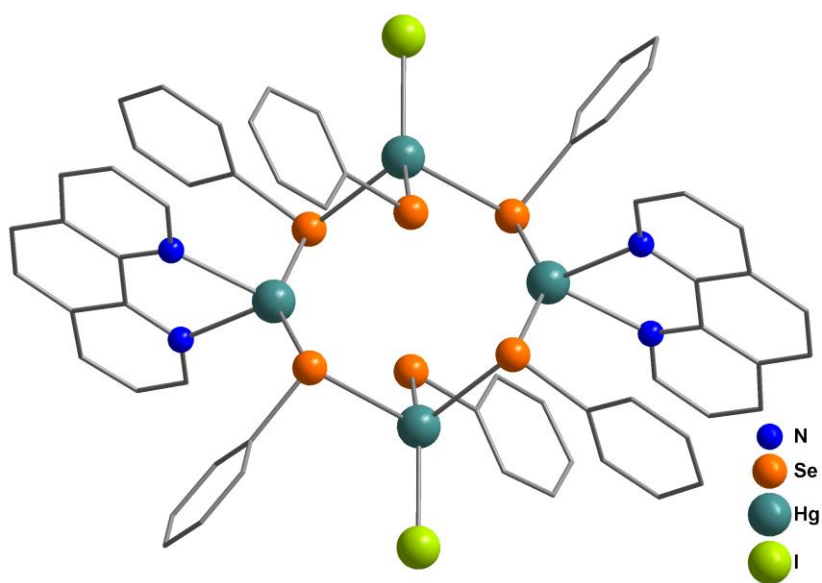


Figura 14. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_4\text{I}_2(\text{SePh})_6(\text{phen})_2]$.⁴¹ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

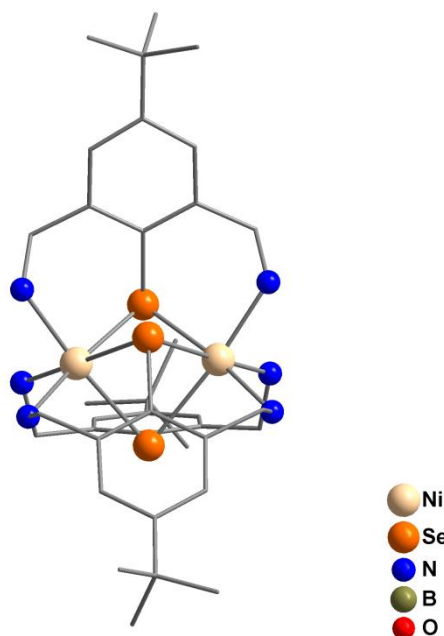


Figura 16. Representação da estrutura molecular do cátion $[\text{Ni}_2(\text{L})_3]^{2+}$.⁴³ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Inicialmente foi preparado o composto $[\text{Ni}_2(\text{L})_3][\text{Cl}]\cdot\text{EtOH}$, a partir da reação entre $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ e o sal hidrocloreto de 4-*tert*-butil-2,6-di(aminometil)selenofenol ($\text{L}\cdot\text{HCl}$) em EtOH com a adição de trietilamina. Em seguida o composto $[\text{Ni}_2(\text{L})_3][\text{Cl}]\cdot\text{EtOH}$ foi suspenso em metanol e oxidado pelo ar, para então reagir com NaBPh_4 levando à obtenção de cristais de $[\text{Ni}_2(\text{L})_3][\text{BPh}_4]_2\cdot\text{MeOH}$. Neste composto os átomos de Se dos ligantes realizam uma ponte entre os átomos de Ni que têm sua esfera de coordenação octaédrica distorcida completada pelos átomos de nitrogênio presentes nos ligantes.

Em 2003, Hsieh e colaboradores relataram a síntese de complexos de níquel a partir da adição oxidativa de 2-aminofenil dicalcogenetos ao complexo aniônico $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{SePh})_3]^-$.⁴⁴ Segundo os autores, pela reação entre o disseleneto de 2-aminofenila com $[\text{PNP}][\text{Ni}(\text{CO})(\text{SePh})_3]$ em THF, foi possível obter um intermediário que, ao ser oxidado pelo oxigênio do ar, gera o composto *trans*- $[\text{PNP}][\text{Ni}(-\text{SeC}_6\text{H}_4-2-\text{NH}-)_2]$ onde $[\text{PNP}]^+$ é o cátion $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$. No complexo aniônico, conforme pode ser observado na Figura 17, o átomo de níquel se encontra coordenado aos átomos de selênio e nitrogênio de dois ligantes selenolato de maneira *trans* em uma geometria quadrada plana. Ainda segundo os autores, o átomo de Ni possui um número de oxidação misto, variando entre Ni^{III} e Ni^{II} , com um elétron desemparelhado delocalizado entre o metal e os ligantes.⁴⁴

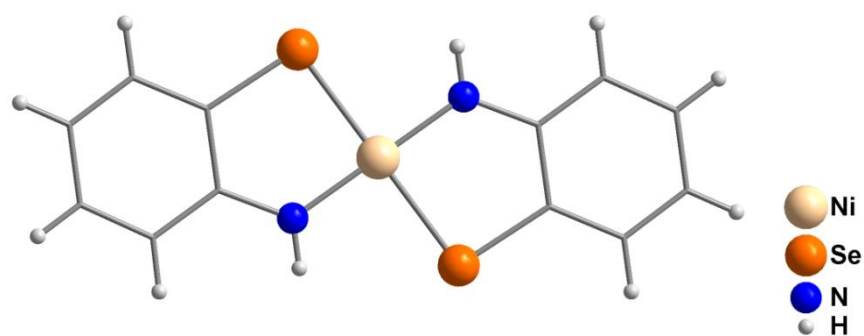


Figura 17. Representação da estrutura molecular do ânion $[\text{Ni}(-\text{SeC}_6\text{H}_4-2-\text{NH}-)_2]^-$.⁴⁴

Mais recentemente, em 2011, Chakraborty e colaboradores relataram a síntese de uma série de calcogenolatos de paládio, entre eles o composto apresentado na Figura 18, $[\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2-2)(\text{PPh}_3)]$. Este complexo mononuclear foi obtido pela adição oxidativa de iodeto de 2-(N,N-dimetilaminometil)benzenoselenuenila a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$.⁴⁵

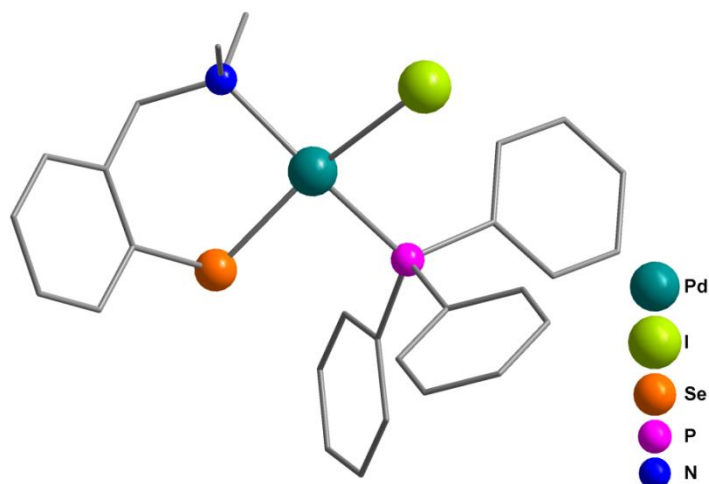


Figura 18. Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-CH}_2\text{NMe}_2)(\text{PPh}_3)]$.⁴⁵

Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O mesmo ligante arilselenolato está presente na estrutura do complexo dinuclear $[\text{Au}_2\{\text{SeC}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NMe}_2)-2\}_2(\mu\text{-dppe})]$ [*dppe* = *bis*(1,2-difenilfosfino)etano], descrito por Crespo e colaboradores em 2009.⁴⁶

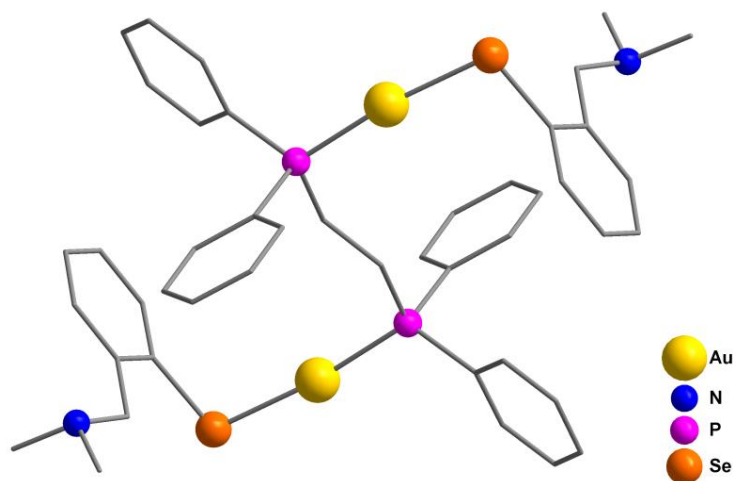


Figura 19. Representação da estrutura molecular do composto $[Au_2\{SeC_6H_4(CH_2NMe_2)-2\}_2(\mu-dppe)]$.⁴⁶ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser observado na Figura 19, o ligante arilselenolato neste caso se coordena ao átomo de ouro apenas pelo átomo de selênio. Para a síntese deste composto, os autores utilizaram o respectivo selenolato de lítio e reagiram com $[Au_2Cl_2(dppe)]$ em THF.⁴⁶

Outro complexo com o ligante 2-(N,N-dimetilaminometil)benzenoselenolato foi descrito por Pop e colaboradores em 2013.⁴⁷ Através da reação de $PdCl_2$ com o ligante $[2-(Me_2NCH_2)C_6H_4][(3,5-dmpz)CH_2CH_2]Se$, foi gerado o complexo dimérico resultante da decomposição do ligante – $[Pd(Cl)SeC_6H_4(CH_2NMe_2)-2]_2$. Neste complexo quiral, conforme pode ser observado na Figura 20, os átomos de paládio estão unidos por pontes $[\mu-SeAr]$.

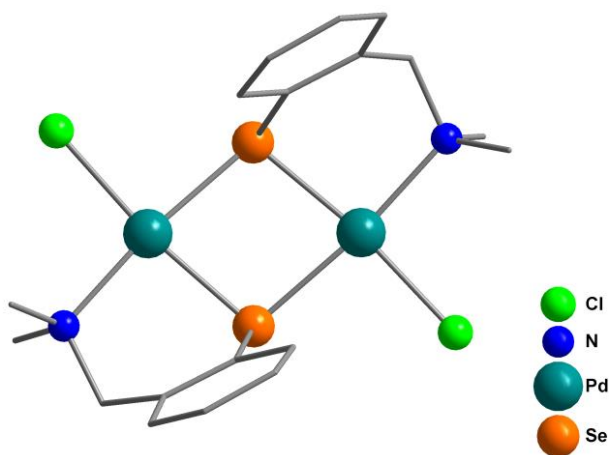


Figura 20. Representação da estrutura molecular do composto $[Pd(Cl)SeC_6H_4(CH_2NMe_2)-2]_2$.⁴⁷ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Por fim, na Figura 21 está representada a estrutura do complexo $Zn[SeC_6H_4(CH=NC_6H_3^iPr_{2-2',6'})-2]_2$, reportada por Pöllnitz e colaboradores em 2012.⁴⁸ Este complexo foi obtido pela reação entre o selenolato de potássio e $ZnCl_2$ e duas moléculas do ligante se coordenam ao metal de maneira bidentada através dos átomos de selênio e nitrogênio.

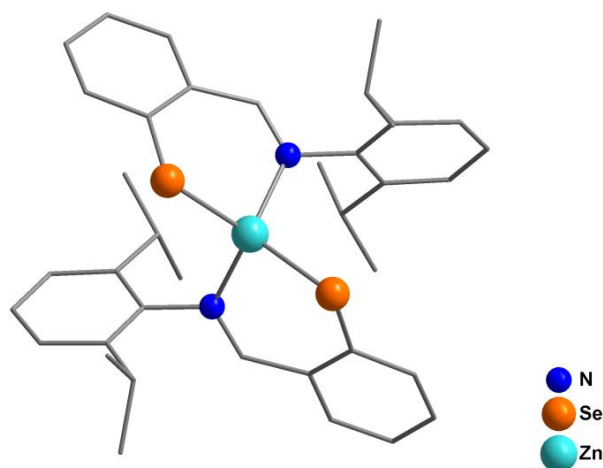


Figura 21. Representação da estrutura molecular do composto $Zn[SeC_6H_4(CH=NC_6H_3^iPr_{2-2',6'})-2]_2$.⁴⁸ Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme se pode observar até agora, a maioria dos compostos sintetizados derivados de selenolatos metálicos funcionalizados com nitrogênio, consistem em anéis aromáticos com o átomo de selênio em uma posição orto em relação ao substituinte que contém nitrogênio. Esta característica leva principalmente à obtenção de complexos quelatos estáveis, em que o selênio e o nitrogênio estão coordenados ao mesmo metal.

Até o presente momento, não havia sido relatada na literatura nenhuma estrutura contendo os selenolatos de 4-aminobenzeno e 4-N,N-dimetilaminobenzeno ligados a centros metálicos. O único composto relatado na literatura consiste em um complexo relatado por Eikens e colaboradores, $[(AuPPh_3)_2(SeC_6H_4NH_2-4)]SbF_6$, mas que não foi obtido na forma de monocristal e, portanto, não possui sua estrutura cristalina descrita.⁴⁹

Acreditamos que arilselenolatos com grupos amino em posição *para*, possam levar a estruturas estendidas (MOFs – Metal Organic Frameworks) que contenham um metal de caráter mais macio (de acordo com a teoria de Pearson¹⁴) coordenado ao átomo de selênio, e um metal de caráter mais duro coordenado ao átomo de nitrogênio.

3. SESSÃO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Métodos

3.1.1. Solventes e Reagentes

Os solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.⁵⁰ Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados. Avaliação de pureza dos materiais de partida sintetizados foi realizada através da determinação do ponto de fusão e Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho.

3.1.2. Métodos de Caracterização dos Produtos

Os compostos **1(a-b)**, **2b** e **3-6** foram caracterizados principalmente por difração de raios X em monocristal. O composto **2a** foi caracterizado através de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, juntamente com os compostos **1a**, **1b** e **2b**. Todos os compostos foram caracterizados também por Análise elementar, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho, e de forma complementar, foi determinado o ponto de fusão destes compostos.

3.1.2.1. Análise elementar

As análises elementares dos compostos **1 a 6** foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer CHN 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (Central Analítica – IQ/USP), a partir de amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos respectivos compostos.

3.1.2.2. Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos **1(a-b)**, **2b**, **3b** e **4-6** foram realizadas no difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD, usando radiação de Mo K α (0,71073 Å) com monocromador de grafite, instalado no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O composto **3a** foi medido em aparelho idêntico situado no departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa SHELXS-2013.⁵¹ Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas SHELXL-2013⁵² através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides ou, quando possível, por localização das densidades eletrônicas correspondentes a átomos de hidrogênio. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através do programa DIAMOND.⁵³

3.1.2.3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) dos compostos **1(a-b)** e **2(a-b)** foi feita em um equipamento Jeol ECX/400, pertencente a Freie Universität Berlin – Alemanha. Foram medidos os espectros de hidrogênio (¹H), carbono (¹³C{¹H} desacoplado) e selênio (⁷⁷Se). Os solventes deuterados (Aldrich) foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os deslocamentos químicos (δ) estão expressos em partes por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano utilizado como padrão interno: 0,0 ppm nos casos de espectros de hidrogênio; e 77,0 ppm (pico central do CDCl₃) no caso de espectros de carbono.

3.1.2.4. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **1 a 6** foram obtidos em um equipamento Bruker Tensor 27, pertencente à Universidade Federal

de Santa Maria, na janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (2 - 5 mg do composto para cada 50 mg de brometo de potássio). Simbologia adotada na interpretação dos espectros: *w*, *m* e *s* = intensidade fraca, média e forte (*weak*, *medium*, *strong*), respectivamente; $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ = estiramento assimétrico NH_2 ; $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ = estiramento simétrico NH_2 ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ = estiramento $\text{C}=\text{C}$ (aromático); $\delta_{\text{ip}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ = deformação no plano (*in plane*) $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (aromático); $\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ = deformação fora do plano (*out of plane*) $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (aromático). A atribuição das bandas deu-se de acordo com Colthup e colaboradores.⁵⁴

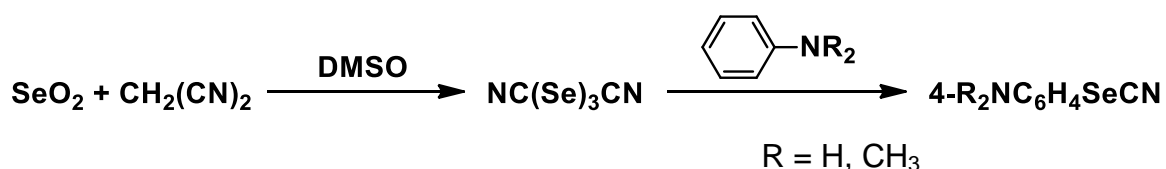
3.1.2.5. Medida dos Pontos de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos **1** a **6** foram determinados, em duplicata, em aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 que trabalha na faixa de 0 a 360°C, pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos – UFSM.

3.2. Procedimentos Experimentais

3.2.1. Síntese dos Materiais de Partida

3.2.1.1. Sínteses de Selenocianato de 4-anilina – 4- $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$ e Selenocianato de N,N-dimetil-4-anilina – 4- $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$ ⁵⁵

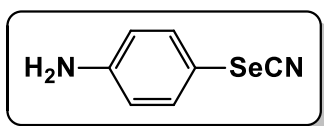


Selenocianato de 4-anilina: Em um balão de 100 mL, duas bocas, sob atmosfera de argônio, com condensador de refluxo e saída de gás para uma solução aquosa de NaOH, adicionou-se 0,594 g (9 mmol) de malononitrila solubilizando-se

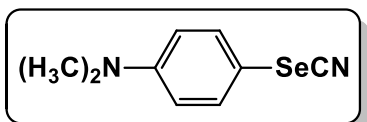
em 6 mL de DMSO. Em seguida adicionou-se 2 g (18 mmol) de SeO_2 e após cerca de 5 minutos observou-se a ocorrência de uma reação bastante exotérmica, com liberação de gás, e a passagem da solução de vermelha a preto-avermelhada.

Após aproximadamente 25 minutos, a reação atingiu a temperatura ambiente, e então se adicionou cerca de 1,3 mL (13,5 mmol) de anilina. A solução tornou-se preto-esverdeada. Após mais 30 minutos adicionou-se água, precipitando um sólido cristalino cinza levemente esverdeado. Filtrou-se o produto em funil de vidro sinterizado, lavou-se com água, recristalizou-se em metanol/água 50% e secou-se sob vácuo.

Selenocianato de N,N-dimetil-4-anilina: Procedimento análogo ao anterior, porém utilizando-se 10 mL de DMSO ao invés de 6 mL e 1,75 mL de N,N-dimetilanilina ao invés de anilina. Ao final recristalizou-se em isopropanol/água 50%.

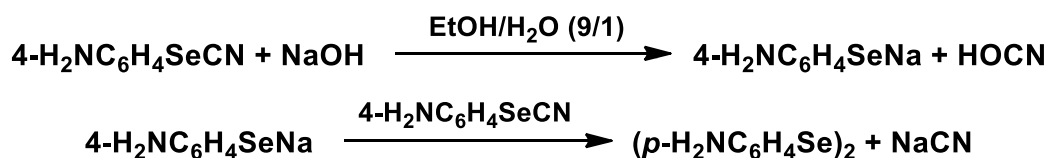


$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{Se}$: $197,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração cinza, sensível à umidade. Rendimento: 80% (1,89 g; 9,6 mmol), baseado no SeO_2 . Ponto de fusão: $86 \text{ }^\circ\text{C}$.



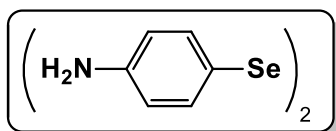
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Se}$: $225,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; sólido cristalino de coloração cinza-esverdeada, sensível à umidade. Rendimento: 79% (2,134 g; 9,48 mmols), baseado no SeO_2 . Ponto de fusão: $101 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.1.2. Síntese de bis(Seleneto de 4-aminobenzeno) – $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (**1a**)



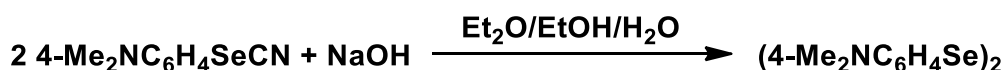
Em balão de 100 mL, duas bocas, sob atmosfera de argônio, dissolveu-se 1,97 g (10 mmol) de $4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SeCN}$ em 36 mL de etanol, obtendo-se uma solução cinza-esverdeada. Então se solubilizou 0,40 g (10 mmol) de NaOH em 4 mL de água destilada e adicionou-se à primeira solução. Imediatamente a solução tornou-se laranja passando a âmbar. Manteve-se o sistema sob agitação durante 2 horas quando filtrou-se a reação para remover pequena quantidade de selênio que

precipitou. Removeu-se o etanol por roto-evaporação e adicionou-se água ao resíduo, formando-se um sólido amarelo que foi lavado com pequena quantidade de hexano e seco sob vácuo. Cristais adequados para difração de raios X foram obtidos após um dia em uma mistura de éter e hexano.

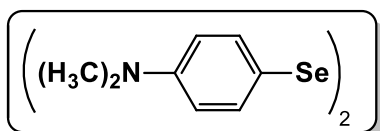


C₁₂H₁₂N₂Se₂: 342,16 g·mol⁻¹; sólido amarelo, estável ao ar. Rendimento: 90% (1,54 g; 4,5 mmol), baseado no 4-H₂NC₆H₄SeCN. Ponto de fusão: 78 – 80 °C. **RMN ¹H (CDCl₃)**: δ = 7,28 ppm (d, 4H, Ph); 6,47 ppm (d, 4H, Ph); 3,69 ppm (s, 4H, NH₂). **RMN ¹³C (CDCl₃)**: δ = 147,20; 136,22; 119,35; 115,62 ppm. **RMN ⁷⁷Se (CDCl₃)**: δ = 520,7 ppm. **Análise Elementar**: experimental: C = 42,14%, H = 3,49%, N = 8,17%; calculado: C = 42,13%, H = 3,54%, N = 8,19%. **Infravermelho (cm⁻¹)**: 3417 *m* [ν_{as}(NH₂)]; 3332 *m* [ν_s(NH₂)]; 3015 *w* [ν(C–H)]; 1621 *m* [δ(NH₂)]; 1586 *s*, 1486 *s*, 1420 *m* [ν(C=C)]; 1270 *s* [ν(C–N)]; 1176 *m*, 1120 *w*, 1066 *m* [δ_{ip}(C=C–H)]; 816 *s* [δ_{op}(C=C–H)]; 507 *s* [δ_{op}(C=C–C)].

3.2.1.3. Síntese de *bis*(Seleneto de N,N-dimetil-4-aminobenzene) – (4-Me₂NC₆H₄Se)₂ (**1b**)



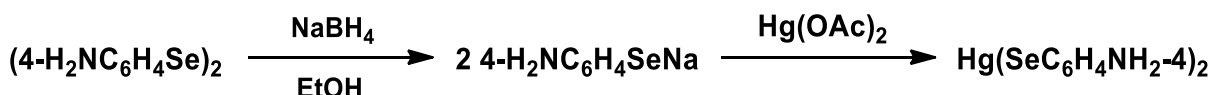
Em balão de 250 mL, solubilizou-se parcialmente 2,27 g (10 mmol) de 4-(CH₃)₂NC₆H₄SeCN em 20 mL de éter dietílico P.A. e 40 mL de etanol P.A. Em seguida, adicionou-se 0,40 g (10 mmol) de NaOH dissolvidos em 4 mL de água destilada. Imediatamente formou-se uma solução laranja e aos poucos formou-se um precipitado amarelo. Deixou-se a reação sob agitação magnética sob atmosfera de argônio durante 2 horas, e após este tempo, removeu-se os solventes por roto-evaporação. O resíduo foi tratado com água e o sólido foi recristalizado em uma mistura de diclorometano e metanol, e seco sob vácuo.



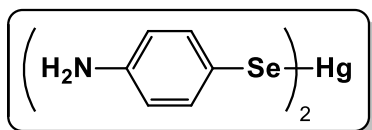
C₁₆H₂₀N₂Se₂: 398,26 g·mol⁻¹; sólido amarelo cristalino, estável ao ar. Rendimento: 88% (1,75 g; 4,4 mmol),

baseado no 4-(CH₃)₂NC₆H₄SeCN. Ponto de fusão: 114 – 116 °C. **RMN ¹H (CDCl₃):** δ = 7,37 ppm (d, 4H, Ph); 6,53 ppm (d, 4H, Ph); 2,89 ppm (s, 12H, CH₃). **RMN ¹³C (CDCl₃):** δ = 150,78; 136,33; 117,31; 112,80; 40,43 ppm. **RMN ⁷⁷Se (CDCl₃):** δ = 526,04 ppm. **Análise Elementar:** experimental: C = 47,94%, H = 4,91%, N = 7,08%; calculado: C = 48,25%, H = 5,06%, N = 7,03%. **Infravermelho (cm⁻¹):** 2878 w [ν_{as}(CH₃)]; 2800 w [ν_s(CH₃)]; 1583 s, 1500 s [ν(C=C)]; 1438 m [δ_s(CH₃)]; 1355 s [ν(C-N)]; 1188 m, 1169 m, 1073 m [δ_{ip}(C=C-H)]; 803 m [δ_{op}(C=C-H)]; 507 w [δ_{op}(C=C-C)].

3.2.1.4. Síntese de bis(4-aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) – Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ (**2a**)



Em balão de duas bocas, com capacidade para 100 mL, sob atmosfera de argônio, dissolveu-se 1,71 g (5 mmol) de (4-H₂NC₆H₄Se)₂ em 30 mL de metanol. Em seguida adicionou-se, sob banho de gelo, 0,40 g (10,5 mmol) de NaBH₄. Observou-se a ocorrência de reação violenta com desprendimento de gás. Após 5 minutos retirou-se o banho de gelo e deixou-se reagindo por mais 10 minutos. Enquanto isso, em um segundo balão de duas bocas, com capacidade para 50 mL, solubilizou-se 1,593 g (5 mmol) de acetato de mercúrio(II) em 25 mL de metanol. Então se adicionou, vagorosamente, esta solução de Hg(O₂CCH₃)₂ ao primeiro balão, utilizando-se uma seringa. Formou-se um sólido de cor marrom clara. Após 2 horas de agitação magnética, filtrou-se a reação em funil de vidro sinterizado lavando-se o sólido com pequena quantidade de etanol e secando-o sob vácuo.



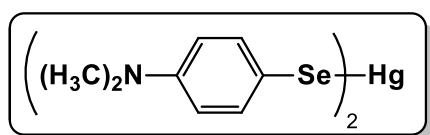
C₁₂H₁₂HgN₂Se₂: 542,75 g·mol⁻¹, sólido marrom claro, estável ao ar. Rendimento: 89% (2,415 g; 4,45 mmol) baseado no disseleneto. Ponto de fusão: decompõe entre 160 – 185 °C. **RMN ¹H (d⁶-DMSO):** δ = 7,10 ppm (d, 4H, Ph); 6,40 ppm (d, 4H, Ph); 5,03 ppm (s, 4H, NH₂). **RMN ¹³C (d⁶-DMSO):** δ = 147,29; 135,72; 114,80; 109,94 ppm. **RMN ⁷⁷Se (d⁶-DMSO):** δ = 189,86 ppm. **Análise Elementar:** experimental: C = 26,06%, H = 2,35%, N = 5,13%; calculado: C = 26,56%, H =

2,23%, N = 5,16%. **Infravermelho (cm⁻¹):** 3417 w [v_{as}(NH₂)]; 3313 m [v_s(NH₂)]; 3013 w [v(C–H)]; 1619 m [δ(NH₂)]; 1588 s, 1486 s, 1417 w [v(C=C)]; 1273 s [v(C–N)]; 1175 m, 1098 w [δ_{ip}(C=C–H)]; 812 s [δ_{op}(C=C–H)]; 498 m [δ_{op}(C=C–C)].

3.2.1.5. Síntese de bis(4-*N,N*-dimetil-aminobenzenoselenolato) de Mercúrio(II) – Hg(SeC₆H₄NMe₂-4)₂ (**2b**)



Em um balão de duas bocas, com capacidade para 100 mL, sob atmosfera de argônio, solubilizou-se 1,99 g (5 mmol) de disseleneto de *N,N*-dimetil-4-aminobenzeno, em 20 mL de tolueno. Em seguida adicionou-se 1,203 g (6 mmol) de Hg⁰ e deixou-se sob agitação magnética durante 15 horas. Formou-se um precipitado laranja que foi filtrado em funil de vidro sinterizado e lavado com tolueno. Em seguida solubilizou-se o produto em THF a quente, para separá-lo do mercúrio excedente, removeu-se o solvente por roto-evaporação e secou-se sob vácuo, obtendo-se o composto puro. Cristais adequados para difração de raios X foram obtidos após um dia em uma mistura de DMF e isopropanol.



C₁₆H₂₀HgN₂Se₂: 598,85 g·mol⁻¹, sólido cristalino laranja escuro, estável ao ar. Rendimento: 88% (2,635 g; 4,4 mmol) baseado no disseleneto utilizado. Ponto de fusão: decompõe entre 142 – 192 °C. **RMN ¹H (d⁶-DMSO):** δ = 7,10 (m, 4H, Ph); 6,65 (m, 4H, Ph); 2,84 (s, 12H, CH₃). **RMN ⁷⁷Se (d⁶-DMSO):** δ = 187,06 ppm. **Análise Elementar:** experimental: C = 31,36%, H = 3,37%, N = 4,70%; calculado: C = 32,09%, H = 3,37%, N = 4,68%. **Infravermelho (cm⁻¹):** 3067 w [v(C–H)]; 2881 w [v_{as}(CH₃)]; 2798 w [v_s(CH₃)]; 1590 s, 1500 s [v(C=C)]; 1442 m [δ_s(CH₃)]; 1356 s [v(C–N)]; 1196 m, 1168 m, 1062 w [δ_{ip}(C=C–H)]; 806 m [δ_{op}(C=C–H)]; 513 w [δ_{op}(C=C–C)].

3.2.2 Síntese dos compostos 3 a 6

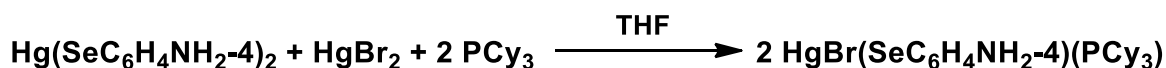
3.2.2.1. Síntese do composto HgI(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃) (3a)



Em um balão de 2 bocas, com capacidade para 50 mL, sob atmosfera de Ar, adicionou-se 0,054 g (0,1 mmol) de Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ e 0,045 g (0,1 mmol) de HgI₂ solubilizando-os em 6 mL de DMF. Após 15 minutos sob agitação, adicionou-se 0,056 g (0,2 mmol) de tricicloexilfosfina, a qual se deve pesar em ambiente seco, sob atmosfera de argônio (*glove box*). Deixou-se mais 30 minutos sob agitação e então se filtrou a reação sob celite. Após um dia formaram-se cristais levemente amarelados adequados para difração de raios X.

HgI(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃) – C₂₄H₃₉HgINPSe: 778,98 g·mol⁻¹, sólido cristalino levemente amarelado, estável ao ar. Rendimento: 77,4% (0,120 g; 0,077 mmol) baseado no Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ utilizado. Ponto de fusão: 215 – 220 °C. **Análise Elementar:** experimental: C = 37,12%, H = 5,08%, N = 1,76%; calculado: C = 37,00%, H = 5,05%, N = 1,80%. **Infravermelho (cm⁻¹):** 3375 *m* [ν_{as}(NH₂)]; 3306 *m* [ν_s(NH₂)]; 3019 *w* [ν(C–H)]; 2929 *s* [ν_{as}(CH₂)]; 2846 *s* [ν_s(CH₂)]; 1624 *m* [δ(NH₂)]; 1589 *s*, 1484 *s* [ν(C=C)]; 1442 *s* [δ(P–CH₂)]; 1276 *s* [ν(C–N)]; 1172 *m*, 1116 *w*, 1042 *w* [δ_{ip}(C=C–H)]; 830 *m* [δ_{op}(C=C–H)]; 508 *m* [δ_{op}(C=C–C)].

3.2.2.2. Síntese do composto HgBr(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃) (3b)



Em um balão de 2 bocas, com capacidade para 50 mL, sob atmosfera de Ar, munido de condensador de refluxo, adicionou-se 0,054 g (0,1 mmol) de Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ e 0,036 g (0,1 mmol) de HgBr₂ solubilizando-os em 8 mL de THF. Após 25 minutos sob agitação, adicionou-se 0,056 g (0,2 mmol) de tricicloexilfosfina, a qual se deve pesar em ambiente seco, sob atmosfera de argônio (*glove box*).

Aqueceu-se o sistema à temperatura de refluxo e deixou-se 2 horas sob agitação. Ao final, desligou-se o aquecimento e filtrou-se a reação sob celite ao atingir a temperatura ambiente. Após 2 dias formaram-se cristais levemente amarelados adequados para difração de raios X.

HgBr(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃) – C₂₄H₃₉BrHgNPSe: 731,99 g·mol⁻¹, sólido cristalino levemente amarelado, estável ao ar. Rendimento: 15% (0,022 g; 0,03 mmol) baseado no Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ utilizado. Ponto de fusão: 223 °C. **Análise Elementar:** experimental: C = 39,61%, H = 5,38%, N = 1,98%; calculado: C = 39,38%, H = 5,37%, N = 1,91%. **Infravermelho (cm⁻¹):** 3372 *m* [ν_{as}(NH₂)]; 3305 *m* [ν_s(NH₂)]; 2930 *s* [ν_{as}(CH₂)]; 2849 *s* [ν_s(CH₂)]; 1626 *m* [δ(NH₂)]; 1589 *s*, 1485 *s* [ν(C=C)]; 1443 *s* [δ(P-CH₂)]; 1276 *m* [ν(C-N)]; 1172 *m*, 1115 *m* [δ_{ip}(C=C-H)]; 830 *m* [δ_{op}(C=C-H)]; 510 *m* [δ_{op}(C=C-C)].

3.2.2.3. Síntese do Composto [HgCl(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃)₂·2THF (4)



O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **3b**, porém com a adição de 0,027 g (0,1 mmol) de HgCl₂ ao invés de HgBr₂. Após 5 dias obteve-se cristais amarelos adequados para difração de raios X.

[HgCl(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃)₂·2THF – C₅₆H₉₄Cl₂Hg₂N₂O₂P₂Se₂: 1519,27 g·mol⁻¹, sólido cristalino amarelo, estável ao ar. Rendimento: 45% (0,068 g; 0,045 mmol) baseado no Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ utilizado. Ponto de fusão: 128 – 130 °C. **Análise Elementar:** experimental: C = 44,32%, H = 6,21%, N = 1,89%; calculado: C = 44,27%, H = 6,24%, N = 1,84%. **Infravermelho (cm⁻¹):** 3386 *s* [ν_{as}(NH₂)]; 3320 *s* [ν_s(NH₂)]; 2933 *s* [ν_{as}(CH₂)]; 2849 *s* [ν_s(CH₂)]; 1631 *m* [δ(NH₂)]; 1590 *m*, 1489 *m* [ν(C=C)]; 1445 *m* [δ(P-CH₂)]; 1284 *m* [ν(C-N)]; 1173 *m*, 1110 *w*, 1063 *w* [δ_{ip}(C=C-H)]; 823 *w* [δ_{op}(C=C-H)]; 509 *w* [δ_{op}(C=C-C)].

3.2.2.4. Síntese do Composto $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ (5)



Em um balão de 2 bocas, com capacidade para 50 mL, sob atmosfera de Ar, solubilizou-se 0,060 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2$ em 12 mL de DMF. Então se adicionou 0,036 g (0,1 mmol) de HgBr_2 , deixou-se 15 minutos sob agitação e então filtrou-se a reação sob celite. Após 3 dias formam-se cristais de cor laranja, adequados para difração de raios X.

$\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2]\cdot\text{DMF}\}_n - \text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Hg}_2\text{N}_2\text{Se}_2$: 1031,35 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido cristalino laranja, estável ao ar. Rendimento: 50% (0,041 g; 0,04 mmol) baseado no $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2$ utilizado. Ponto de fusão: 111-112 °C. **Análise Elementar:** experimental: C = 20,12%, H = 2,14%, N = 2,93%; calculado: C = 20,03%, H = 2,10%, N = 2,92%. **Infravermelho (cm^{-1}):** 2920 w [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$]; 2808 w [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$]; 1673 s [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1593 s, 1501 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1444 w [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$]; 1357 m [$\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1201 m, 1170 w, 1062 w [$\delta_{\text{ip}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$]; 803 s [$\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$]; 511 w [$\delta_{\text{op}}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$].

3.2.2.5. Síntese do Composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_5]_n$ (6)



O Procedimento é semelhante ao descrito para o composto 5, porém com a adição de 0,016 g (0,06 mmol) de HgCl_2 ao invés de HgBr_2 e 7 mL de DMF ao invés de 12 mL. Após uma semana obteve-se cristais de cor laranja, adequados para difração de raios X.

$[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_5]_n - \text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{Cl}_3\text{Hg}_4\text{N}_5\text{Se}_5$: 1904,36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, sólido cristalino laranja, estável ao ar. Rendimento: 20% (0,123 g; 0,065 mmol) baseado no $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2$ utilizado. Ponto de fusão: 145 – 152 °C. **Análise Elementar:** experimental: C = 25,03%, H = 2,74%, N = 3,71%; calculado: C = 25,23%, H = 2,65%, N = 3,68%. **Infravermelho (cm^{-1}):** 2852 w [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$]; 2800 w [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$]; 1594

s, 1501 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$]; 1442 m [$\delta_s(\text{CH}_3)$]; 1358 s [$\nu(\text{C}-\text{N})$]; 1197 m, 1170 m, 1063 w [$\delta_{ip}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$]; 798 m [$\delta_{op}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$]; 506 w [$\delta_{op}(\text{C}=\text{C}-\text{C})$].

A seguir, nas Tabelas 1 a 3 estão descritos os dados cristalográficos e do refinamento estrutural para os compostos **1(a-b)**, **2b** e **3-6**. Vale ressaltar que o valor de Z presente nas tabelas de dados cristalográficos se refere ao número de moléculas do composto presente na cela elementar (também conhecido como Z'), podendo ser diferente do número de unidades assimétricas por cela elementar característico do grupo espacial.

Tabela 1. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **1(a-b)** e **2b**.

	1a	1b	2b
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ Se ₂	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ Se ₂	C ₁₆ H ₂₀ HgN ₂ Se ₂
Massa molar	342,16	398,26	598,85
Temperatura (K)	100(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrômbico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>P2₁/n</i>	<i>lbam</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	12,1947(4)	14,1913(6)	11,3522(6)
<i>b</i> (Å)	6,0025(2)	13,5960(5)	20,0561(9)
<i>c</i> (Å)	16,9239(6)	17,2290(7)	7,4875(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	94,686(2)	90,553(2)	90
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	1234,67(7)	3324,1(2)	1704,76(14)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 1,841	8; 1,592	4; 2,333
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	5,963	4,442	13,294
<i>F</i> (000)	664	1584	1112
Tamanho do cristal (mm)	0,655 x 0,13 x 0,08	0,22 x 0,09 x 0,063	0,098 x 0,098 x 0,042
Região de varredura angular θ (°)	1,9484 a 26,366	1,850 a 28,369	2,031 a 28,292
Região de varredura dos índices	-15 $\leq h \leq$ 12 -7 $\leq k \leq$ 7 -20 $\leq l \leq$ 20	-18 $\leq h \leq$ 18 -18 $\leq k \leq$ 18 -22 $\leq l \leq$ 22	-14 $\leq h \leq$ 15 -26 $\leq k \leq$ 26 -9 $\leq l \leq$ 9
Nº de reflexos coletados	13539	61075	9210
Nº de reflexos independentes	2444	8282	1144
Integralidade da medida	97,0 %	100,0 %	100,0 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,5901 e 1,0000	0,6165 e 0,7457	0,6758 e 1,0000
Dados / restrições / parâmetros	2444 / 0 / 193	8282 / 0 / 369	1144 / 0 / 82
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,053	1,018	1,013
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0202 <i>wR</i> ₂ = 0,0507	<i>R</i> ₁ = 0,0537 <i>wR</i> ₂ = 0,1043	<i>R</i> ₁ = 0,0289 <i>wR</i> ₂ = 0,0665
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0239 <i>wR</i> ₂ = 0,0528	<i>R</i> ₁ = 0,1737 <i>wR</i> ₂ = 0,1352	<i>R</i> ₁ = 0,0469 <i>wR</i> ₂ = 0,0735
Dens. eletrônica residual (e.Å ⁻³)	0,598 e -0,212	0,607 e -0,530	1,050 e -0,991

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

Tabela 2. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **3(a-b)** e **4**.

	3a	3b	4
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₃₉ HgINPSe	C ₂₄ H ₃₉ HgBrNPSe	C ₅₆ H ₉₄ Cl ₂ Hg ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Se ₂
Massa molar	778,98	731,99	1519,27
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Ortorrômbico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 1
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	9,4686(2)	9,4076(4)	10,5684(5)
<i>b</i> (Å)	11,6956(2)	11,6091(5)	11,7335(5)
<i>c</i> (Å)	23,6008(4)	23,8714(8)	13,5877(6)
α (°)	90	90	96,340(2)
β (°)	90	90	91,317(2)
γ (°)	90	90	113,630(2)
Volume (Å ³)	2613,58(8)	2607,09(18)	1530,03(12)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 1,980	4; 1,865	1; 1,649
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	8,535	8,905	6,379
<i>F</i> (000)	1488	1414	752
Tamanho do cristal (mm)	0,08 x 0,08 x 0,08	0,24 x 0,18 x 0,12	0,282 x 0,184 x 0,043
Região de varredura angular θ (°)	1,94 a 25,50	1,706 a 30,537	1,512 a 28,334
Região de varredura dos índices	-11 $\leq h \leq$ 11 -12 $\leq k \leq$ 14 -28 $\leq l \leq$ 28	-13 $\leq h \leq$ 9 -10 $\leq k \leq$ 16 -34 $\leq l \leq$ 23	-13 $\leq h \leq$ 14 -15 $\leq k \leq$ 15 -18 $\leq l \leq$ 18
Número de reflexos coletados	18171	23217	28247
Número de reflexos independentes	4725	7448	7335
Integralidade da medida	99,8 %	98,5 %	97,3 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,4697 e 0,7471	0,6001 e 0,7461	0,4311 e 0,2955
Dados / restrições / parâmetros	4725 / 2 / 268	7448 / 0 / 270	7335 / 12 / 309
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	0,993	0,966	1,024
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0135 <i>wR</i> ₂ = 0,0364	<i>R</i> ₁ = 0,0337 <i>wR</i> ₂ = 0,0497	<i>R</i> ₁ = 0,0316 <i>wR</i> ₂ = 0,0643
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0141 <i>wR</i> ₂ = 0,0368	<i>R</i> ₁ = 0,0591 <i>wR</i> ₂ = 0,0544	<i>R</i> ₁ = 0,0540 <i>wR</i> ₂ = 0,0788
Densidade eletrônica residual (e.Å ⁻³)	0,388 e -0,782	0,806 e -0,816	0,985 e -0,859

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

Tabela 3. Dados cristalográficos e refinamento estrutural para os compostos **5** e **6**.

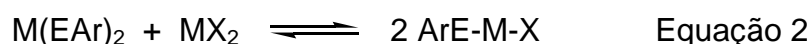
	5	6
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₂₆ Br ₂ Hg ₂ N ₃ OSe ₂	C ₄₀ H ₅₀ Cl ₃ Hg ₄ N ₅ Se ₅
Massa molar	1031,35	1904,36
Temperatura (K)	117(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	7,5849(7)	10,3013(4)
<i>b</i> (Å)	8,3263(7)	35,4338(15)
<i>c</i> (Å)	38,815(4)	13,6218(7)
α (°)	90	90
β (°)	93,928(5)	104,567(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	2445,6(4)	4812,3(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,801	4; 2,628
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	18,801	16,705
<i>F</i> (000)	1868	3464
Tamanho do cristal (mm)	0,21 x 0,11 x 0,02	0,66 x 0,12 x 0,035
Região de varredura angular θ (°)	1,052 a 30,614	1,149 a 28,452
Região de varredura dos índices	-10 $\leq h \leq$ 10 -11 $\leq k \leq$ 11 -55 $\leq l \leq$ 51	-13 $\leq h \leq$ 13 -47 $\leq k \leq$ 47 -18 $\leq l \leq$ 18
Nº de reflexos coletados	27492	120607
Nº de reflexos independentes	7141	12056
Integralidade da medida	98,6 %	100,0 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,0913 e 0,5000	0,5818 e 1,0000
Dados / restrições / parâmetros	7141 / 542 / 459	12056 / 0 / 514
Goodness-of-fit em F^2	1,069	1,174
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0490$ $wR_2 = 0,1266$	$R_1 = 0,0366$ $wR_2 = 0,0806$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0767$ $wR_2 = 0,1439$	$R_1 = 0,0628$ $wR_2 = 0,0918$
Dens. eletrônica residual (e.Å ⁻³)	2,788 e -4,011	0,882 e -1,644

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

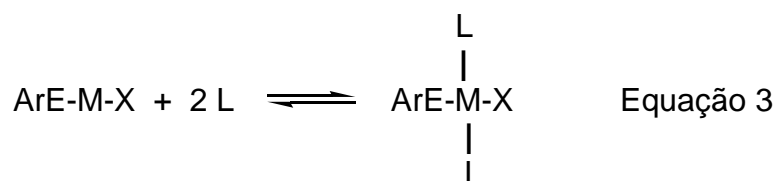
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Metodologia

Como já mencionado na revisão bibliográfica, dentre as metodologias de síntese empregadas na obtenção de compostos derivados de calcogenolatos metálicos, destaca-se a utilização de reações de redistribuição empregadas por Lang e colaboradores.¹⁷⁻²⁴ Esta metodologia baseia-se no uso de $M(EAr)_2$ e $ArE-M-X$ ($E = Se, Te; M = Hg, Cd; X = Cl, Br$ ou I) como blocos de montagem básicos para a obtenção de *clusters*, polímeros e complexos de calcogenolatos metálicos. O intermediário químico reativo $ArE-M-X$ é gerado *in situ* segundo a Equação 2:



Segundo os autores, a utilização de solventes coordenantes ou coligantes (L) é de fundamental importância para a estabilização destes intermediários, resultando em espécies do tipo $\{ArE(L)M(L)X\}$ conforme a Equação 3:



A reatividade destes intermediários com o bloco de montagem $M(EAr)_2$, relacionada à interferência de outras condições (como: temperatura, natureza do solvente, estequiometria e tempo de reação), determinam a forma e modo de associação destes grupamentos no estado sólido, levando à formação de *clusters* e complexos com estruturas diferenciadas.¹⁷⁻²⁴

Neste trabalho, procuramos aplicar esta metodologia a calcogenolatos com grupamentos arílicos diferenciados: *bis*(4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – $Hg(SeC_6H_4NH_2-4)_2$ – e *bis*(4-*N,N*-dimetil-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – $Hg(SeC_6H_4NMe_2-4)_2$. Estes blocos de montagem possuem o grupo amino em sua

estrutura, abrindo assim a possibilidade de se obter compostos que possam ser transformados em sais de amônio, que conseqüentemente são mais solúveis em meio aquoso, e ainda, possuem um sítio de coordenação livre para se ligar a metais duros.

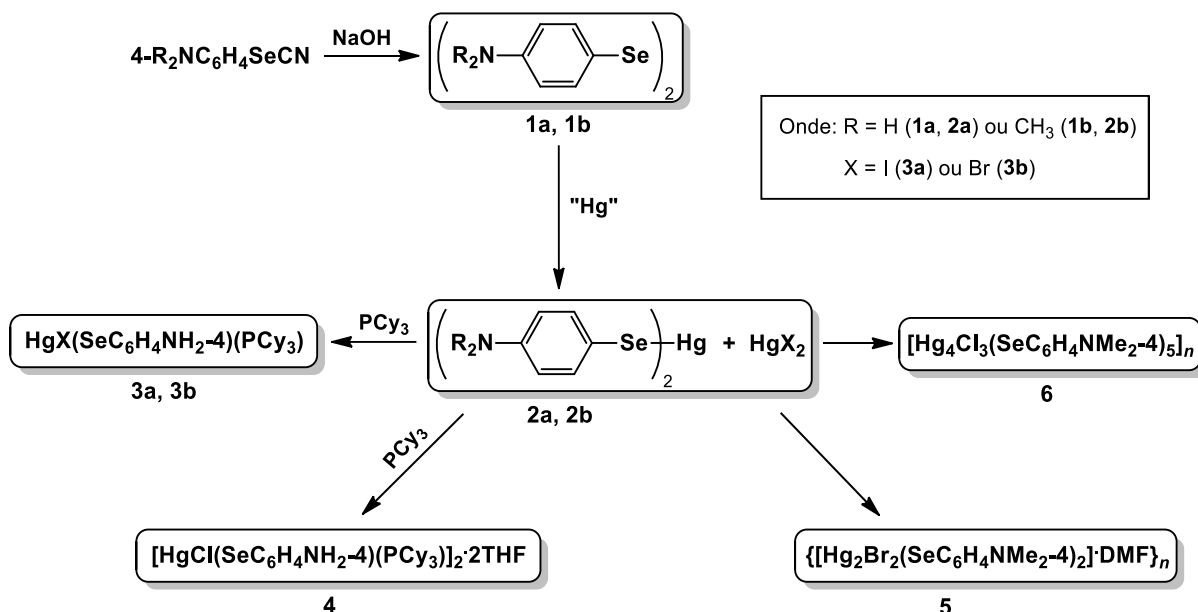
A primeira etapa do trabalho consistiu em desenvolver metodologias de fácil execução para a síntese dos materiais de partida. Pesquisando na literatura, o método mais acessível e barato encontrado para a síntese de *bis*(seleneto de 4-aminobenzeno) – $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ e *bis*(seleneto de N,N-dimetil-4-aminobenzeno) – $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ foi descrito por Plano e colaboradores,⁵⁶ o qual consiste na redução dos respectivos selenocianatos com NaBH_4 . Para evitar o uso de NaBH_4 nesta etapa da síntese, adaptou-se um procedimento descrito por Krief e colaboradores no qual disselenetos de diorganila são gerados a partir da hidrólise de selenocianatos utilizando NaOH .⁵⁷

Os disselenetos de diarila desejados foram sintetizados com sucesso e em bons rendimentos. Além disso, ao longo do processo foi possível obter monocristais adequados para difração de raios X destes compostos, possibilitando apresentar aqui as estruturas **1a** e **1b** até então inéditas na literatura.

Os selenolatos metálicos $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (**2a**) e $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$ (**2b**) foram obtidos pela redução do disseleneto de partida com NaBH_4 e posterior adição de acetato de mercúrio(II), e inserção oxidativa de mercúrio elementar, respectivamente. Obtiveram-se monocristais do composto **2b**, mas não do composto **2a**.

Na segunda parte do trabalho, utilizou-se os compostos **2a** e **2b** em reações de redistribuição com haletos de mercúrio(II) (HgX_2) em diversos solventes (THF, DMF e DMSO) e também adicionando-se diferentes coligantes (triorganil fosfinas, piridina, 2,2'- e 4,4'-bipiridina).

As condições reacionais que levaram à obtenção de cinco novos compostos, **3(a-b)** e **4-6**, estão resumidas no Esquema 2:



Esquema 2. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 1-6.

Dependendo das condições de reação, observou-se que a adição de coligantes parece deslocar o equilíbrio da reação mostrada na Equação 2 para a esquerda, levando a obtenção de uma série de compostos L_2HgX_2 os quais não são de interesse para este trabalho. Por exemplo, através da reação de **2a** ou **2b**, com HgX_2 e PPh_3 em DMF a temperatura ambiente, foram isolados os compostos $\text{HgX}_2(\text{PPh}_3)_2$ e $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NR}_2)_2$, ou seja, desfez-se a reação de redistribuição. A mesma tendência também foi observada para outros coligantes trialquilfosfina e piridina.

Vale ressaltar também, que durante a execução do trabalho, pela reação de $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$, HgX_2 e PPh_3 em THF, com aquecimento, foi possível obter um composto semelhante aos compostos descritos por Stieler e colaboradores mostrados na Figura 12 (Revisão Bibliográfica).⁴⁰ Acreditamos que este composto seja constituído por um *cluster* de composição $[\text{Hg}_8\text{Se}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_{12}\text{X}_4]^{2-}$ e um contra-íon. Como até o presente momento não foi possível determinar com exatidão a estrutura deste composto, o mesmo não será apresentado aqui.

4.2. Apresentação e discussão dos compostos 1-6

4.2.1. Compostos $(4-R_2NC_6H_4Se)_2$ onde R = H (**1a**) e CH₃ (**1b**)

Para execução deste trabalho, os disselenetos de diarila **1a** e **1b** foram obtidos adaptando-se uma metodologia em que os selenocianatos 4-H₂NC₆H₄SeCN e 4-Me₂NC₆H₄SeCN são hidrolisados por NaOH, conforme descrito na seção experimental (seção 3.2.1.2.). Embora estes compostos já tenham sido descritos na literatura, suas estruturas cristalinas estão sendo apresentadas aqui pela primeira vez, as quais podem ser observadas na Figura 22 a seguir:

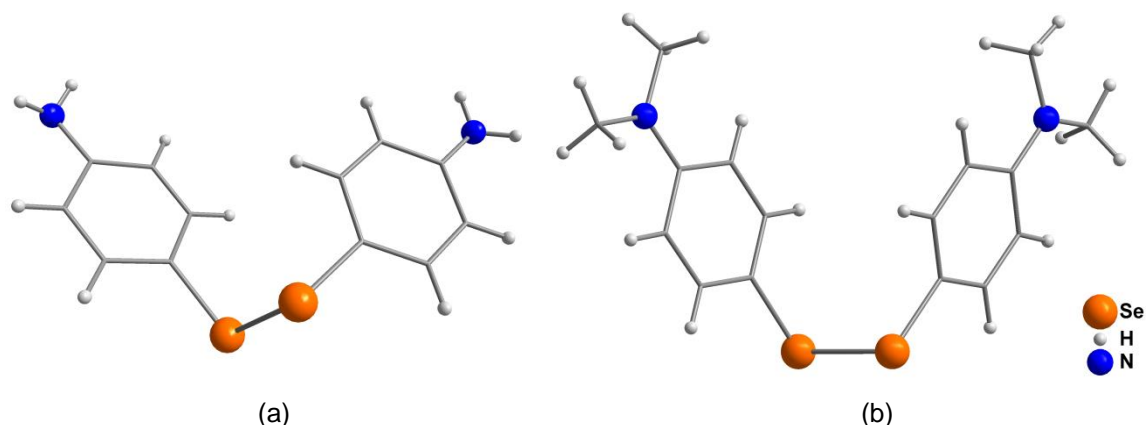


Figura 22. Representação da estrutura molecular dos compostos (a) **1a** – $(4-H_2NC_6H_4Se)_2$ e (b) **1b** – $(4-Me_2NC_6H_4Se)_2$.

O composto **1a** foi obtido pela reação de 4-H₂NC₆H₄SeCN e NaOH em etanol/água (9:1), e cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$ (Nº 14 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e inclui 4 moléculas do composto na cela unitária. A Tabela 1 (Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **1a**. A Figura 23 evidencia a estrutura do disseleneto com os principais átomos nomeados.

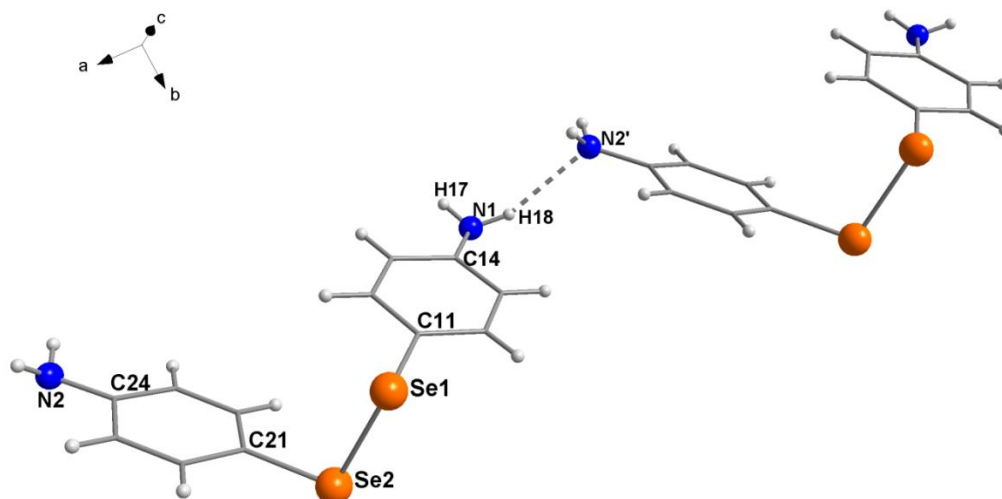


Figura 23. Projeção da estrutura cristalina do composto **1a** com os principais átomos nomeados.

O resultado das análises por difração de raios X em monocristal para o composto **1a** mostra uma conformação do tipo gauche, com um ângulo de torção C(11)-Se(1)-Se(2)-C(21) de $81,499(1)^\circ$ entre as unidades seleno-4-aminobenzeno. Os átomos de selênio apresentam uma geometria angular, com ângulos de ligação de $102,90^\circ$ e $102,63^\circ$ para C(11)-Se(1)-Se(2) e C(21)-Se(2)-Se(1), respectivamente; e os átomos de nitrogênio apresentam geometria trigonal piramidal distorcida, com ângulos de ligação variando entre 109° para H(27)-N(2)-H(28) e $116,6^\circ$ para C(14)-N(1)-H(18). As distâncias de ligação Se(1)-Se(2), Se(1)-C(11) e Se(2)-C(21) são de $2,3482 \text{ \AA}$, $1,908 \text{ \AA}$ e $1,918 \text{ \AA}$, respectivamente. A Tabela 4 mostra outros comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1a**.

Existe uma ligação de hidrogênio entre os átomos N(1) e N(2)' de uma molécula vizinha gerada por translação na direção do eixo cristalográfico *a*. A distância N(1) \cdots N(2)' é de $3,157(3) \text{ \AA}$.

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

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Se(1)-Se(2)	2,3482(3)	C(11)-Se(1)-Se(2)	102,90(6)
Se(1)-C(11)	1,908(2)	C(21)-Se(2)-Se(1)	102,63(6)
Se(2)-C(21)	1,918(2)	C(24)-N(2)-H(27)	115,7(19)
N(1)-C(14)	1,386(3)	C(24)-N(2)-H(28)	116(2)

N(1)-H(17)	0,86(3)	H(27)-N(2)-H(28)	109(3)
N(1)-H(18)	0,90(3)	C(14)-N(1)-H(17)	116(2)
N(2)-C(24)	1,396(3)	C(14)-N(1)-H(18)	116,6(18)
N(2)-H(27)	0,84(3)	H(17)-N(1)-H(18)	115(3)
N(2)-H(28)	0,90(3)		
H(18)...N(2)'	2,31(3)		

Operações de simetria: (') $x+1$, y , z .

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial $P2_1/n$.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (região cinza clara da Figura 24 - esquerda) com a projeção do conteúdo da cela do composto **1a**, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos à direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão (i).

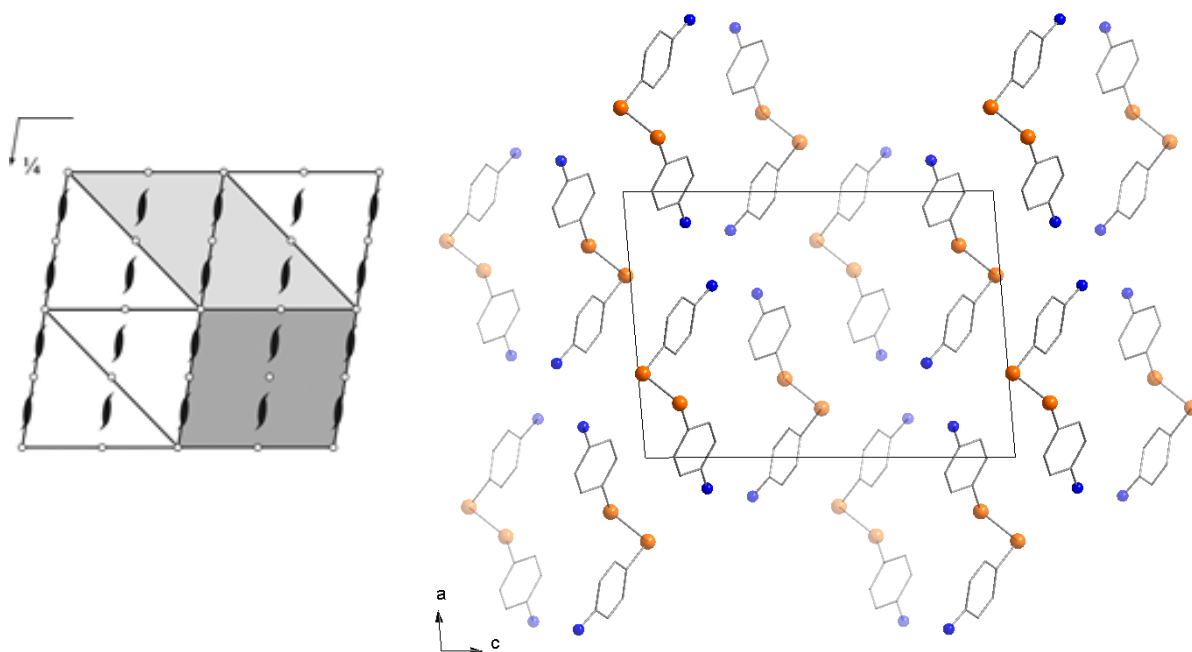


Figura 24. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda);⁵⁸ e projeção do conteúdo da cela unitária do composto **1a** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O composto **1b** foi obtido pela reação de 4-Me₂NC₆H₄SeCN e NaOH em éter/etanol/água. Éter etílico foi adicionado para ajudar na solubilização do selenocianato. O composto **1b** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial *P*2₁/*n* (Nº 14 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e inclui 8 moléculas do composto na cela unitária. A Tabela 1 (Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **1b**. A Figura 25 evidencia a estrutura do disseleneto com os principais átomos nomeados.

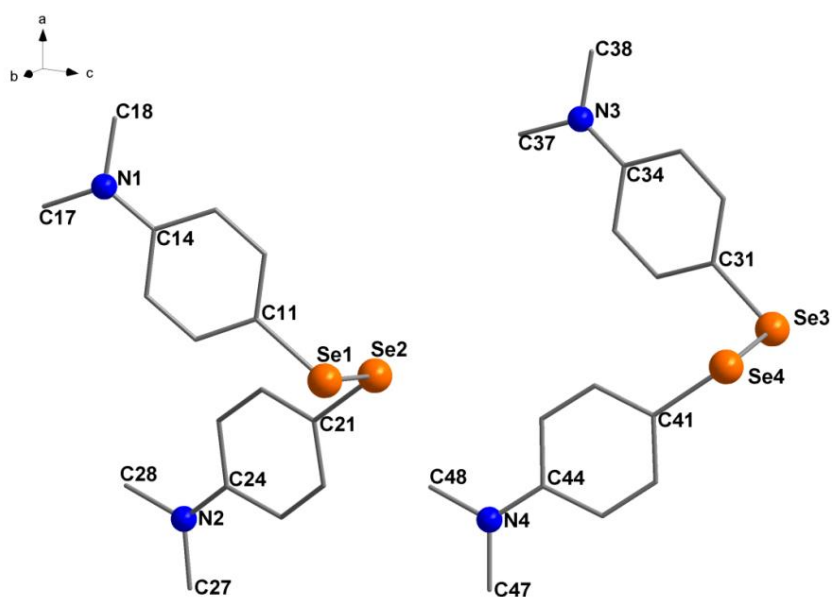


Figura 25. Projeção da estrutura cristalina do composto **1b** com os principais átomos nomeados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser observado na Figura 25, a unidade assimétrica da estrutura do composto **1b** consiste de duas moléculas de (4-Me₂NC₆H₄Se)₂. O composto apresenta uma conformação gauche, com ângulos de torção C(11)-Se(1)-Se(2)-C(21) de 74,001° e C(31)-Se(3)-Se(4)-C(41) de 74,427°. As distâncias Se-Se são de 2,3469 Å para Se(1)-Se(2) e 2,3540 Å para Se(3)-Se(4). A geometria de coordenação dos átomos de selênio é angular, com ângulos que variam entre 101,21° para C(31)-Se(3)-Se(4) e 103,05° para C(41)-Se(4)-Se(3) enquanto para os átomos de nitrogênio temos uma geometria piramidal distorcida aproximadamente trigonal plana, com ângulos de ligação que variam entre 116,2° para C(38)-N(3)-C(37) e 122,3° para C(34)-N(3)-C(37). Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o composto **1b** estão selecionados na Tabela 5.

Tabela 5. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Se(1)-Se(2)	2,3469(10)	C(11)-Se(1)-Se(2)	101,91(15)
Se(3)-Se(4)	2,3540(10)	C(21)-Se(2)-Se(1)	101,89(16)
Se(1)-C(11)	1,915(5)	C(31)-Se(3)-Se(4)	101,21(16)
Se(2)-C(21)	1,912(5)	C(41)-Se(4)-Se(3)	103,05(16)
Se(3)-C(31)	1,893(5)	C(14)-N(1)-C(18)	120,1(5)
Se(4)-C(41)	1,900(5)	C(14)-N(1)-C(17)	120,4(5)
C(14)-N(1)	1,364(7)	C(18)-N(1)-C(17)	117,9(6)
C(17)-N(1)	1,445(7)	C(24)-N(2)-C(27)	120,4(5)
C(18)-N(1)	1,436(7)	C(24)-N(2)-C(28)	119,7(5)
C(24)-N(2)	1,378(7)	C(27)-N(2)-C(28)	119,2(5)
C(28)-N(2)	1,461(7)	C(34)-N(3)-C(38)	121,5(5)
C(27)-N(2)	1,441(7)	C(34)-N(3)-C(37)	122,3(5)
C(34)-N(3)	1,360(7)	C(38)-N(3)-C(37)	116,2(5)
C(38)-N(3)	1,439(7)	C(44)-N(4)-C(48)	121,2(5)
C(37)-N(3)	1,442(7)	C(44)-N(4)-C(47)	121,1(6)
C(44)-N(4)	1,366(7)	C(48)-N(4)-C(47)	117,6(5)
C(48)-N(4)	1,429(7)		
C(47)-N(4)	1,437(7)		

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial $P2_1/n$.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (região cinza clara da Figura 26 - esquerda) com a projeção do conteúdo da cela do composto **1b**, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos à direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão (1).

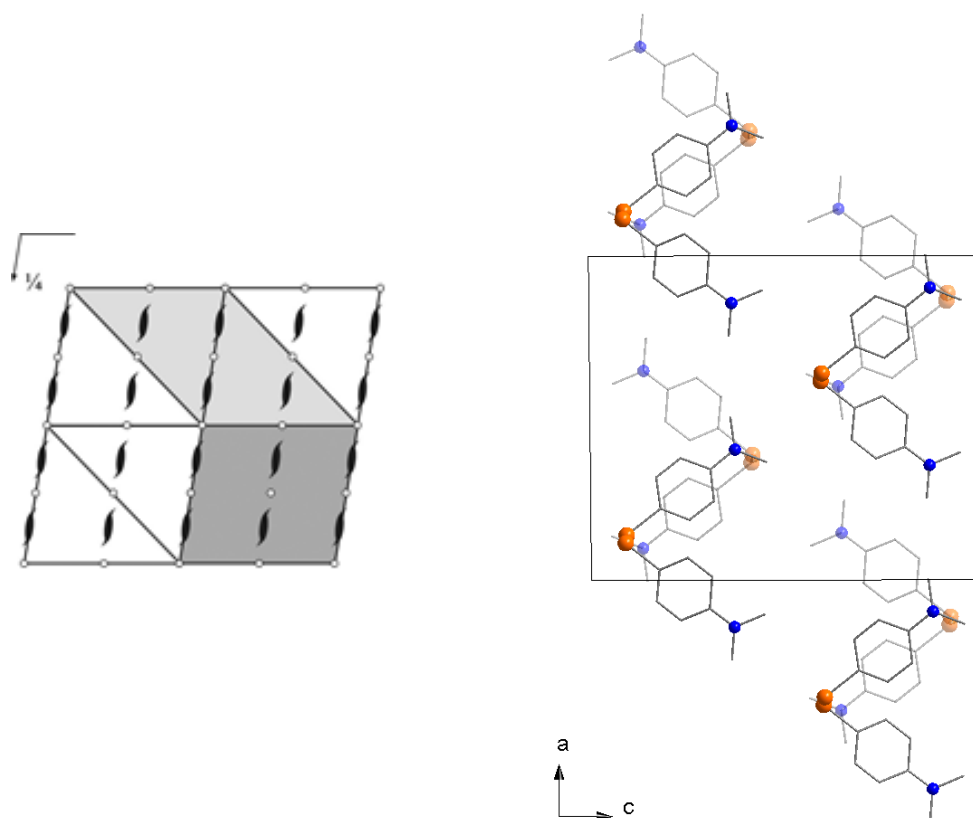


Figura 26. Representação dos operadores de simetria contidos em uma célula unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda);⁵⁸ e projeção do conteúdo da célula unitária do composto **1b** na direção cristalográfica [0 1 0] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e uma das moléculas que fazem parte da unidade assimétrica (apenas as moléculas a que pertencem os átomos Se(1) e Se(2) estão mostradas).

Pela análise dos espectros de Infravermelho dos compostos **1a** e **1b**, é possível observar, como principal diferença entre os dois, as bandas relativas aos grupamentos NH_2 e $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Para o composto **1a**, observam-se as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupamento NH_2 em 3417 e 3332 cm^{-1} , respectivamente, a banda de deformação do grupo NH_2 em 1621 cm^{-1} , e a banda de estiramento C–N em 1270 cm^{-1} . Para o composto **1b**, a banda de estiramento C–N desloca-se para 1356 cm^{-1} e observam-se as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_3 em 2878 e 2800 cm^{-1} , respectivamente, e a banda de deformação simétrica do grupo CH_3 em 1438 cm^{-1} .⁵⁵ Os espectros de Infravermelho dos compostos **1a** e **1b** podem ser visualizados nas Figuras A.1 e A.2 do Anexo e as principais bandas foram atribuídas nas sessões 3.2.1.2 e 3.2.1.3 (Capítulo 3 – Sessão Experimental), respectivamente.

Os compostos **1a** e **1b** também foram caracterizados por Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se . Os deslocamentos químicos encontrados para os compostos

1a e **1b** podem ser visualizados na Tabela 6, juntamente com os compostos **2a** e **2b**. Os espectros de RMN dos compostos **1a** e **1b** podem ser visualizados nas Figuras A.10 à A.15 do Anexo.

4.2.2. Compostos $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NR}_2-4)_2$ onde R = H (**2a**) e CH_3 (**2b**)

A partir dos compostos **1a** e **1b**, foi possível sintetizar os compostos *bis*(4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4)_2$ (**2a**) – e *bis*(*N,N*-dimetil-4-aminobenzenoselenolato) de mercúrio(II) – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2$ (**2b**). Conseguiu-se ainda obter monocristais adequados para difração de raios X do composto **2b** cuja estrutura está representada na Figura 27.

O composto **2a** foi obtido através da redução do composto **1a** com NaBH_4 , seguido pela adição de acetato de mercúrio(II), em metanol. Pelas características físicas e químicas do composto **2a**, acredita-se que o mesmo possua uma estrutura polimérica semelhante a que será apresentada para o composto **2b** (Figura 27).

Tabela 6. Deslocamentos químicos referentes aos espectros de RMN de ^1H , ^{13}C e ^{77}Se para os compostos **1(a-b)** e **2(a-b)** em ppm.

Composto	δ - RMN ^1H	δ - RMN ^{13}C	δ - RMN ^{77}Se
1a'	7,28 (m, 4H, Ph); 6,47 (m, 4H, Ph); 3,69 (s, 4H, NH_2).	147,20; 136,22; 119,35; 115,62.	520,7
2a''	7,10 (m, 4H, Ph); 6,40 (m, 4H, Ph); 5,03 (s, 4H, NH_2).	147,29; 135,72; 114,80; 109,94.	189,86
1b'	7,37 (m, 4H, Ph); 6,53 (m, 4H, Ph); 2,89 (s, 12H, CH_3).	150,78; 136,33; 117,31; 112,80; 40,43.	526,04
2b''	7,10 (m, 4H, Ph); 6,65 (m, 4H, Ph); 2,84 (s, 12H, CH_3).	Não foi possível realizar	187,06

(') CDCl_3 ; (") d^6 -DMSO.

O resultado da análise elementar para o composto **2a** confere com a composição $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4)_2$, e o espectro de infravermelho é bastante semelhante ao do composto **1a** conforme será discutido adiante. Os espectros de

ressonância magnética nuclear também estão de acordo com a estrutura sugerida, pois, comparando-se com os espectros de RMN do composto **1a**, vemos apenas uma pequena diferença nos deslocamentos químicos referentes aos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , e uma grande diferença no sinal de RMN de ^{77}Se , passando de 520,7 ppm no disseleneto a 189,66 ppm no selenolato de mercúrio(II). Na Tabela 6, a seguir, podem-se observar os deslocamentos químicos de RMN para os compostos **1a**, **1b**, **2a** e **2b**. Estes resultados mostram que os átomos de carbono e hidrogênio não são fortemente afetados pela presença de um átomo de mercúrio na estrutura, enquanto os átomos de selênio que estão diretamente ligados ao átomo de mercúrio sofrem uma grande influência deste. Os espectros de RMN para os compostos **1a**, **1b** e **2a** podem ser visualizados nas Figuras A.10 à A.18 do Anexo.

O composto **2b** foi obtido pela inserção oxidativa de mercúrio elementar no disseleneto **1b** em tolueno. O composto **2b** cristaliza no sistema cristalino Ortorrômico, grupo espacial *Ibam* (Nº 72 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e inclui 4 unidades $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$ na cela unitária. A Tabela 1 (Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **2b**.

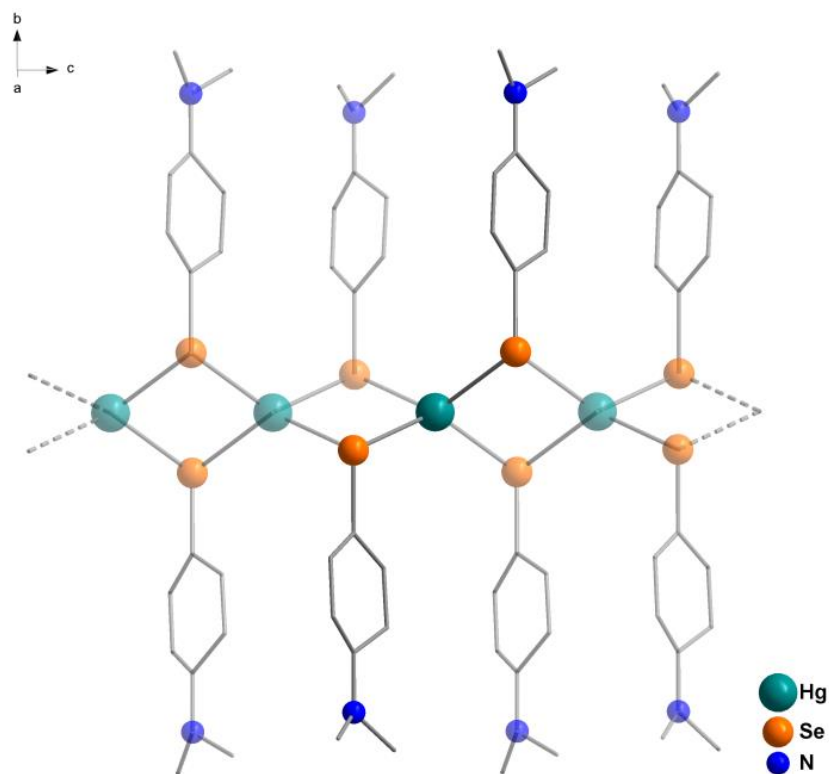


Figura 27. Representação da estrutura molecular do composto **2b** – $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. A unidade molecular mínima está destacada.

Como pode ser observado na Figura 27, o composto **2b** trata-se de um polímero unidimensional estendendo-se na direção do eixo cristalográfico *c*. Cada átomo de Hg está ligado a quatro átomos de Se. Cada ligante arilselenolato realiza uma ponte do tipo μ entre dois átomos de Hg. A Figura 28 mostra o composto **2b** com os principais átomos nomeados.

Os átomos de Hg possuem uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida com ângulos de ligação de 91,549°, 109,78° e 129,38°. As distâncias de ligação Hg-Se são de 2,6837 e 2,6838 Å. Comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o composto **2b** estão selecionados na Tabela 7.

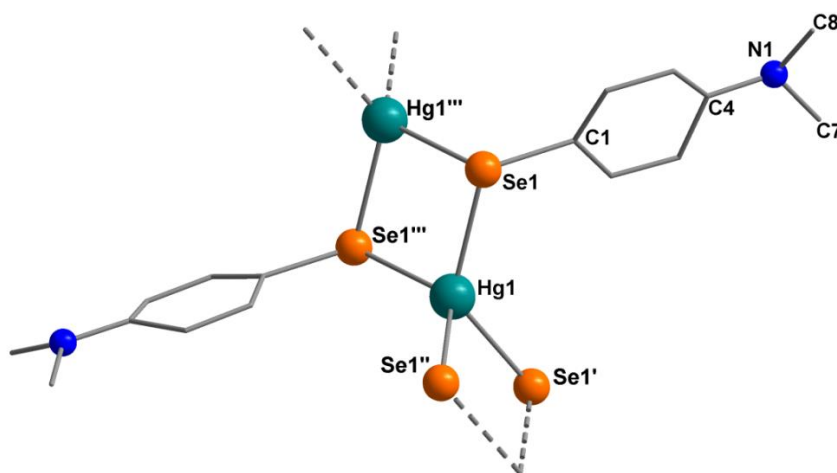


Figura 28. Projeção da estrutura cristalina do composto **2b** com os principais átomos nomeados. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 7. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Se(1)	2,6837(5)	Se(1)-Hg(1)-Se(1)'	129,38(2)
Hg(1)-Se(1)'	2,6838(5)	Se(1)-Hg(1)-Se(1)''	109,78(3)
Hg(1)-Se(1)''	2,6838(5)	Se(1)'-Hg(1)-Se(1)'''	91,549(19)
Se(1)-Hg(1)'''	2,6837(5)	Se(1)''-Hg(1)-Se(1)''''	109,78(3)
Se(1)-C(1)	1,922(5)	Se(1)'''-Hg(1)-Se(1)''''	129,38(2)
N(1)-C(8)	1,379(11)	C(8)-N(1)-C(4)	123,4(6)
N(1)-C(4)	1,395(8)	C(8)-N(1)-C(7)	113,3(7)
N(1)-C(7)	1,540(11)	C(4)-N(1)-C(7)	118,9(6)

Operações de simetria: (') -x, y, z-1/2; ('') x, -y, -z+1/2; ('''') -x, -y, -z+1.

A cela unitária ortorrômbica do composto **2b** inclui 16 unidades assimétricas, que correspondem a um quarto da unidade $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$. Os átomos de mercúrio, que contribuem com uma multiplicidade de 25% para a unidade assimétrica do composto, localizam-se na intersecção de três eixos de rotação de ordem 2 perpendiculares entre si, e são atravessados por um plano de reflexão-deslizamento b , perpendicular a direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$. Os átomos Se(1), C(1), C(4) e N(1), contribuem com uma multiplicidade de 50% para a unidade assimétrica do composto, e são atravessados por um plano especular perpendicular a direção $[0\ 0\ 1]$ e um plano de reflexão-deslizamento a perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$.

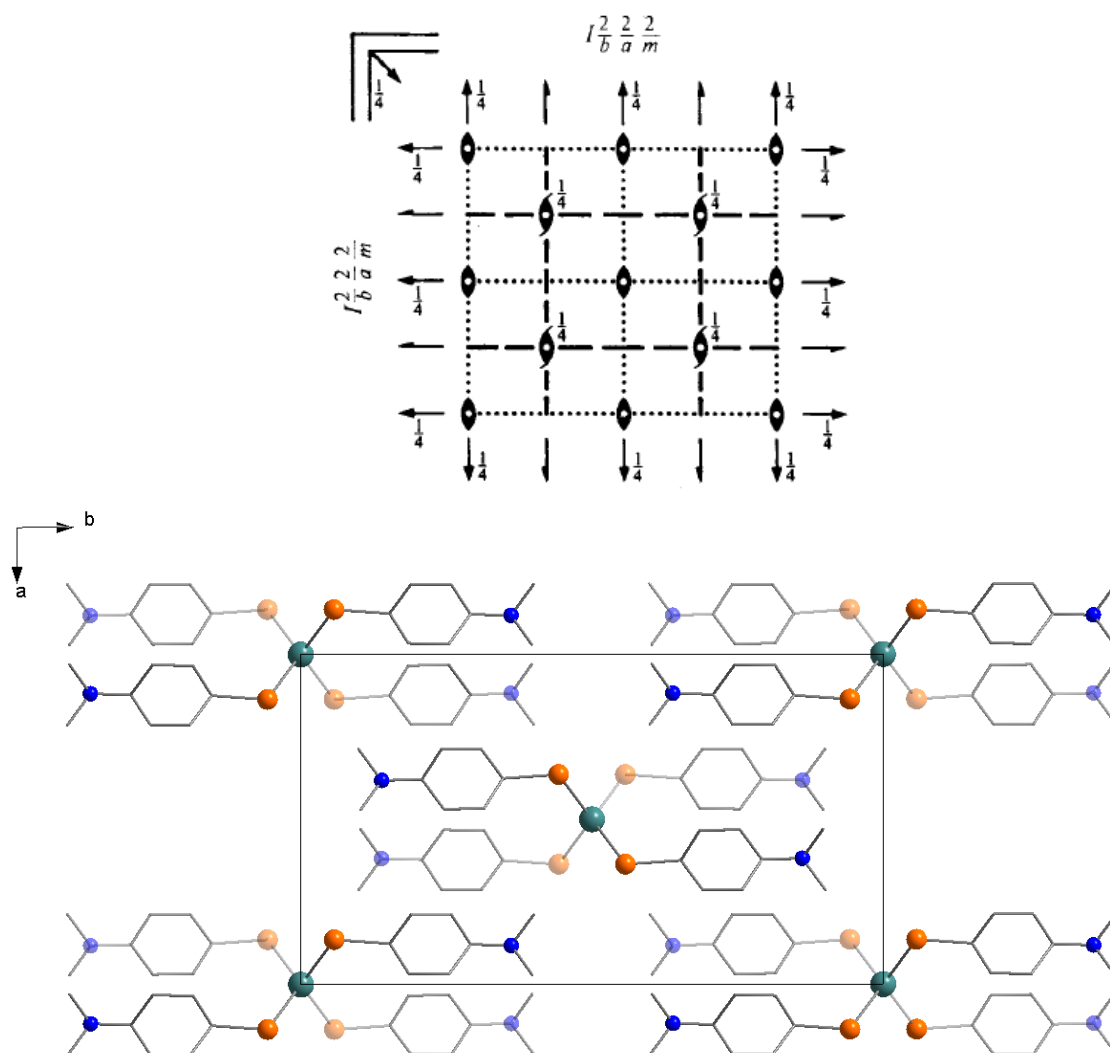


Figura 29. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $Ibam$ (acima)⁵⁸ e projeção do conteúdo da cela unitária do composto **2b** na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ (abaixo). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede ortorrômbica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial *Ibam*.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (Figura 29, em cima) com a projeção do conteúdo da cela do composto **2b** (Figura 29, em baixo), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se, ainda, além da presença dos elementos de simetria supracitados, eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos às direções cristalográficas $[0\ 0\ 1]$, $[0\ 1\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$, planos de espelhamento-deslizamento (*c*) perpendiculares as direções cristalográficas $[1\ 0\ 0]$ e $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (*n*) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ e centros de inversão ($\bar{1}$).

Conforme pode ser observado na Figura 30, a estrutura cristalina do composto **2b** apresenta ainda uma desordem posicional dos átomos C(2), C(3), C(5), C(6), C(7) e C(8), a qual está relacionada também a simetria do composto. Os átomos C(2)', C(3)', C(5)', C(6)', C(7)' e C(8)' são gerados pelo plano especular perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$. Tentou-se resolver a estrutura em grupo espacial de menor simetria (*P1*), porém, a desordem posicional permanece, indicando que a desordem é intrínseca ao composto e não gerada por determinação incorreta do grupo espacial.

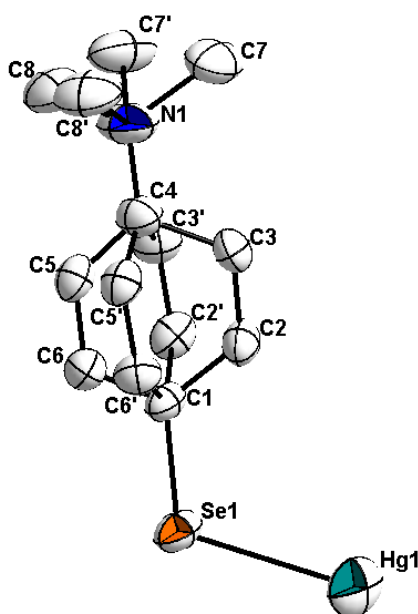


Figura 30. Representação da estrutura molecular do composto **2b** mostrando desordem posicional relacionada por simetria. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

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

Para o refinamento da estrutura fixou-se a multiplicidade dos átomos supracitados em 50% e procedeu-se com o refinamento utilizando o programa SHELXL-2013.⁵¹⁻⁵²

Os espectros de Infravermelho obtidos para os compostos **2a** e **2b** são bastante parecidos com os espectros dos compostos **1a** e **1b**. As principais diferenças observada entre os dois espectros ocorrem devido às bandas relativas aos grupamentos NH₂ e N(CH₃)₂. Para o composto **2a**, observam-se as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do NH₂ em 3417 e 3313 cm⁻¹, respectivamente, a banda de deformação NH₂ em 1619 cm⁻¹, e a banda de estiramento C–N em 1273 cm⁻¹. Para o composto **2b**, a banda de estiramento C–N desloca-se para 1356 cm⁻¹ e observam-se as bandas de estiramento assimétrico e simétrico do CH₃ em 2881 e 2798 cm⁻¹, respectivamente, e a banda de deformação simétrica do CH₃ em 1442 cm⁻¹.⁵⁵ Os espectros de Infravermelho dos compostos **2a** e **2b** podem ser visualizados nas Figuras A.3 e A.4 do Anexo e as principais bandas foram atribuídas nas sessões 3.2.1.4 e 3.2.1.5 (Capítulo 3 – Sessão Experimental), respectivamente.

Conforme pode ser observado na Tabela 6, os espectros de RMN de ¹H e ⁷⁷Se do composto **2b** apresentam a mesma tendência observada para o composto **2a**. O sinal de RMN ⁷⁷Se passa de 526,04 ppm no disseleneto **1b** para 187,06 ppm para o selenolato de mercúrio **2b**. Não foi possível realizar RMN de ¹³C para o composto **2b** até a data da defesa.

4.2.3. Compostos HgX(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃) onde X = I (**3a**) e Br (**3b**)

Os compostos HgX(SeC₆H₄NH₂-4)(PCy₃) onde X = I (**3a**) e Br (**3b**) foram obtidos através da reação do composto **2a** [Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂] com HgX₂ seguido pela adição de triciclohexilfosfina (PCy₃). A melhor condição encontrada para a síntese do composto **3a**, envolve a utilização de dimetilformamida como solvente, enquanto o composto **3b** é obtido somente quando a reação se dá em tetrahidrofurano.

Os resultados obtidos pela análise de difração de raios X em monocristal mostram que os compostos **3a** e **3b** são isoestruturais. Ambos cristalizam no sistema Ortorrômbico, grupo espacial *P2₁2₁2₁* (Nº 19 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e incluem 4 moléculas do composto na cela unitária. A Tabela 2

(Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **3a** e **3b**.

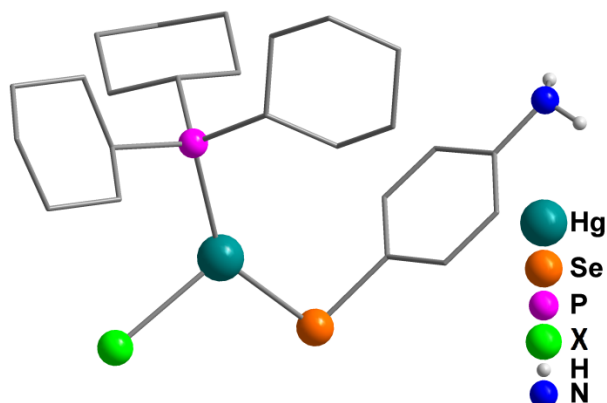


Figura 31. Representação da estrutura molecular dos compostos $\text{Hg}(\text{X})(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-}4)(\text{PCy}_3)$ onde X = I (**3a**) e Br (**3b**). Os átomos de hidrogênio não pertencentes ao grupamento NH_2 foram omitidos para maior clareza.

Como é possível observar na Figura 31, os compostos **3a** e **3b** consistem em um complexo discreto onde o átomo de Hg encontra-se rodeado por um ligante $[\text{4-R}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}]^-$, um ligante PCy_3 e um halogênio. A geometria de coordenação do átomo de mercúrio é trigonal planar distorcida. Na Figura 32 estão representados os ambientes de coordenação do átomo central dos compostos **3a** e **3b** com os principais átomos nomeados.

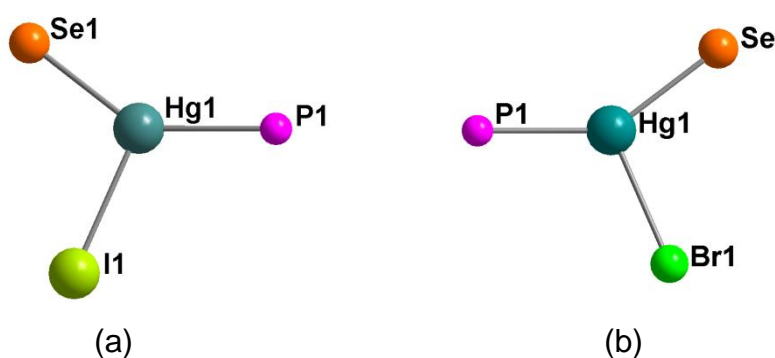


Figura 32. Projeção do ambiente de coordenação para os compostos (a) **3a** e (b) **3b**, com os principais átomos nomeados. Os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram omitidos para maior clareza.

A principal diferença entre as estruturas dos compostos **3a** e **3b** está no comprimento da ligação Hg-X, o qual é de 2,8373 Å para Hg(1)-I(1) e de 2,6686 Å

para Hg(1)-Br(1). Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural dos compostos **3a** e **3b** estão selecionados na Tabela 8.

Tabela 8. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **3a** e **3b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
3a			
Hg(1)-I(1)	2,8373(3)	P(1)-Hg(1)-Se(1)	143,02(3)
Hg(1)-Se(1)	2,4914(4)	P(1)-Hg(1)-I(1)	110,52(3)
Hg(1)-P(1)	2,4407(9)	Se(1)-Hg(1)-I(1)	106,086(13)
3b			
Hg(1)-Br(1)	2,6686(8)	P(1)-Hg(1)-Se(1)	143,52(4)
Hg(1)-Se(1)	2,4817(7)	P(1)-Hg(1)-Br(1)	110,34(4)
Hg(1)-P(1)	2,4351(14)	Se(1)-Hg(1)-Br(1)	105,84(3)

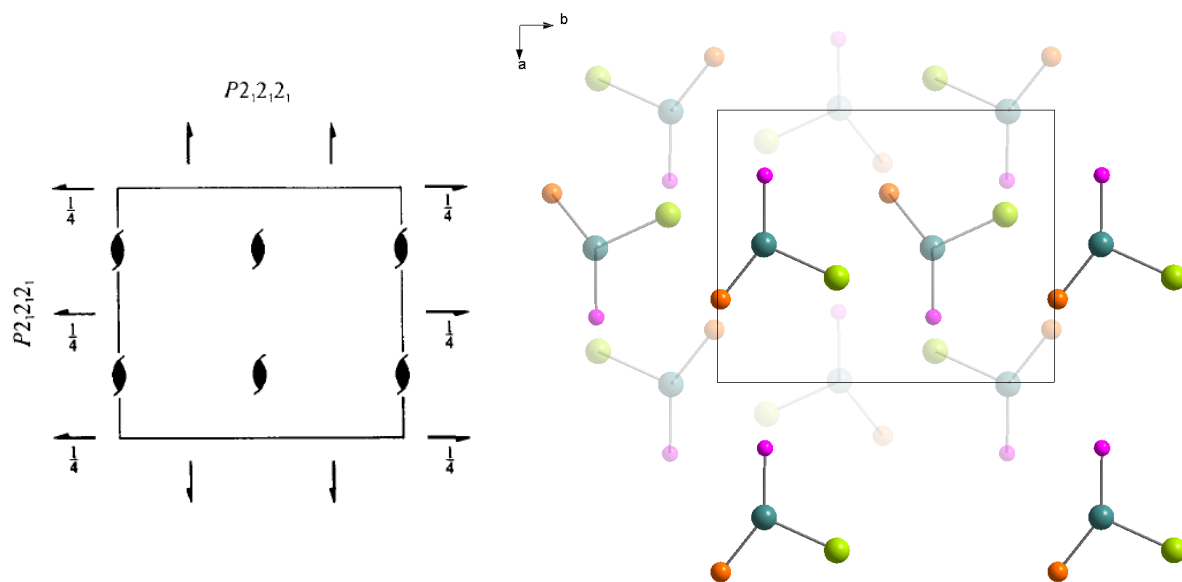


Figura 33. Representação dos operadores de simetria contidos em uma cela unitária vinculada ao grupo espacial $P2_12_12_1$ (esquerda)⁵⁸ e projeção do conteúdo da cela unitária dos compostos **3a** e **3b** na direção cristalográfica [0 0 1] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária dos compostos **3a** e **3b** pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede

ortorrômbica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial $P2_12_12_1$.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (Figura 33 - esquerda) com a projeção do conteúdo da cela dos compostos (Figura 33 – direita), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) perpendiculares entre si e paralelos às direções cristalográficas $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ e $[0\ 0\ 1]$.

Pela análise dos espectros de Infravermelho dos compostos **3a** e **3b** é possível observar as bandas relativas ao grupamento aminobenzeno e ao ligante triciclohexilfosfina. As principais bandas observadas nos espectros de IV dos compostos **3a** e **3b** são as de: estiramento assimétrico NH_2 em 3375 (**3a**) e 3372 cm^{-1} (**3b**); estiramento simétrico NH_2 em 3306 e 3305 cm^{-1} ; estiramento assimétrico CH_2 em 2929 e 2930 cm^{-1} ; estiramento simétrico CH_2 em 2846 e 2849 cm^{-1} ; deformação do grupo NH_2 em 1624 e 1626 cm^{-1} ; deformação do grupo CH_2 ligado ao P em 1442 e 1443 cm^{-1} ; e a banda de estiramento C–N em 1276 cm^{-1} .⁵⁵ Os espectros de Infravermelho dos compostos **3a** e **3b** podem ser visualizados nas Figuras A.5 e A.6 do Anexo e outras bandas foram atribuídas nas sessões 3.2.2.1 e 3.2.2.2 (Capítulo 3 – Sessão Experimental), respectivamente.

Complexos de mercúrio(II) possuem todos os orbitais $3d$ do íon metálico central completamente preenchidos, levando à uma distribuição esférica de cargas e, portanto, à diversas possibilidades de números de coordenação para os íons Hg(II) . No entanto, observa-se um número de coordenação igual a 4, e uma geometria tetraédrica ou tetraédrica distorcida como arranjo preferencial para compostos derivados de calcogenolatos de mercúrio(II). Contrariando esta tendência, os compostos **3a** e **3b** apresentam-se como complexos trigonais isolados, com nenhuma interação intermolecular observada no estado sólido.

Esta diferença fica evidente quando comparamos as estruturas dos compostos **3a** e **3b**, com os compostos $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br), mostrados na Figura 11 (Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica) e obtidos através de reações similares com $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ sendo utilizado no lugar de $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$. Nestes compostos, duas unidades $\text{HgX}(\text{SePh})(\text{PCy}_3)$ são conectadas por pontes $\mu\text{-X}$, satisfazendo a tendência dos átomos de Hg apresentarem um número de coordenação igual a quatro. Este fato comprova a maior basicidade do ligante $[\text{4-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}]^-$, devida ao efeito eletrônico do grupamento amino, quando comparado com o ligante $[\text{PhSe}]^-$.

Estes resultados demonstram que o bloco de montagem $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ pode ser usado em reações de redistribuição de maneira similar ao reagente $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, porém podendo levar a compostos com propriedades eletrônicas e estruturais distintas.

4.2.4. Composto $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (**4**)

O composto **4** foi obtido através da reação de redistribuição entre $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (**2a**) e HgCl_2 em THF, seguida pela adição do ligante PCy_3 . Cristaliza no sistema Triclínico, grupo espacial $P\bar{1}$ (Nº 2 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e inclui uma molécula do composto e duas moléculas de THF na cela unitária. A Tabela 2 (Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **4**.

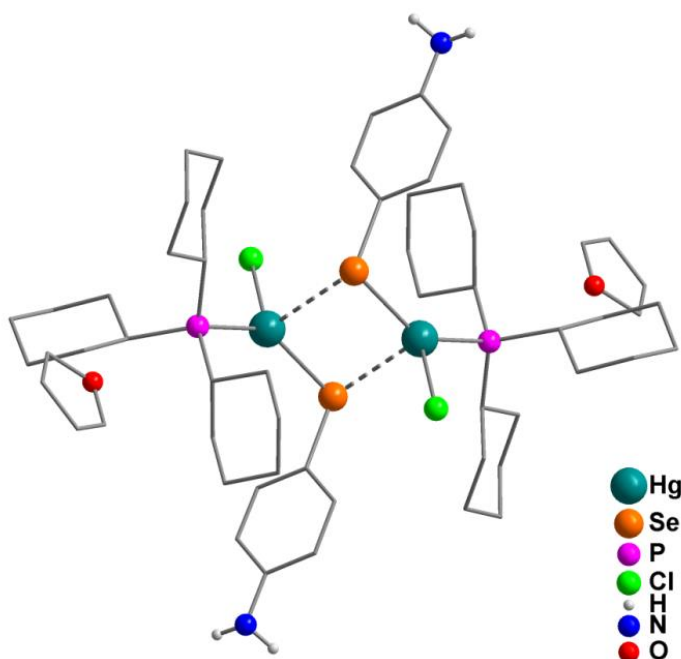


Figura 34. Representação da estrutura molecular do composto **4** – $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$. Os átomos de hidrogênio ligados a carbono foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser visualizado na Figura 34, o composto **4** possui estrutura química análoga aos compostos **3a** e **3b**, porém duas unidades $\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy})$ se associam no estado sólido formando uma estrutura pseudodimérica. A Figura 35 mostra a estrutura do composto **4** com os principais átomos nomeados.

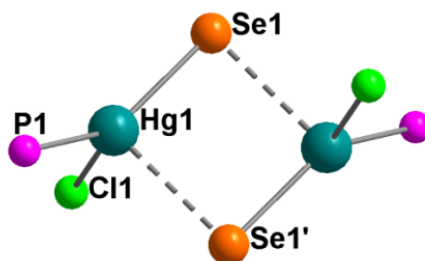


Figura 35. Projeção da estrutura cristalina do composto **4** com os principais átomos nomeados. Os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram omitidos para maior clareza.

Dois átomos de Hg de unidades assimétricas vizinhas estão conectados através de duas pontes $[\mu\text{-SeAr}]$, porém as ligações Hg-Se possuem comprimentos diferentes, sendo 2,5449 Å para Hg(1)-Se(1) – uma típica ligação covalente Hg-Se – e 3,0085 Å para Hg(1)-Se(1)', uma ligação secundária, com comprimento entre a soma dos raios covalentes e soma dos raios de van der Waals. Se desconsiderarmos a ligação Hg(1)-Se(1)', temos uma geometria de coordenação trigonal plana distorcida para o átomo de Hg, e tetraédrica distorcida se levarmos em consideração a ligação secundária. Comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o composto **4** estão selecionados na Tabela 9.

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-P(1)	2,4363(10)	P(1)-Hg(1)-Se(1)	140,18(3)
Hg(1)-Se(1)	2,5449(4)	P(1)-Hg(1)-Cl(1)	113,87(4)
Hg(1)-Cl(1)	2,5465(12)	Se(1)-Hg(1)-Cl(1)	101,63(3)
Hg(1)-Se(1)'	3,0085(5)	P(1)-Hg(1)-Se(1)'	94,44(3)
		Se(1)-Hg(1)-Se(1)'	95,823(13)
		Cl(1)-Hg(1)-Se(1)'	101,26(3)

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

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede triclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial $P1$.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (Figura 36 - esquerda) com a projeção do conteúdo da cela do

composto **4**, é possível encontrar a relação entre ambas. Verifica-se a presença dos centros de inversão ($\bar{1}$).

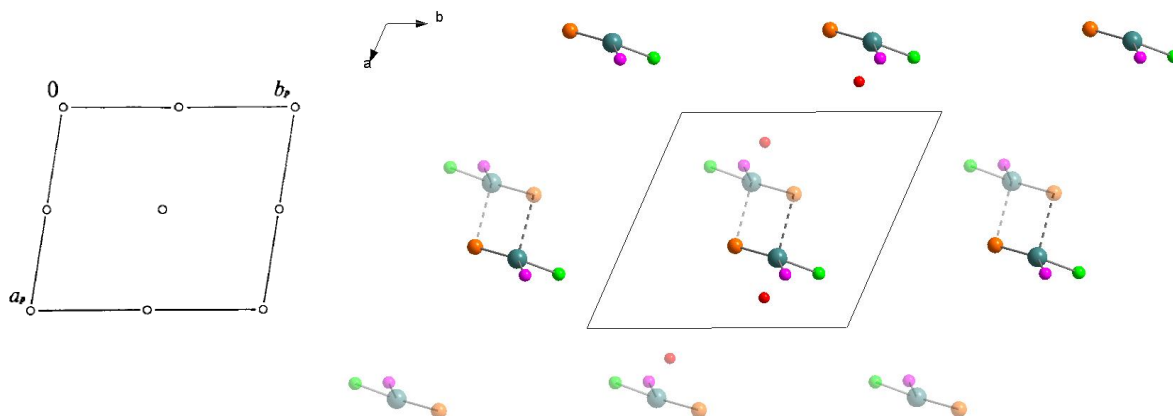


Figura 36. Representação dos operadores de simetria contidos em uma célula unitária vinculada ao grupo espacial $P\bar{1}$ (esquerda)⁵⁸ e projeção do conteúdo da célula unitária do composto **4** na direção cristalográfica [0 0 1] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Pela análise do espectro de Infravermelho do composto **4** é possível observar as bandas relativas ao grupamento aminobenzeno (como 3386 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$], 3320 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$], 1631 cm^{-1} [$\delta(\text{NH}_2)$] e 1284 cm^{-1} [$\nu(\text{C-N})$]) e ao ligante triciclohexilfosfina (2933 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$], 2849 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$] e 1445 cm^{-1} [$\delta(\text{P-CH}_2)$]).⁵⁵ O espectro de Infravermelho do composto **4** pode ser visualizado na Figura A.7 do Anexo e outras bandas foram atribuídas na sessão 3.2.2.3 (Capítulo 3 – Sessão Experimental).

De maneira distinta aos compostos **3a** e **3b**, o composto **4** se organiza na forma de um pseudodímero, semelhante aos compostos $[\text{Hg}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PCy}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br), mostrados na Figura 11 (Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica). Diferentemente destes, no entanto, onde as unidades assimétricas são unidas por pontes $\mu\text{-X}$, no composto **4** observamos a existência de pontes $\mu\text{-}[4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}]^-$. Ao compararmos as estruturas dos compostos **3a** e **3b** com o composto **4**, percebemos que a identidade do halogênio foi determinante para o arranjo estrutural resultante dos compostos. Acreditamos que esta estrutura pseudodimérica do composto **4** pode ter se formado por dois fatores: menor volume do átomo de Cl quando comparado com Br e I; e principalmente devido a maior eletronegatividade do átomo

de Cl, que deixa o átomo de Hg com uma carga parcial positiva maior, possibilitando a interação deste com um segundo átomo de Se.

Embora a grande diferença existente entre as distâncias Hg(1)-Se(1) e Hg(1)-Se(1)' indique claramente que as duas possuem ordens de ligação distintas, a interação Hg(1)-Se(1)' parece ser forte o suficiente para influenciar nas propriedades físicas do composto **4**, pois a coloração deste é de um amarelo bem mais intenso que para os compostos **3a** e **3b** (amarelo pálido e incolor, respectivamente). Esta indicação está de acordo com um menor *band gap* óptico esperado para um composto de maior nuclearidade, embora ainda seja necessária análise de espectroscopia no UV-Visível para confirmar esta proposição.

4.2.5. Composto $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2]\cdot\text{DMF}\}_n$ (**5**)

O composto **5** foi obtido através da reação de redistribuição entre $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2$ (**2b**) e HgBr_2 em DMF. Cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial $P2_1/c$ (Nº 14 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e inclui 4 unidades assimétricas $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2]$ e 4 moléculas de DMF na cela unitária. A Tabela 3 (Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **5**.

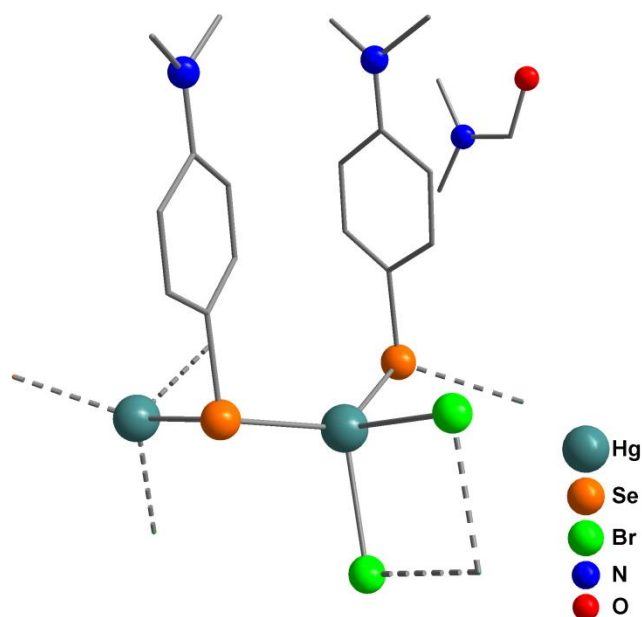


Figura 37. Representação da estrutura molecular do composto **5** – $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2]\cdot\text{DMF}\}_n$.

Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

A estrutura molecular do composto **5** pode ser observada na Figura 37. Trata-se de um polímero de coordenação bidimensional estendendo-se nas direções dos eixos cristalográficos *a* e *b* (Figura 38). Cada átomo de Hg está conectado através de pontes $[\mu\text{-Br}]^-$ a outro átomo de Hg e por pontes $[\mu\text{-SeAr}]^-$ a mais dois átomos de Hg. Para cada unidade assimétrica $[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2]$, temos uma molécula de DMF atuando como solvato. A Figura 39 mostra o composto **5** com os principais átomos nomeados.

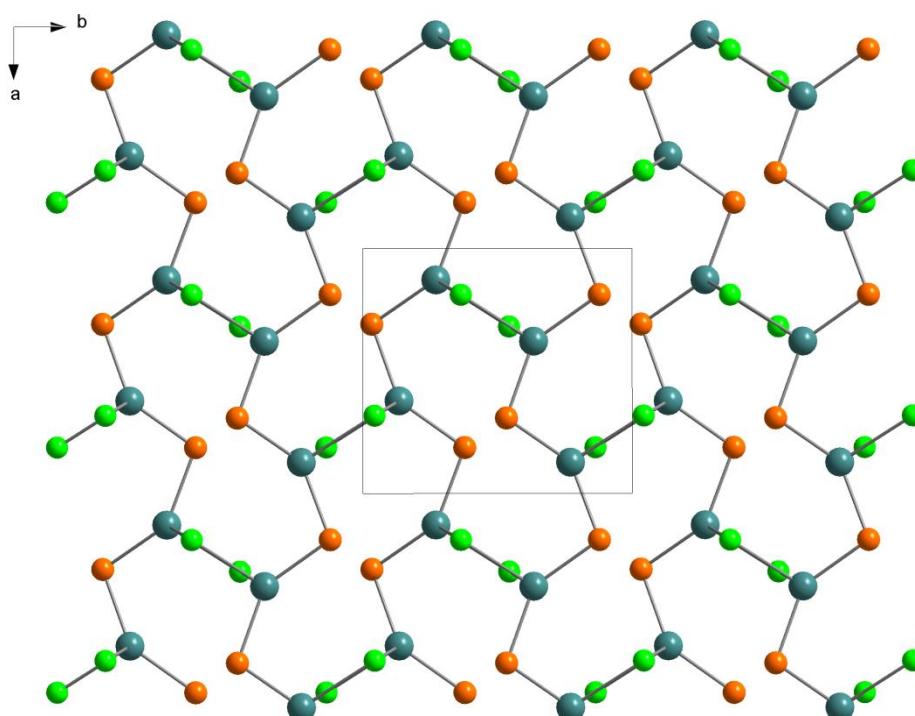


Figura 38. Projeção na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ da rede polimérica bidimensional do composto **5** ao longo dos eixos cristalográficos *a* e *b*. Para maior clareza os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram omitidos.

Os átomos de mercúrio apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, com ângulos de ligação que variam entre $90,13^\circ$ para $\text{Br}(1)''\text{-Hg}(2)\text{-Br}(2)''$ e $137,22^\circ$ para $\text{Se}(2)\text{-Hg}(2)\text{-Se}(1)''''$. As distâncias de ligação Hg-Se se situam entre $2,5536\ \text{\AA}$ para $\text{Hg}(2)\text{-Se}(2)$ e $2,5770\ \text{\AA}$ para $\text{Hg}(1)\text{-Se}(2)$. As distâncias Hg-Br variam de $2,6692\ \text{\AA}$ para $\text{Br}(1)\text{-Hg}(2)'$ a $2,8395\ \text{\AA}$ para $\text{Hg}(1)\text{-Br}(1)$. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes para o composto **5** estão selecionados na Tabela 10.

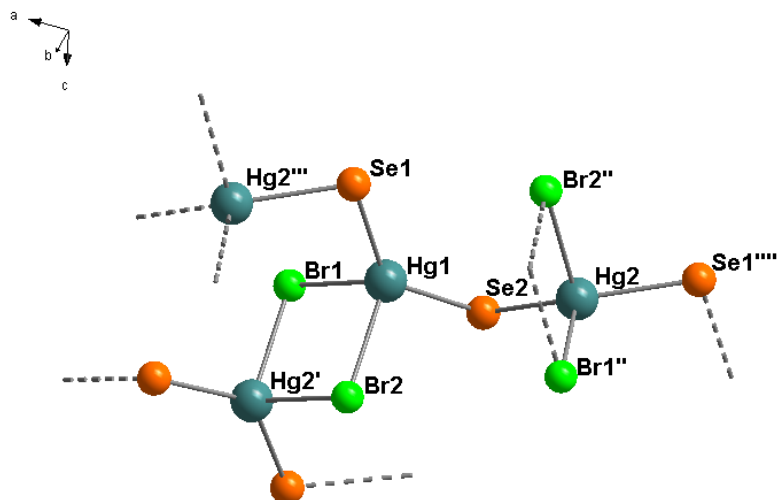


Figura 39. Projeção da estrutura cristalina do composto **5** com os principais átomos nomeados. Os átomos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram omitidos para maior clareza.

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Se(1)	2,5538(10)	Se(1)-Hg(1)-Se(2)	136,09(3)
Hg(1)-Se(2)	2,5770(11)	Se(1)-Hg(1)-Br(2)	116,53(3)
Hg(1)-Br(2)	2,6880(11)	Se(2)-Hg(1)-Br(2)	100,76(3)
Hg(1)-Br(1)	2,8395(11)	Se(1)-Hg(1)-Br(1)	103,80(3)
Hg(2)-Se(2)	2,5536(10)	Se(2)-Hg(1)-Br(1)	98,57(3)
Hg(2)-Se(1)'''	2,5711(11)	Br(2)-Hg(1)-Br(1)	89,55(3)
Hg(2)-Br(1)''	2,6694(11)	Se(2)-Hg(2)-Se(1)''''	137,22(3)
Hg(2)-Br(2)''	2,8299(10)	Se(2)-Hg(2)-Br(1)''	109,58(3)
Se(1)-Hg(2)'''	2,5711(10)	Se(1)''''-Hg(2)-Br(1)''	105,26(4)
Br(2)-Hg(2)'	2,8299(10)	Se(2)-Hg(2)-Br(2)''	105,95(3)
Br(1)-Hg(2)'	2,6692(11)	Se(1)''''-Hg(2)-Br(2)''	97,90(3)
		Br(1)''-Hg(2)-Br(2)''	90,13(3)

Operações de simetria: (') $-x, y+1/2, -z+3/2$; ('') $-x, y-1/2, -z+3/2$; ('''') $x+1, y, z$; ('''''') $x-1, y, z$.

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra uma desordem posicional dos átomos que fazem parte dos grupamentos arílicos $-C_6H_4(NMe_2)-4$ e da molécula de DMF, conforme está mostrado na Figura 40. As

posições dos átomos foram localizadas, e a resolução da desordem utilizando-se o fator ocupacional dos átomos como variável livre, foi realizada através dos comandos PART 1 e PART 2, conforme o programa SHELXL-2013.⁵¹⁻⁵² Uma das posições do grupamento arílico ligado ao átomo de Se(1) juntamente com a molécula de DMF correspondente, apresentou uma probabilidade ocupacional de 50,26% enquanto a outra apresentou uma probabilidade de 49,74%. As probabilidades ocupacionais das posições do grupamento arílico ligado ao átomo de Se(2) foram de 50,37% e 49,63%.

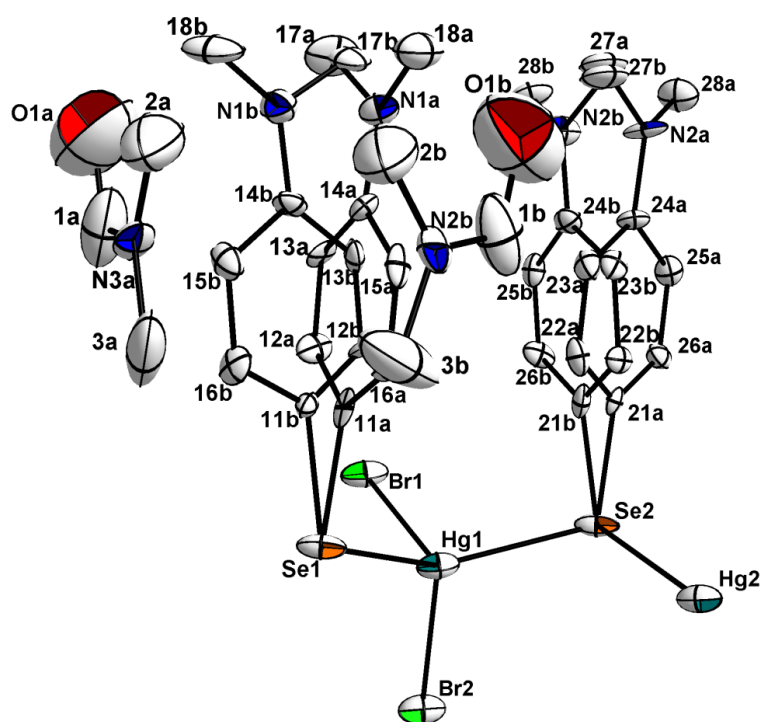


Figura 40. Representação da estrutura molecular do composto **5** mostrando desordem posicional dos grupamentos arila e da molécula de DMF. Os átomos de hidrogênio foram omitidos e os átomos de carbono receberam apenas nomeação numérica para maior clareza. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial $P2_1/c$.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (Figura 41 - esquerda) com a projeção do conteúdo da cela do composto **5**, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos à

direção cristalográfica [0 1 0], plano de espelhamento-deslizamento (c) perpendicular a direção cristalográfica [0 1 0] e centros de inversão (1).

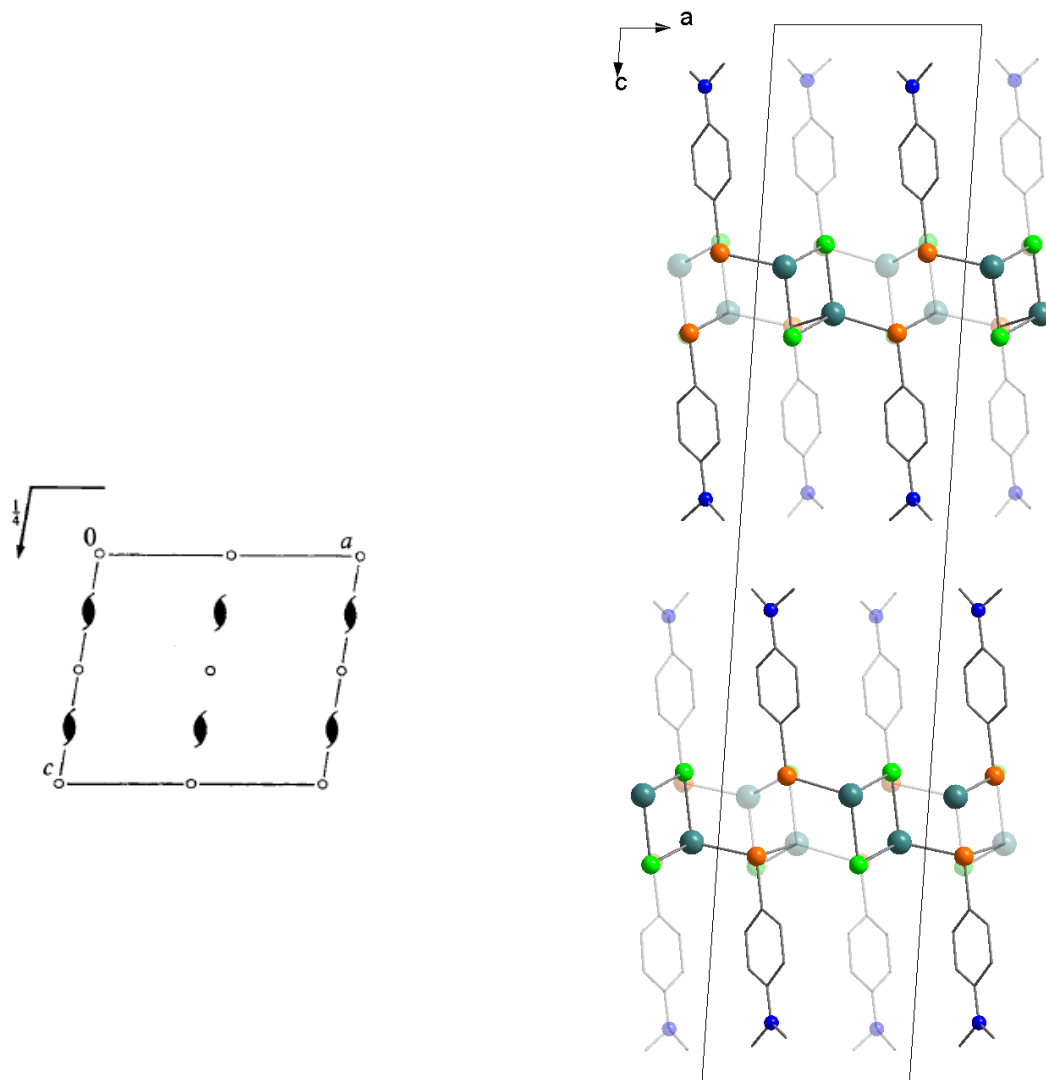


Figura 41. Representação dos operadores de simetria contidos em uma célula unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (esquerda)⁵⁸ e projeção do conteúdo da célula unitária do composto **5** na direção cristalográfica [0 1 0] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Pela análise do espectro de Infravermelho do composto **5** é possível destacar, além das bandas relativas ao grupo N,N-dimetilaminobenzeno (como 2920 cm^{-1} [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$], 2808 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1444 cm^{-1} [$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$], 1357 cm^{-1} [$\nu(\text{C-N})$]), a forte banda de estiramento C=O da molécula de DMF presente como solvato na estrutura.⁵⁵ O espectro de Infravermelho do composto **5** pode ser visualizado na Figura A.8 do Anexo e outras bandas foram atribuídas na sessão 3.2.2.4 (Capítulo 3 – Sessão Experimental).

4.2.6. Composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_5]_n$ (**6**)

O composto **6** foi obtido através da reação de redistribuição entre $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_2$ (**2b**) e HgCl_2 em DMF. Cristaliza no sistema Monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$ (Nº 14 – *International Tables of Crystallography*)⁵⁸ e inclui 4 unidades assimétricas $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_5]$ na cela unitária. A Tabela 3 (Capítulo 3 – Parte Experimental) reúne informações sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina de **6**. Na Figura 42 está representada a estrutura molecular do composto:

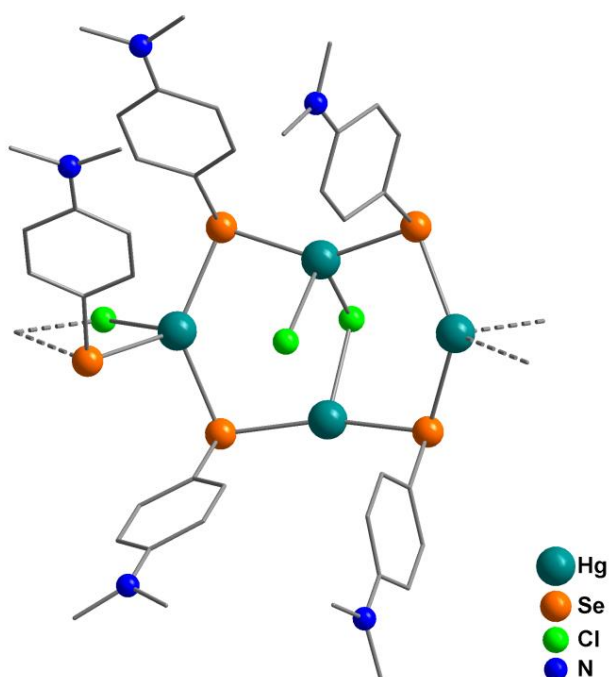


Figura 42. Representação da estrutura molecular do composto **6** – $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2)_5]_n$. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Conforme pode ser observado na Figura 42, o composto **6** consiste em um *cluster* polimérico, com unidades mínimas contendo quatro átomos de Hg. Cada átomo de Hg está conectado a outro átomo de Hg através de pontes $[\mu\text{-SeAr}]$, formando um anel principal de oito membros. Dois dos átomos de mercúrio – Hg(2) e Hg(4) – são conectados a átomos de Hg de *clusters* vizinhos através de uma ponte $\mu\text{-SeAr}$ e uma ponte $[\mu\text{-Cl}]$, formando anéis de quatro membros que conectam os anéis de oito membros (Figura 43). Os átomos de mercúrio restantes – Hg(1) e Hg(3) – são conectados entre si por uma ponte $[\mu\text{-Cl}]$. Completando ainda a

estrutura do *cluster*, há um átomo de Cl ligado ao átomo Hg(3). A Figura 44 mostra o composto **6** com os principais átomos nomeados.

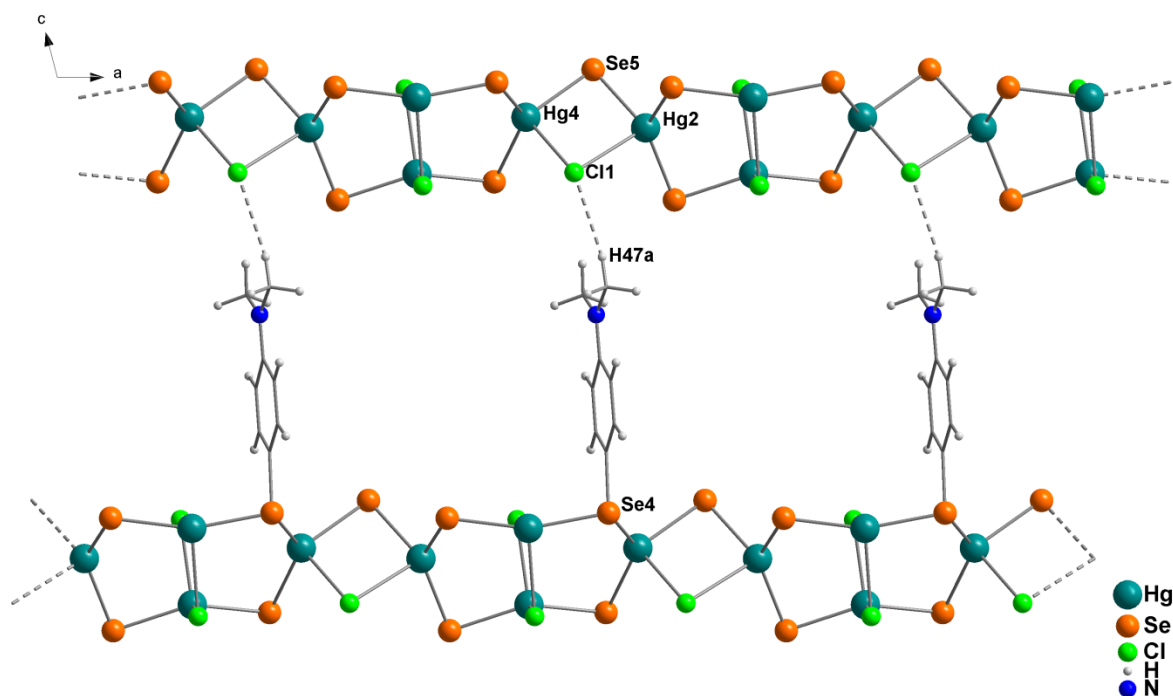


Figura 43. Projeção na direção cristalográfica [0 1 0] da cadeia polimérica unidimensional do composto **6** ao longo do eixo cristalográfico *a*. Para maior clareza os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram omitidos, com exceção dos pertencentes aos grupamentos arila ligados aos átomos Se(4).

Como pode ser observado na Figura 43, o composto **6** se organiza na forma de cadeias poliméricas que se estendem ao longo do eixo cristalográfico *a*. É possível observar também uma interação de van der Waals entre o átomo de Cl(1) com um dos hidrogênios de uma metila do grupamento arílico ligado a um átomo de Se(4) de uma cadeia polimérica vizinha ao longo da direção do eixo cristalográfico *c*. Esta distância Cl(1)-H47A é de 2,8339 Å podendo ser considerada uma ligação de hidrogênio entre C(47) ... Cl(1).

Como pode ser observado na Figura 44, duas cadeias de *clusters* opostas estão conectadas ao longo do eixo cristalográfico *b* através de ligações secundárias entre os átomos Hg(1) de um *cluster*, com átomos de Cl(1) de outro cluster. As distâncias Hg(1)-Cl(1)' e Hg(1)'-Cl(1) são de 3,0856 Å enquanto as distâncias das ligações covalente Hg-Cl presentes no *cluster* variam entre 2,5888 Å para Hg(3)-Cl(3) e 2,8752 Å para Hg(2)-Cl(1). Existe também uma interação de van der Waals

entre um hidrogênio do grupo arílico ligado ao Se(3) – H32 – e o átomo de Cl(2): 2,7573 Å. Este átomo de cloro por sua vez, encontra-se afastado do átomo de Hg(1) por uma distância de 3,1556 Å. As ligações Se-Hg possuem comprimentos que variam de 2,5051 Å para Hg(1)-Se(4) a 2,6318 Å para Hg(2)-Se(5). A geometria de coordenação dos átomos de Hg, é tetraédrica distorcida, exceto para Hg(1) que é tri-coordenado ou, se considerarmos as ligações secundárias, penta-coordenado. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise do composto **6** estão selecionados na Tabela 11.

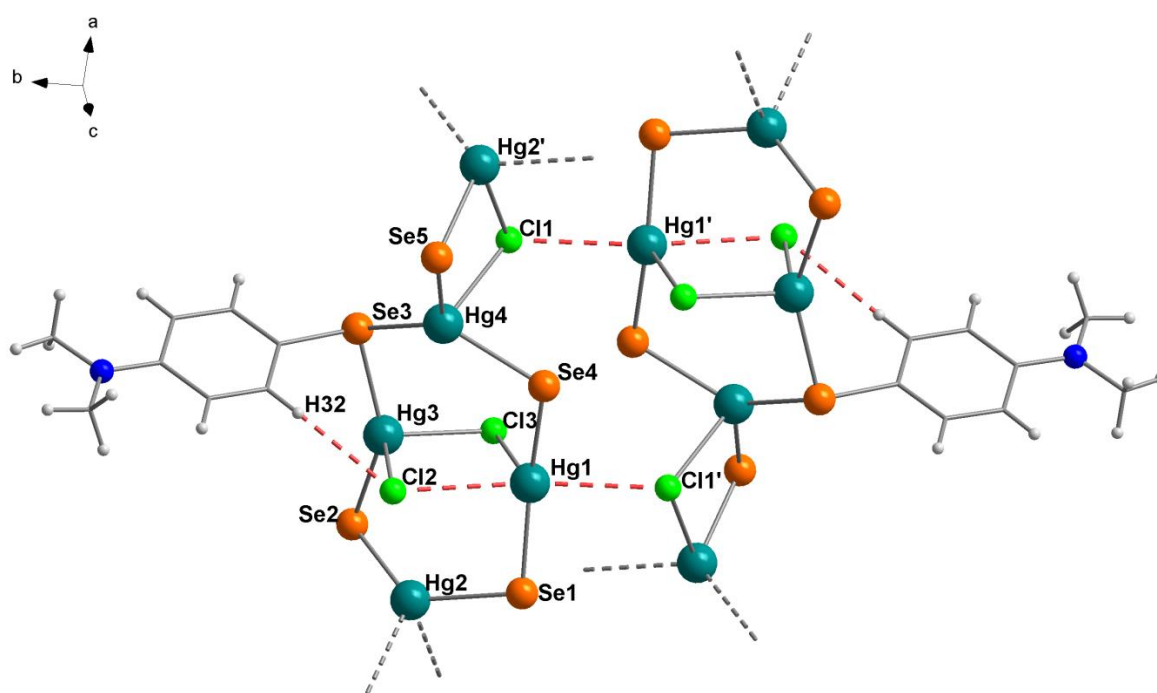


Figura 44. Projeção da estrutura cristalina do composto **6** com os principais átomos nomeados. Os átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram omitidos para maior clareza, com exceção dos átomos pertencentes aos grupamentos arila ligados ao átomo de Se(3). Ligações com comprimentos entre a soma dos raios covalentes e de van der Waals mostradas em cor vermelha e fragmentadas.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Se(4)	2,5051(7)	Se(4)-Hg(1)-Se(1)	162,11(3)
Hg(1)-Se(1)	2,5073(7)	Se(4)-Hg(1)-Cl(3)	96,24(5)
Hg(2)-Se(2)	2,5873(8)	Se(1)-Hg(1)-Cl(3)	101,48(5)
Hg(2)-Se(1)	2,6300(7)	Se(2)-Hg(2)-Se(1)	128,66(2)

Hg(2)-Se(5)	2,6318(8)	Se(2)-Hg(2)-Se(5)	128,43(3)
Hg(3)-Se(3)	2,5404(7)	Se(1)-Hg(2)-Se(5)	102,11(2)
Hg(3)-Se(2)	2,5563(8)	Se(2)-Hg(2)-Cl(1)	91,67(4)
Hg(4)-Se(3)	2,6171(8)	Se(1)-Hg(2)-Cl(1)	95,11(4)
Hg(4)-Se(5)'	2,6273(8)	Se(5)-Hg(2)-Cl(1)	92,20(4)
Hg(4)-Se(4)	2,6275(7)	Se(3)-Hg(3)-Se(2)	145,80(3)
Hg(1)-Cl(3)	2,7203(19)	Se(3)-Hg(3)-Cl(3)	106,06(5)
Hg(2)-Cl(1)	2,8752(17)	Se(2)-Hg(3)-Cl(3)	95,17(5)
Hg(3)-Cl(3)	2,5888(17)	Se(3)-Hg(3)-Cl(2)	100,78(5)
Hg(3)-Cl(2)	2,638(2)	Se(2)-Hg(3)-Cl(2)	99,84(5)
Hg(4)-Cl(1)'	2,7575(17)	Cl(3)-Hg(3)-Cl(2)	103,59(6)
		Se(3)-Hg(4)-Se(5)'	123,75(2)
		Se(3)-Hg(4)-Se(4)	129,64(2)
		Se(5)'-Hg(4)-Se(4)	106,42(3)
		Se(3)-Hg(4)-Cl(1)'	92,92(4)
		Se(5)'-Hg(4)-Cl(1)'	95,01(4)
		Se(4)-Hg(4)-Cl(1)'	86,45(4)

Operações de simetria: (') x-1, y, z.

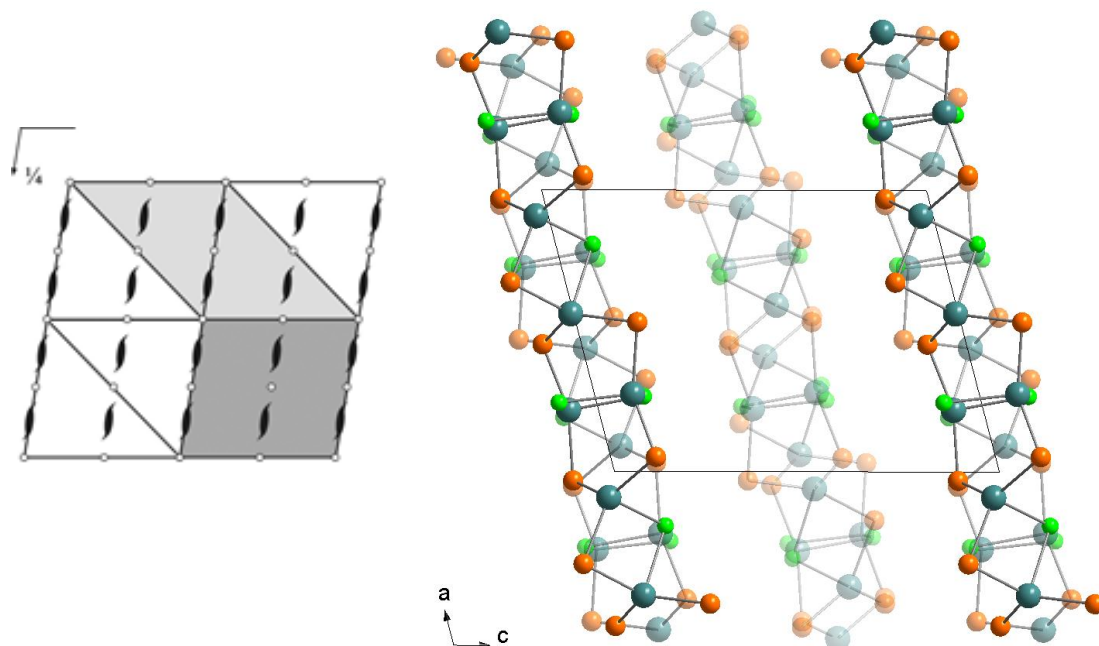


Figura 45. Representação dos operadores de simetria contidos em uma célula unitária vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda);⁵⁸ e projeção do conteúdo da célula unitária do composto **6** na direção cristalográfica [0 1 0] (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

A reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo os dados da *International Tables for Crystallography* para o grupo espacial $P2_1/n$.⁵⁸ Ao comparar o diagrama (região cinza clara da Figura 45 - esquerda) com a projeção do conteúdo da cela do composto **6**, é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação de ordem 2 (2_1) paralelos à direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) perpendicular a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão (i).

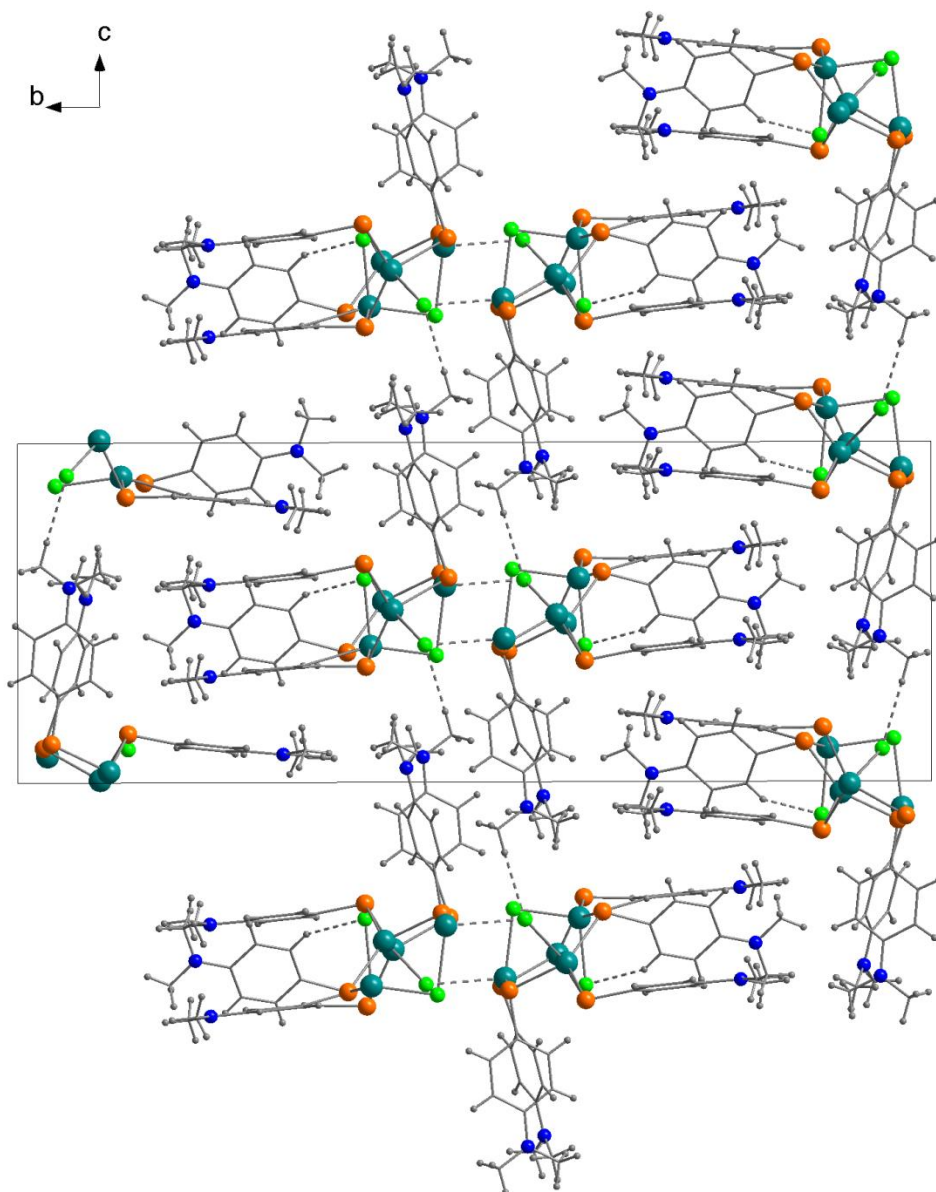


Figura 46. Projeção do conteúdo de cela e do empacotamento cristalino do composto **6** visto na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$.

Na Figura 46 está representado o conteúdo da cela unitária e o empacotamento tridimensional das cadeias poliméricas do composto **6** vistos ao longo da direção cristalográfica [1 0 0]. É possível observar duas cadeias poliméricas, com grupamentos arílicos dispostos de maneira oposta, unidos por interações Cl(1)---Hg(1)' na direção do eixo cristalográfico *b*. Já na direção do eixo cristalográfico *c*, as cadeias poliméricas são unidas por interações entre Cl(1) e H(47a).

Pela análise do espectro de Infravermelho do composto **6** é possível observar as bandas relativas ao grupo N,N-dimetilaminobenzeno, como 2852 cm⁻¹ [$\nu_{as}(\text{CH}_3)$], 2800 cm⁻¹ [$\nu_s(\text{CH}_3)$], 1442 cm⁻¹ [$\delta_s(\text{CH}_3)$] e 1358 cm⁻¹ [$\nu(\text{C-N})$].⁵⁵ O espectro de Infravermelho do composto **6** pode ser visualizado na Figura A.9 do Anexo e outras bandas foram atribuídas na sessão 3.2.2.5 (Capítulo 3 – Sessão Experimental).

Estes resultados mostram que calcogenolatos metálicos com grupamentos arílicos funcionalizados com aminas também podem ser utilizados na síntese de novos *clusters*, compostos com grande potencial em aplicações tecnológicas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

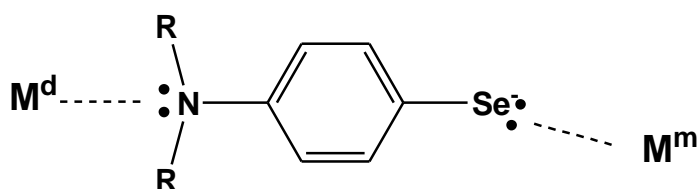
Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho e considerando os objetivos propostos, pode-se concluir que:

- Foram obtidos dois novos selenolatos metálicos: $\text{Hg}[\text{SeC}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{-4}]_2$ (**2a**) e $\text{Hg}[\text{SeC}_6\text{H}_4(\text{NMe}_2)\text{-4}]_2$ (**2b**) além de ser descrita pela primeira vez a estrutura cristalina dos disselenetos **1a** e **1b**.
- Os compostos **2a** e **2b** se mostraram eficientes blocos de montagem na obtenção de novos compostos via reações de redistribuição, sendo obtidos três novos complexos (**3a**, **3b** e **4**), um composto em forma de rede polimérica bidimensional (**5**) e um *cluster* polimérico (**6**), sendo que estes dois últimos resultados consistem em estruturas inéditas também para derivados de outros calcogenolatos metálicos.
- Os compostos obtidos apresentam certas diferenças estruturais quando comparados a compostos derivados de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ obtidos em condições similares, mostrando que os novos blocos de montagem **2a** e **2b** podem levar a estruturas diferenciadas.
- Os compostos foram caracterizados por difração de raios X em monocristal e os resultados de análise elementar e espectroscopia vibracional na região do Infravermelho estão de acordo com as estruturas cristalinas obtidas.

Os resultados apresentados neste trabalho são apenas os primeiros a utilizar os ligantes selenolatos $[\textit{p}\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}]^-$ e $[\textit{p}\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se}]^-$. Pretende-se dar continuidade a este trabalho desenvolvendo-se novas metodologias para a obtenção de compostos diferenciados. Assim sendo, este trabalho tem como propostas e perspectivas futuras:

- Obtenção de outros compostos derivados de **2a** e **2b** a partir de condições reacionais ainda não testadas. Deseja-se principalmente a obtenção de *clusters* e compostos de maior nuclearidade envolvendo o bloco de montagem **2a**.

- Estender as metodologias apresentadas para a obtenção de selenolatos de outros metais, como Cu, Cd, In, Pd e Pt.
- Determinar o *band gap* ótico destes novos compostos através de espectroscopia no UV-Visível, avaliando se a presença de grupamentos amino acarreta diferença significativa nesta propriedade.
- Incorporação de um segundo metal mais duro (Fe, Co, Ni), capaz de se coordenar ao átomo de nitrogênio, na estrutura dos compostos, visando arquiteturas supramoleculares complexas (por exemplo: MOFs onde o átomo de Se se coordena a um íon metálico macio e o átomo de N se coordena a metais de transição mais duros, conforme Esquema 3) e propriedades físico-químicas mais interessantes.



Esquema 3. Motivo estrutural esperado para MOFs ou polímeros de coordenação com ligantes aminobenzenoselenolato, onde M^m é um metal macio e M^d é um metal duro.

- Observar o comportamento dos compostos sintetizados frente a um meio ácido-aquoso, visando à utilização destes para produção fotocatalítica de hidrogênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Henkel, G.; Krebs, B. *Chem. Rev.* 801, 104, **2004**.
2. Stieler, R. Síntese e análise estrutural de *clusters* binários e ternários derivados de *bis*(fenilselenolato) de mercúrio - Hg(SePh)₂. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS/Brasil, 2012.
3. Zhu, N.; Fenske, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1067, **1999**.
4. Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* 4639, 22, **2003**.
5. Klabunde, K. J.; Richards, R. M. *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, **2001**.
6. Yu, S.; Watson, A. D.; *Chem. Rev.* 2353, 99, **1999**.
7. Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* 699, 389, **1997**.
8. Feng, P.; Bu, X.; Zheng, N. *Acc. Chem. Res.* 293, 38, **2005**.
9. 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**.
10. Roof, L. C.; Kolis, J. W. *Chem. Rev.* 1037, 93, **1993**.
11. Corrigan, J. F.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Adv. Mater.* 1867, 21, **2009**.
12. Eichkorn, K.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 235, 288, **1998**.
13. Zahir, F.; Rizwi, S. J.; Haq, S. K.; Khan, R. H., *Envir. Tox. Pharm.* 351, 20, **2005**.
14. Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 3533, 85, **1963**.
15. Ahlrichs, R.; Crawford, N. R. M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; Olkowska-Oetzel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 345, **2006**.
16. Bag, S.; Arachchige, I. U.; Kanatzidis, M. G. *J. Mater. Chem.* 3628, 18, **2008**.
17. Lang, E. S.; Zan, R. A.; Gatto, C. C.; Burrow, R. A.; Vázquez-López, E. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 331, **2002**.
18. Casagrande, G. A.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Hörner, M.; Broch, F. *Inorg. Chim. Acta* 1776, 360, **2007**.
19. Lang, E. S.; Tirloni, B.; Oliveira, G. M.; Villetti, M. A. *Inorg. Chim. Acta* 3114, 362, **2009**.

20. Lang, E. S.; Burrow, R. A.; Stieler, R.; Villetti, M. A. *J. Organomet. Chem.* 3039, 694, **2009**.
21. Lang, E. S.; Stieler, R.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 1760, 29, **2010**.
22. Lang, E. S.; Back, D. F.; Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* 1966, 695, **2010**.
23. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Lago, A. B.; Vázquez-López, E. M. *J. Clust. Sci.* 467, 20, **2009**.
24. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Villetti, M. A. *J. Clust. Sci.* 459, 19, **2008**.
25. Chatterjee, D. *Catalysis Communications*, 336, 11, **2010**.
26. Rosseler, O.; Shankar, M. V.; Du, M. K.; Schmidlin, L.; Keller, N.; Keller, V. *Journal of Catalysis*, 179, 269, **2010**.
27. Smith, B.; Shantha, M. S. *Int. Journal of Chemical Reactor Engineering*, 1, 5, **2007**.
28. Goula, M.; Kontou, S. K.; Tsiakaras, P. E. *Applied Catalysis B-Environmental*, 135, 49, **2004**.
29. Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Olkowska-Oetzel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 74, **2007**.
30. Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2797, 36, **1997**.
31. Eichhöfer, A.; Aharoni, A.; Banin, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2415, 628, **2002**.
32. Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Deveson, A. C.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Lohde, A.; Woggon, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2215, 35, **1996**.
33. Bettenhausen, M.; Fenske, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1245, 624, **1998**.
34. Eichhöfer, A.; Tröster, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2253, **2002**.
35. Eichhöfer, A.; Deglmann, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 349, **2004**.
36. Fenske, D.; Hachgenei, J.; Rogel, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 982, 23, **1984**.
37. Lang, E.S.; Dias, M. M.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 784, 626, **2000**.
38. Lang, E.S.; Dias, M. M.; dos Santos, S. S.; Abram, U.; Vázquez-López, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462, 630, **2004**.
39. Tirloni, B.; Back, D. F.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; E. S.; Burrow, R. A.; Villetti, M. A. *J. Braz. Chem. Soc.* 1230, 21, **2010**.
40. Stieler, R.; Bublitz, F.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 137, 35, **2012**.
41. Tirloni, B.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 126, 62, **2013**.

42. Mugesh, G.; Singh, H. B.; Patel, R. P.; Butcher, R. J., *Inorg. Chem.* 2663, 37, **1998**.
43. Kersting, B.; Siebert, D., *Eur. J. Inorg. Chem.* 189, **1999**.
44. Hsieh, C-H.; Hsu, I-J.; Lee, C-M.; Ke, S-C.; Lee, G-H.; Wang, Y.; Chen, J-M.; Lee, J-F.; Liaw, W-F., *Inorg. Chem.* 3925, 42, **2003**.
45. Chakraborty, T.; Srivastava, K.; Singh, H. B.; Butcher, R. J., *J. Organomet. Chem.* 2782, 696, **2011**.
46. Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Laguna, A.; Kulksar, M.; Silvestru, C., *Inorg. Chem.* 4134, 48, **2009**.
47. Pop, A.; Rosca, D.; Mitea, R.; Silvestru, A., *Inorg. Chim. Acta* 235, 405, **2013**.
48. Pöllnitz, A.; Silvestru, C.; Carpentier, J-F.; Silvestru, A., *Dalton Trans.* 5060, 41, **2012**.
49. Eikens, W.; Kienitz, C.; Jones, P. G.; Thöne, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 83, **1994**.
50. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*. Third Edition; Pergamon Press: Grã Bretanha, **1988**.
51. Sheldrich, G. M. *SHELX-2013, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen: Alemanha, **2013**.
52. Sheldrich, G. M. *SHELX-2013, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen: Alemanha, **2013**.
53. Brandenburg, K.; Berndt, M., "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System". *J. Appl. Cryst.* 1028, 32, **1999**.
54. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press: New York, **1964**.
55. Kachanov, A. V.; Slabko, O. Y.; Baranova, O. V.; Shilova, E. V.; Kaminskii, V. A., *Tetrahedron Letters* 4461, 45, **2004**.
56. Plano, D.; Baquedano, Y.; Moreno-Mateus, D.; Font, M.; Jimenez-Ruiz, A.; Palop, J. A.; Sanmartin, C., *Eur. J. Medicinal Chem.* 3315, 46, **2011**.
57. Krief, A.; Dumont, W.; Delmotte, C., *Angew. Chem. Int. Ed.* 1669, 39, **2000**.
58. Hahn, T., *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*. Fifth Edition; Springer: 2005.

ANEXOS – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO E DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

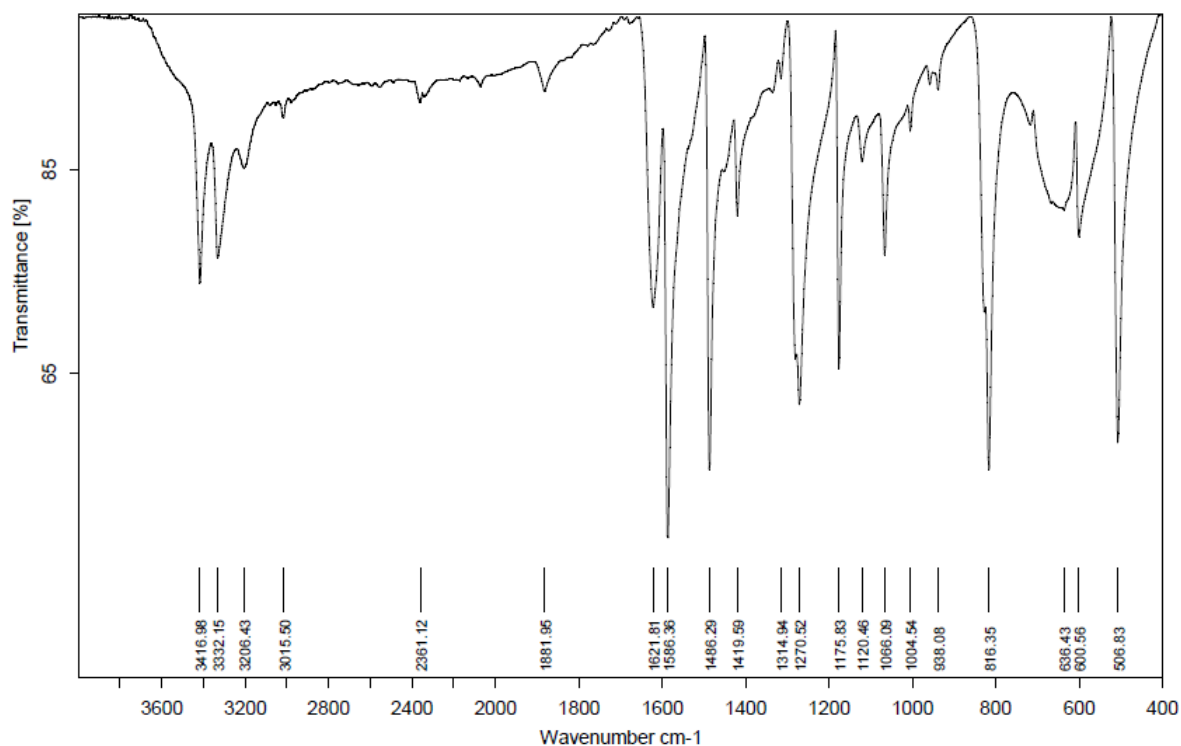


Figura A.1. Espectro de infravermelho do composto (4-H₂NC₆H₄Se)₂ (1a).

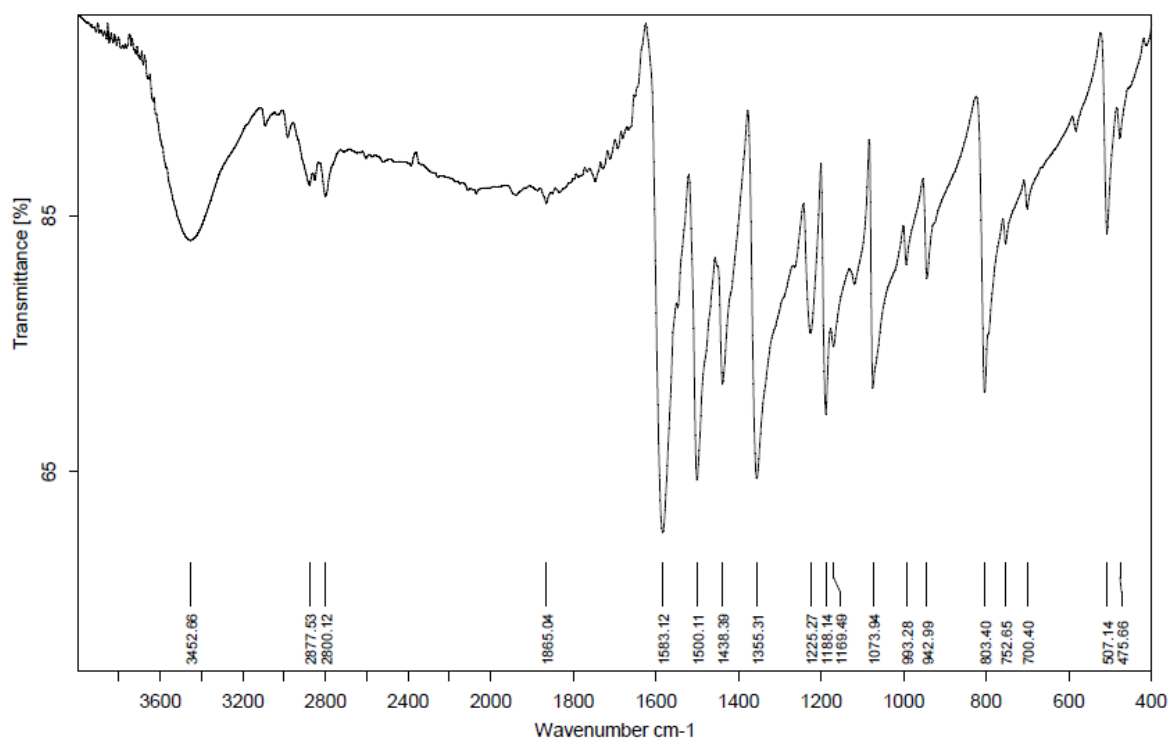


Figura A.2. Espectro de infravermelho do composto (4-Me₂NC₆H₄Se)₂ (1b).

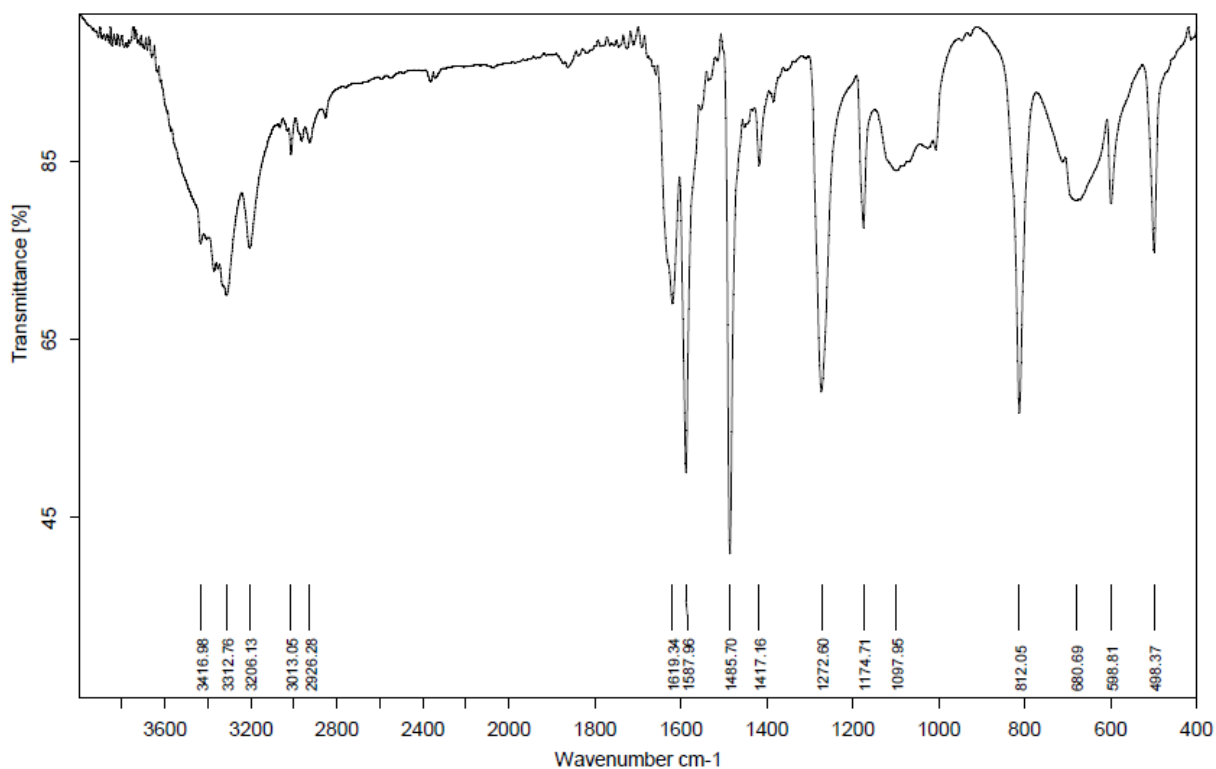


Figura A.3. Espectro de infravermelho do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2-4)_2$ (2a).

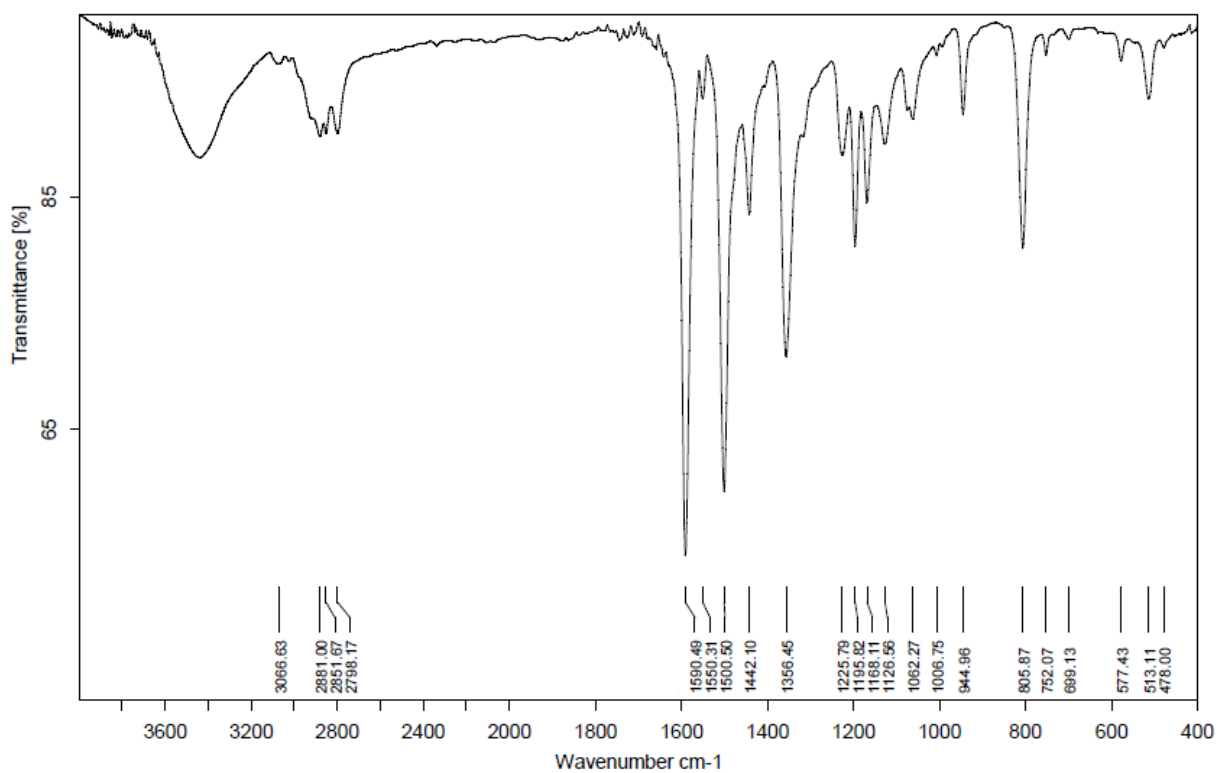


Figura A.4. Espectro de infravermelho do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_2$ (2b).

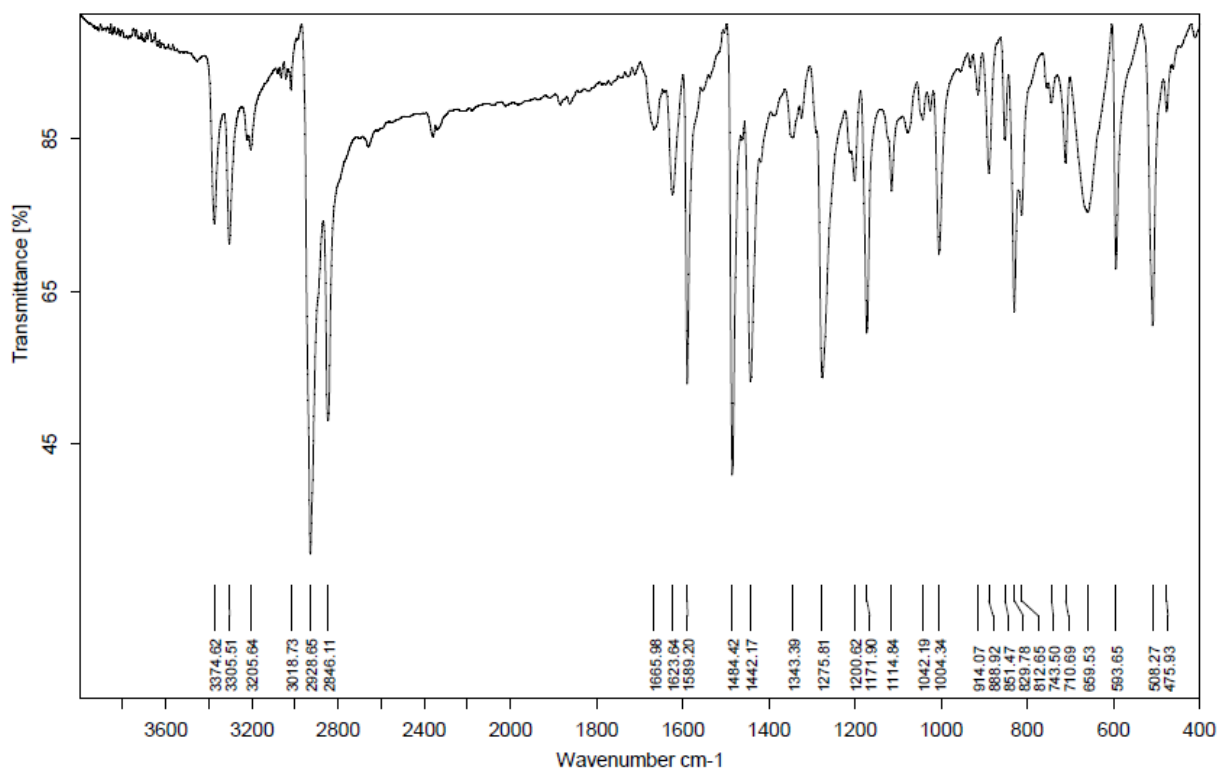


Figura A.5. Espectro de infravermelho do composto $\text{HgI}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)$ (**3a**).

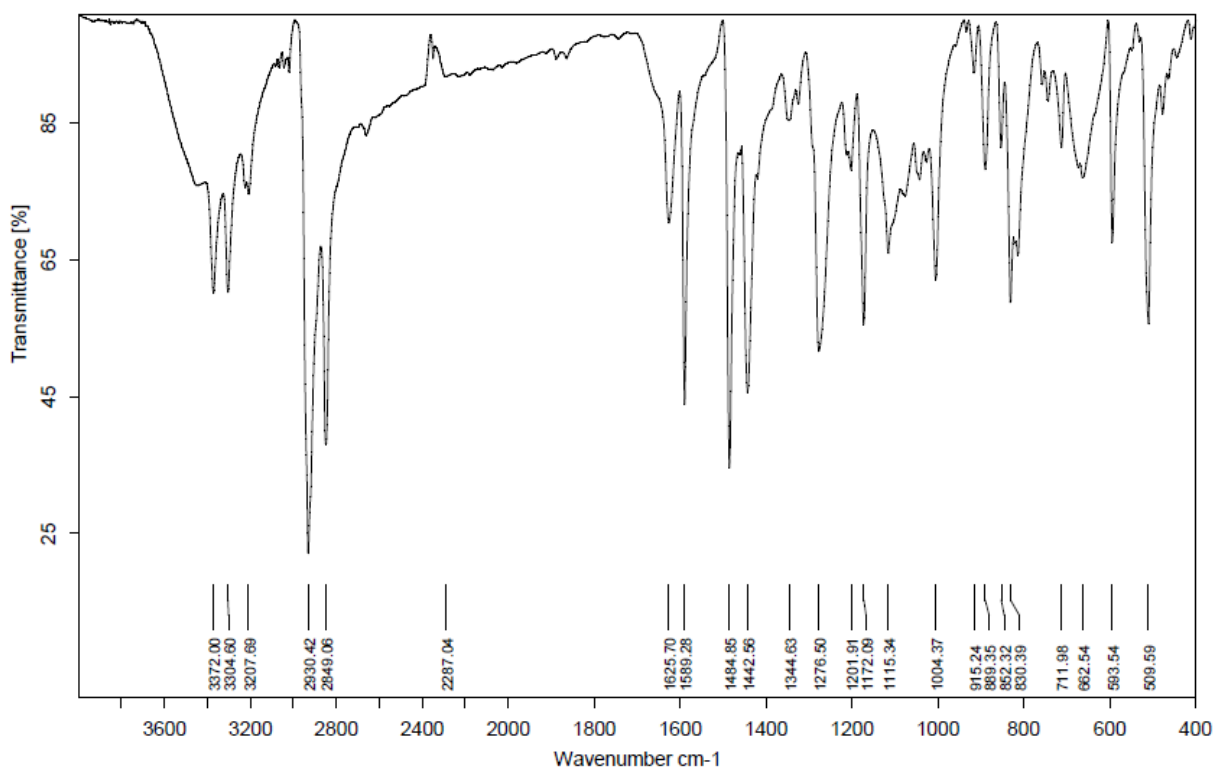


Figura A.6. Espectro de infravermelho do composto $\text{HgBr}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)$ (**3b**).

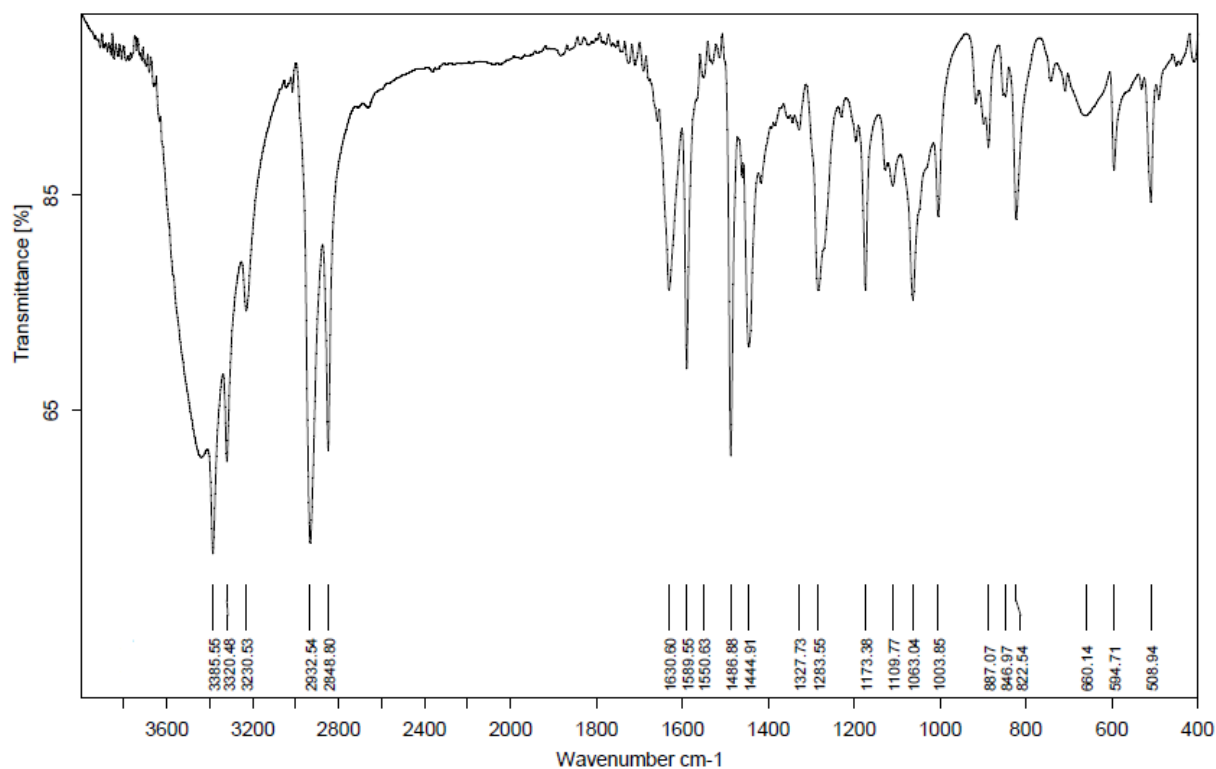


Figura A.7. Espectro de infravermelho do composto $[\text{HgCl}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})(\text{PCy}_3)]_2 \cdot 2\text{THF}$ (4).

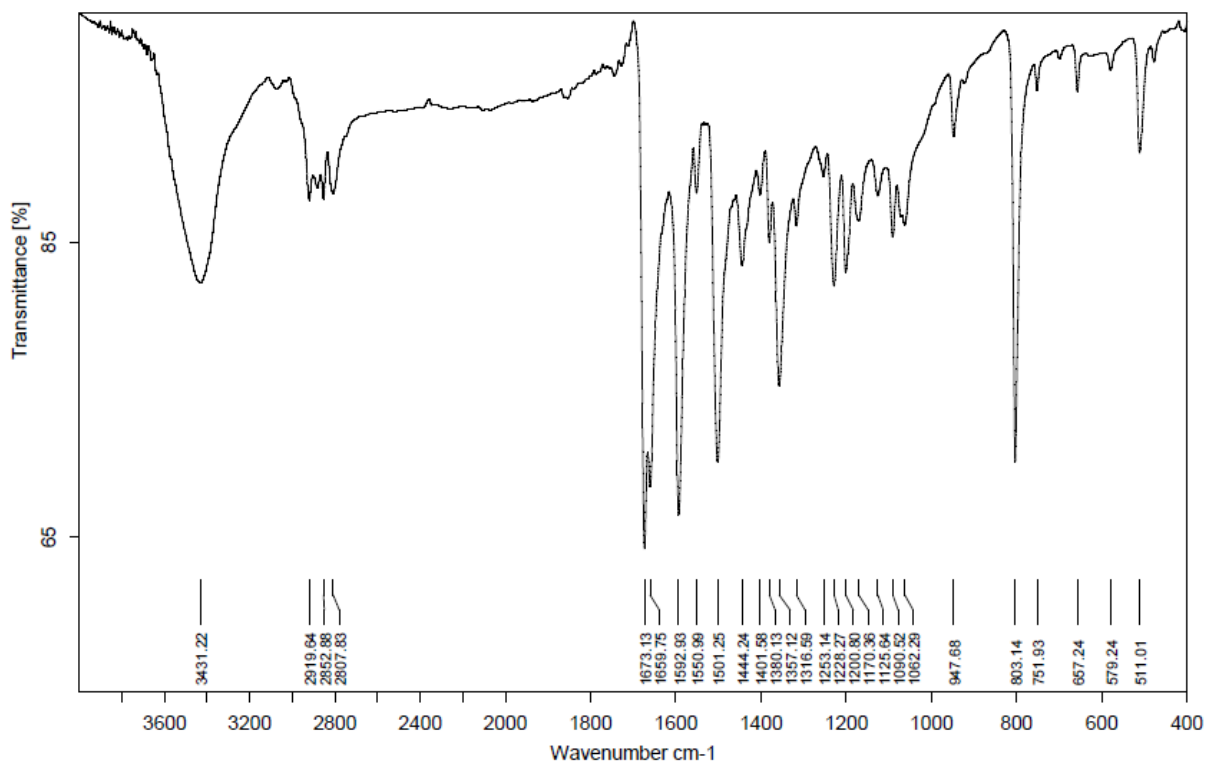


Figura A.8. Espectro de infravermelho do composto $\{[\text{Hg}_2\text{Br}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4})_2]\text{DMF}\}_n$ (5).

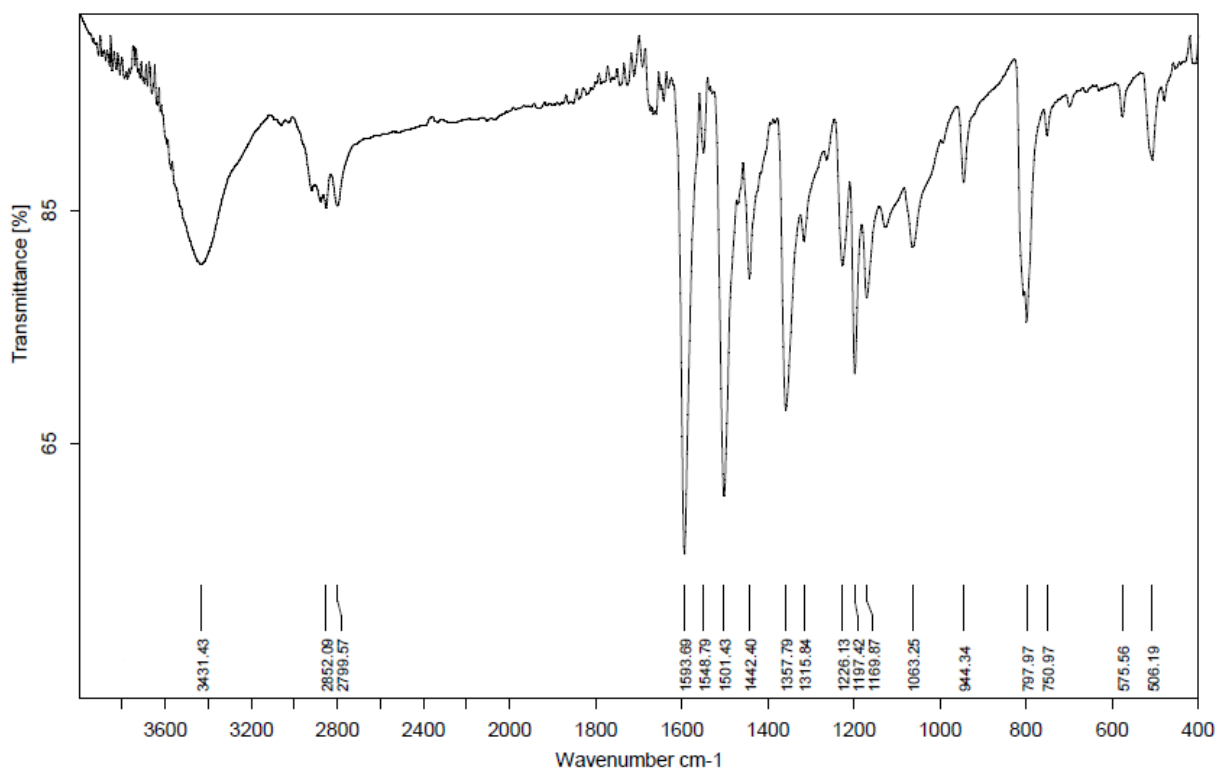


Figura A.9. Espectro de infravermelho do composto $[\text{Hg}_4\text{Cl}_3(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-4)_5]_n$ (**6**).

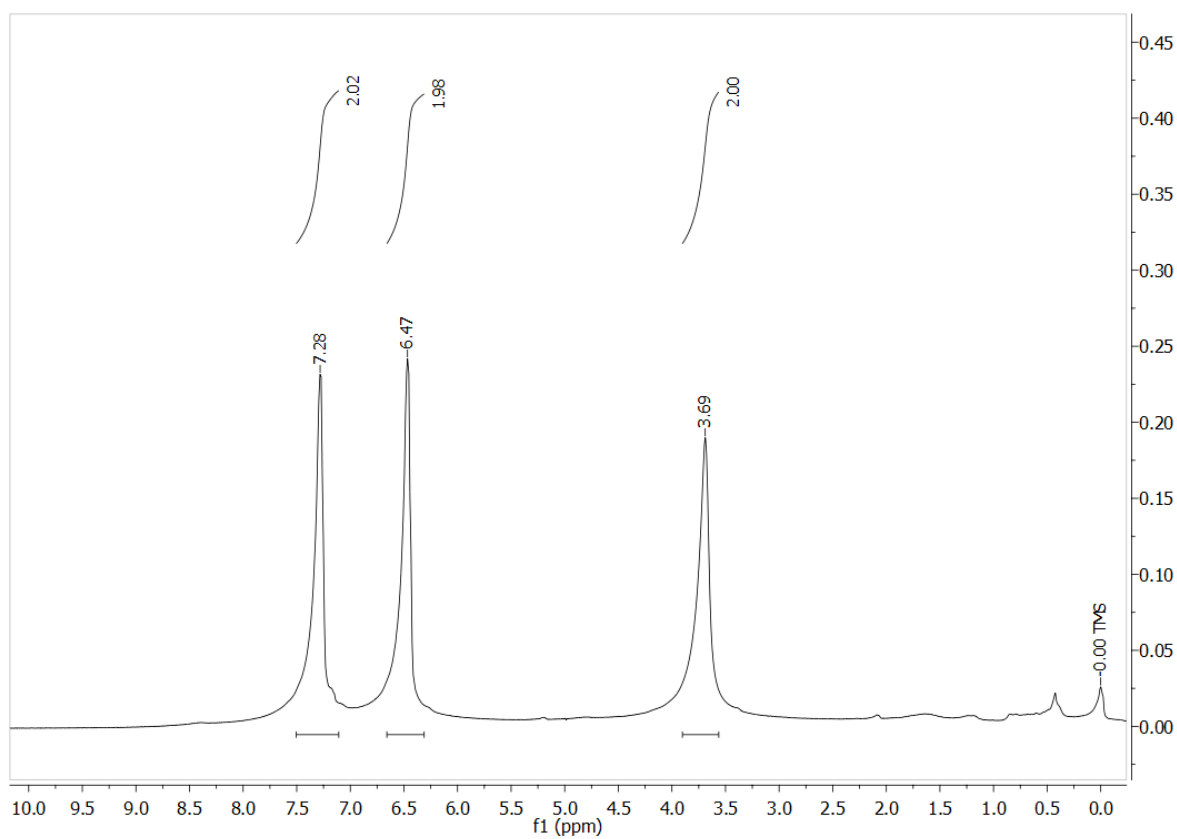


Figura A.10. Espectro de RMN ^1H do composto $(4\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (**1a**).

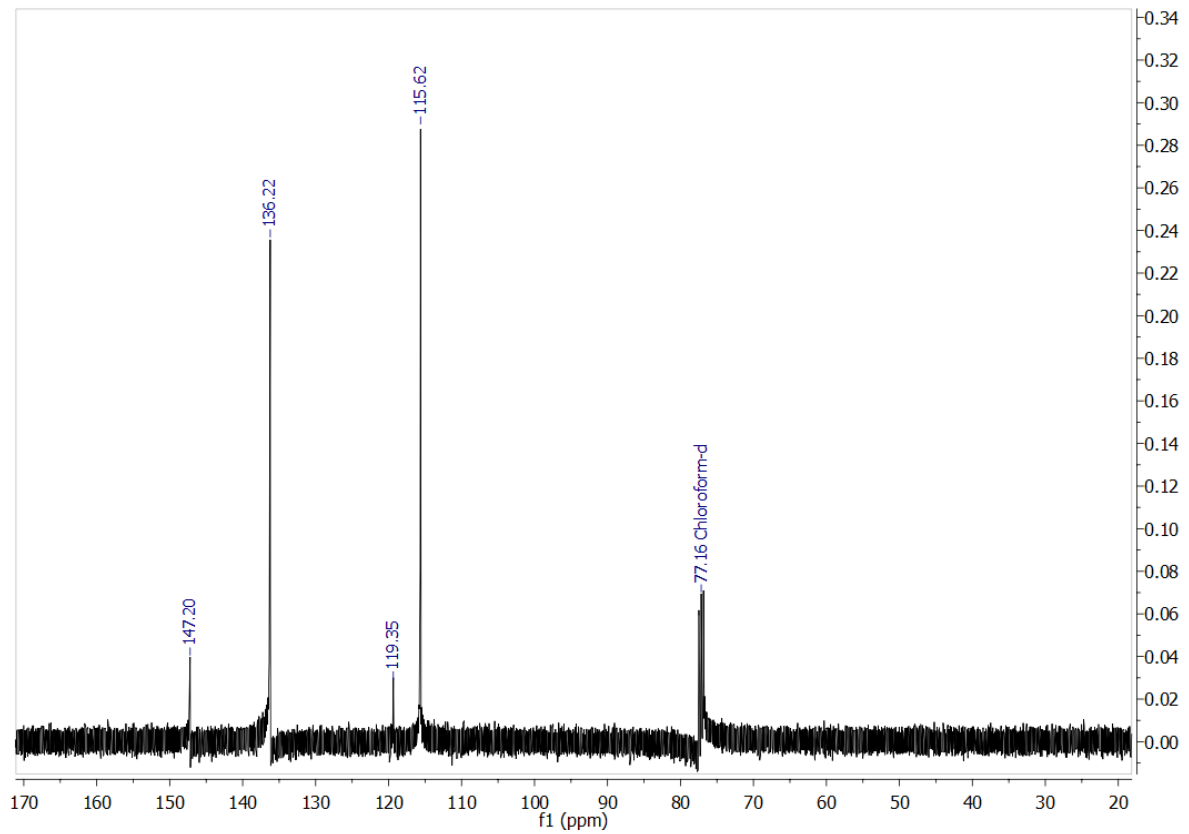


Figura A.11. Espectro de RMN ¹³C do composto (4-H₂NC₆H₄Se)₂ (**1a**).

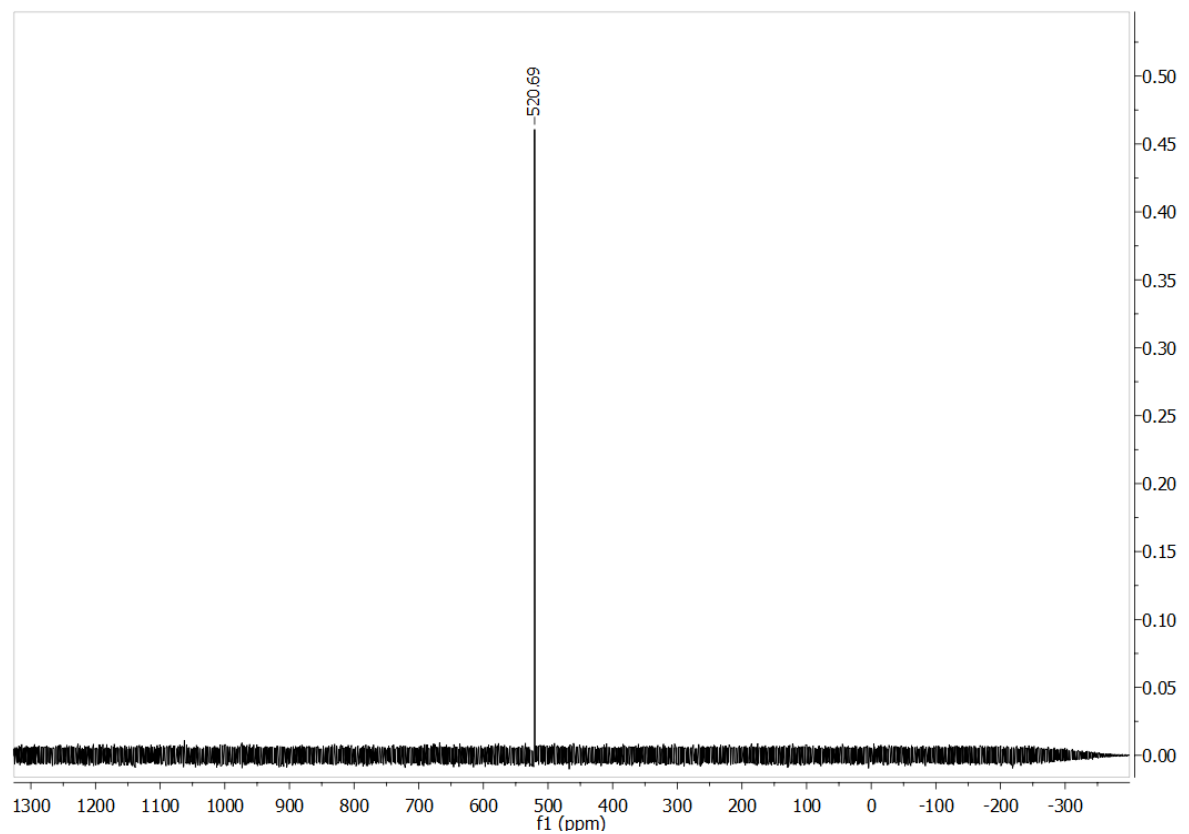


Figura A.12. Espectro de RMN ⁷⁷Se do composto (4-H₂NC₆H₄Se)₂ (**1a**).

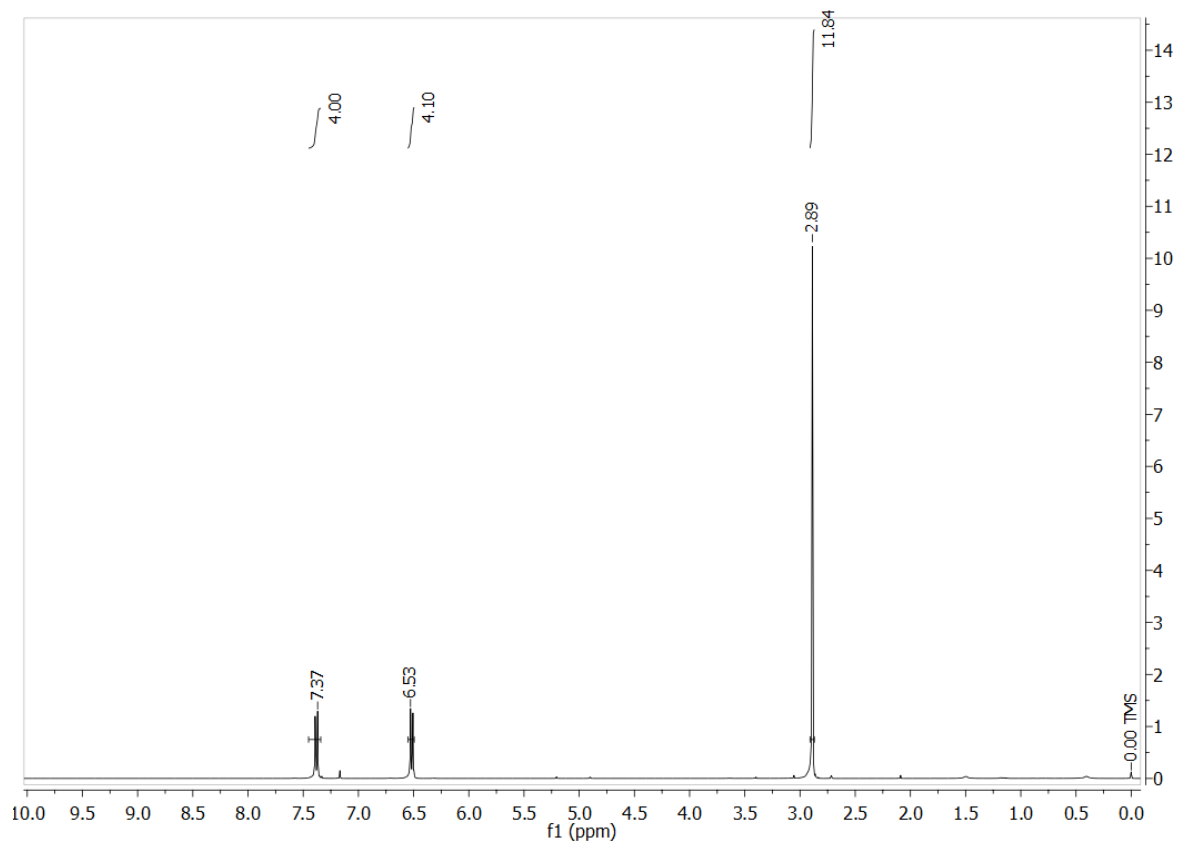


Figura A.13. Espectro de RMN ^1H do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (**1b**).

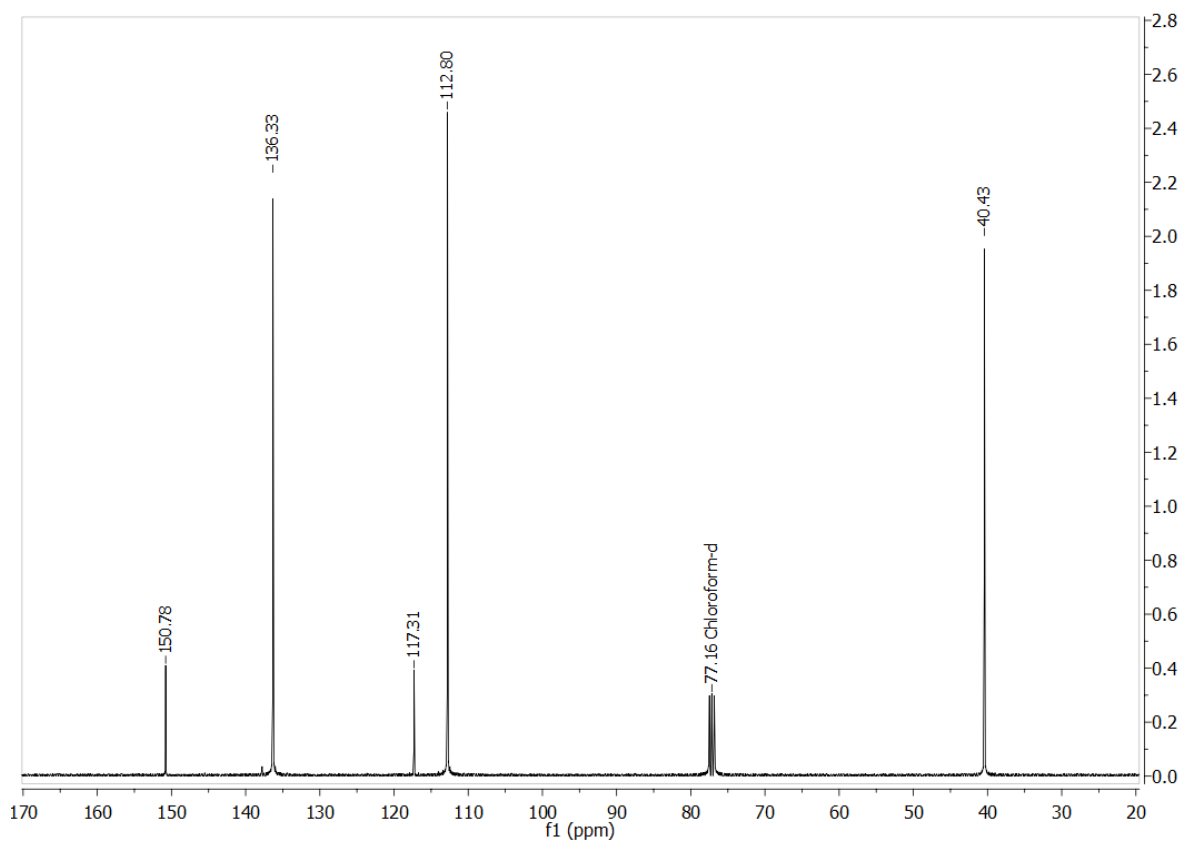


Figura A.14. Espectro de RMN ^{13}C do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (**1b**).

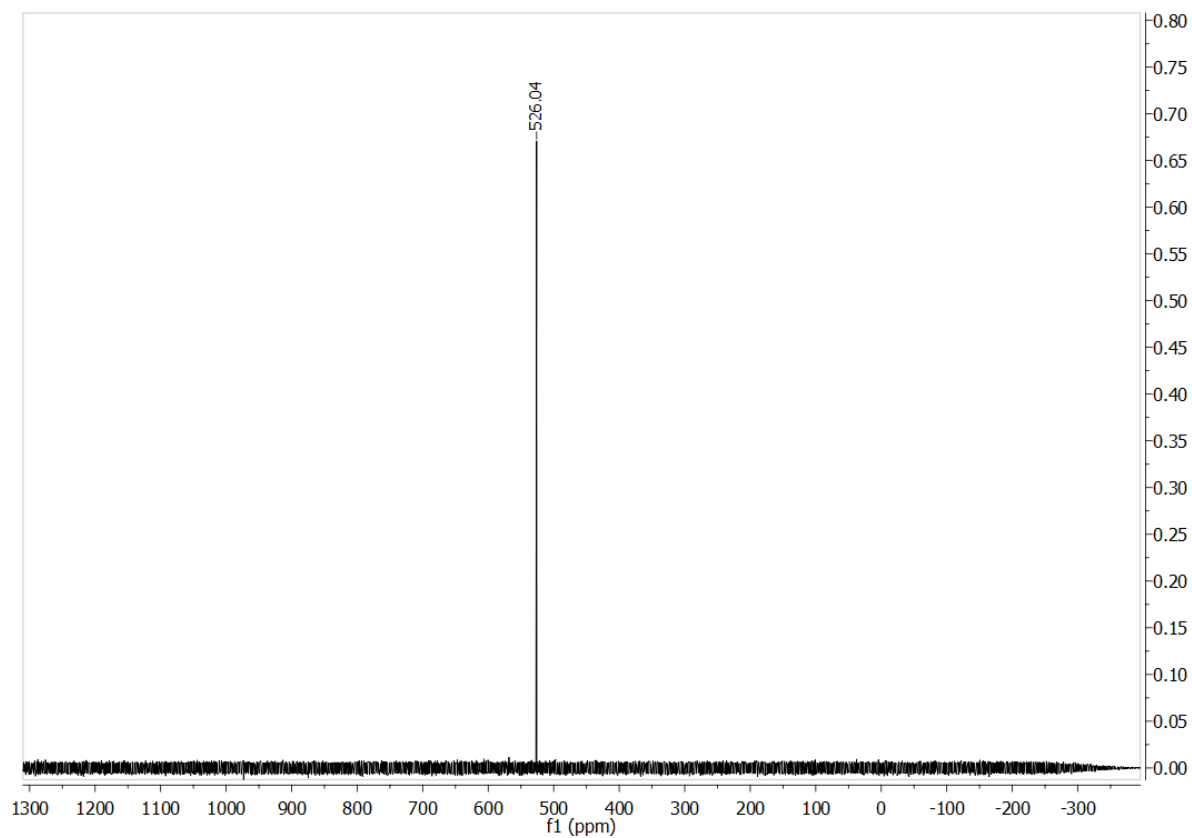


Figura A.15. Espectro de RMN ^{77}Se do composto $(4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ (**1b**).

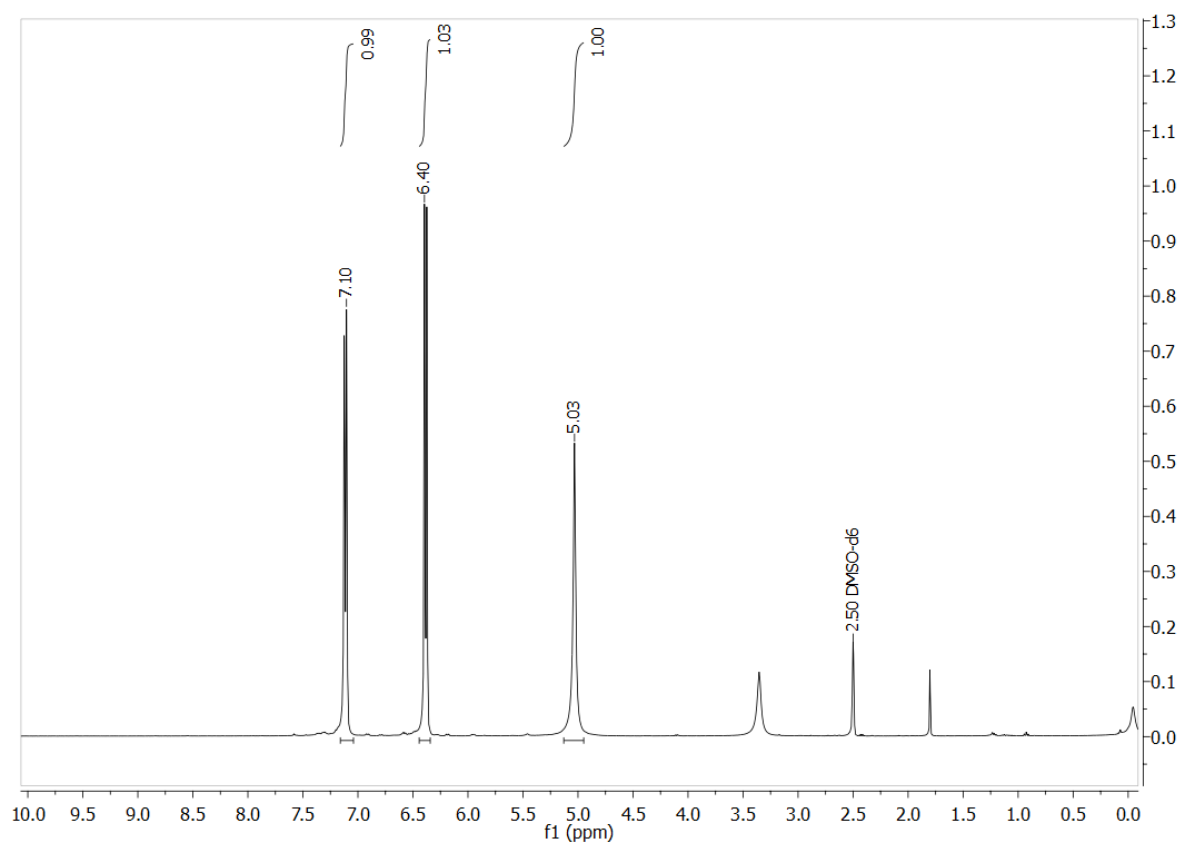


Figura A.16. Espectro de RMN ^1H do composto $\text{Hg}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4})_2$ (**2a**).

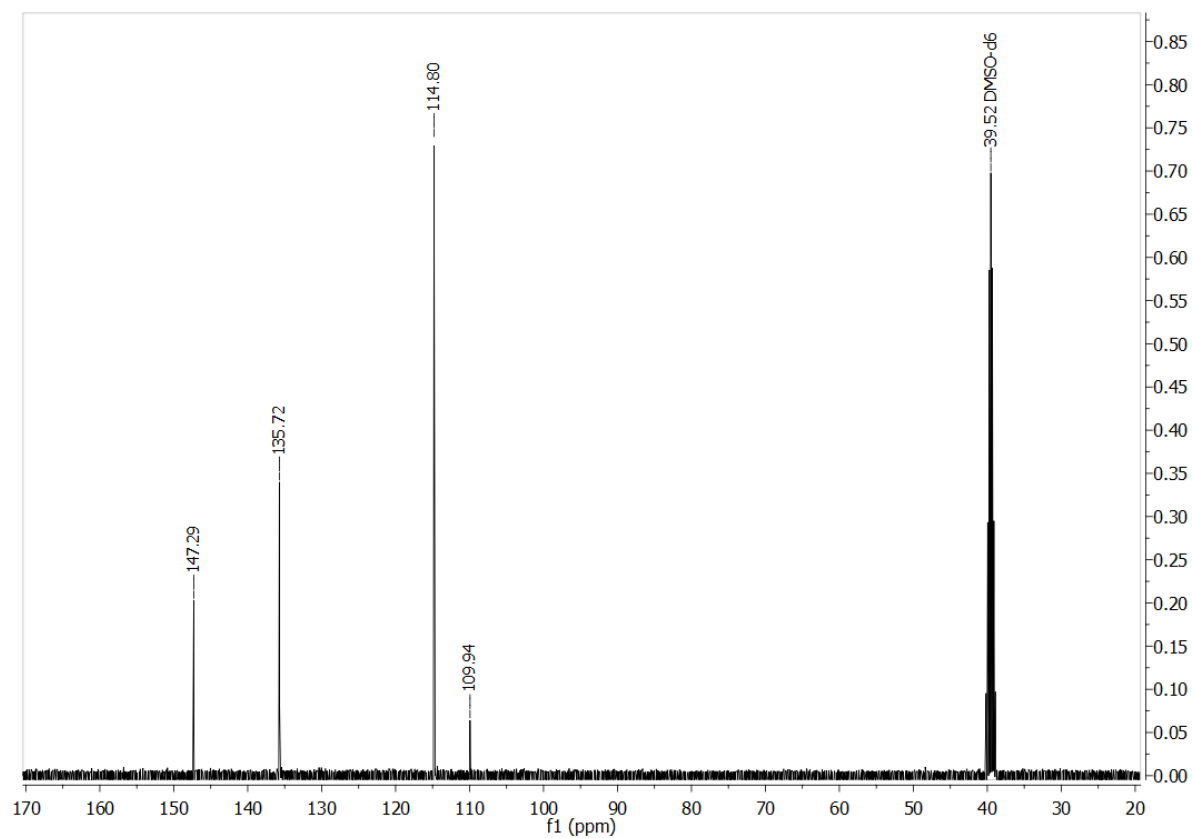


Figura A.17. Espectro de RMN ¹³C do composto Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ (**2a**).

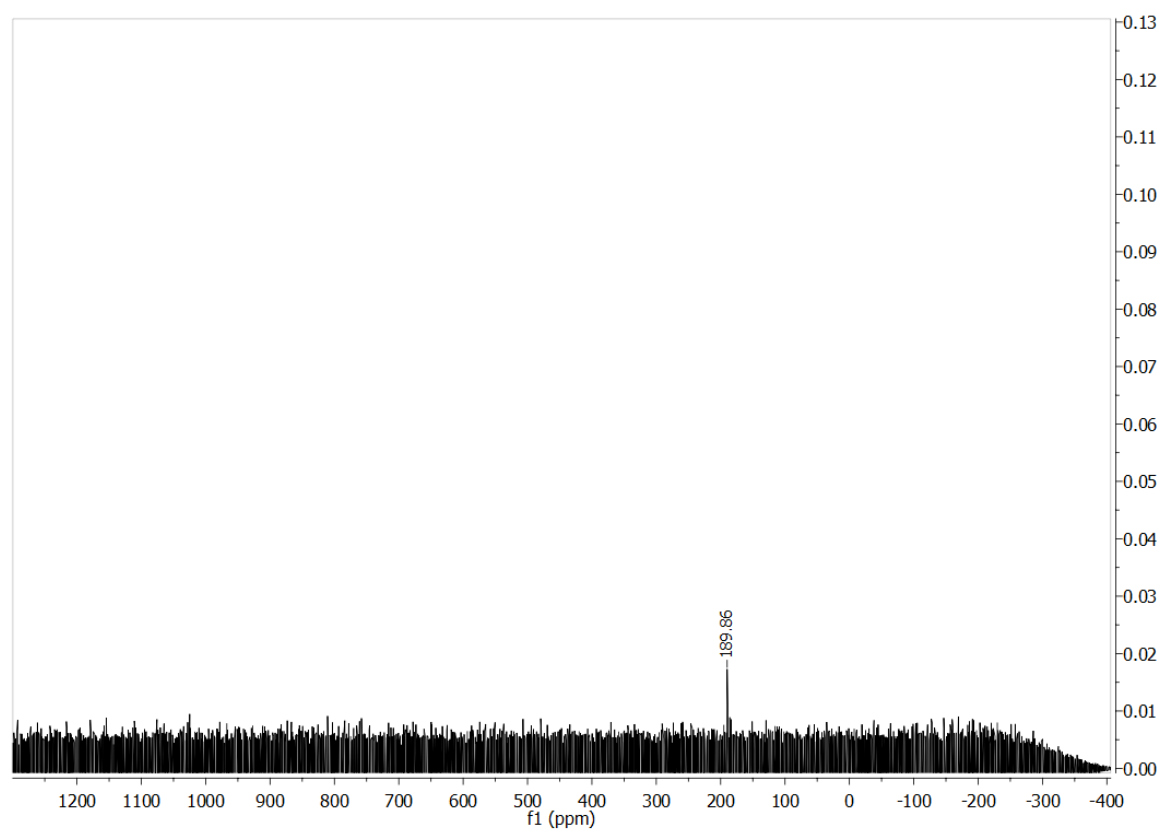


Figura A.18. Espectro de RMN ⁷⁷Se do composto Hg(SeC₆H₄NH₂-4)₂ (**2a**).