



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

Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Binários e Ternários Derivados de *Bis*(fenilselenolato) de Mercúrio – Hg(SePh)₂

Tese de Doutorado

Rafael Stieler

Santa Maria, RS, Brasil

2012

Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Binários e Ternários Derivados de *Bis*(fenilselenolato) de Mercúrio – Hg(SePh)₂

por

Rafael Stieler

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang

Santa Maria, RS, Brasil

2012

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

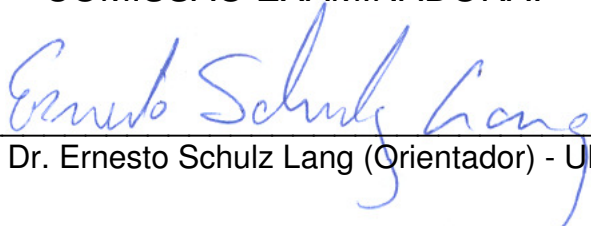
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Binários e Ternários
Derivados de *Bis*(fenilselenolato) de Mercúrio – Hg(SePh)₂**

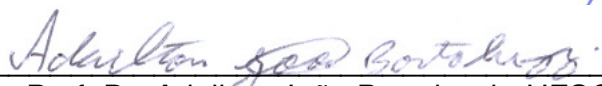
elaborada por
Rafael Stieler

como requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Química

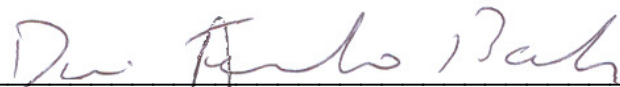
COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang (Orientador) - UFSM



Prof. Dr. Adailton João Bortoluzzi - UFSC



Prof. Dr. Davi Fernando Back - UFSM



Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira - UFSM



Profa. Dra. Vanessa Schmidt Giacomelli - UFSM

Santa Maria, 30 de Março de 2012.

*Aos meus pais, Lúrio e Cleusa, pelo
carinho, pela amizade, pelo amor e
pelas palavras de incentivo.*

Agradecimentos

À Deus, pelo dom da vida, pela maravilhosa família e pelos verdadeiros amigos.

Aos meus familiares, pelo apoio, incentivo e carinho durante todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang, pela orientação, conhecimentos transmitidos e amizade construída durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Gelson Manzoni de Oliveira, pelo imenso auxílio nos artigos, pelo conhecimento transmitido e pela valiosa ajuda neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Clovis Peppe, Prof. Dr. Marcos A. Villetti e Prof. Dr. Robert A. Burrow, pelas conversas e ajuda durante toda a minha formação acadêmica.

Ao Prof. Dr. Adailton J. Bortoluzzi, Prof. Dr. Davi F. Back e Profa. Dra. Vanessa S. Giacomelli, pelas sugestões de melhoria deste trabalho e pela participação na Banca do Exame de Qualificação e da Defesa.

Aos estimados colegas do LMI, pelo convívio, companheirismo e sobretudo pela amizade construída durante esses anos.

Ao Fabrício Bublitz e à Camila Cechin, alunos que tive a oportunidade de orientar e que contribuíram diretamente no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Rafael Block Samulewski e Júlio César da Rocha, pelas análises de espectroscopia no ultravioleta-visível.

Ao Maico e Diego Furlanetto, pela verdadeira e sólida amizade.

Aos amigos de Maravilha-SC, pelas conversas, companheirismo e momentos vividos juntos.

Aos amigos e colegas de Santa Maria-RS, pelos bons momentos vividos, pelas conversas e pela amizade desde o tempo de graduação.

Aos funcionários da Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, Valéria e Ademir.

Ao CNPq pela bolsa concedida e aos demais órgãos de fomento (CAPES e FAPERGS) pelo financiamento dos projetos de pesquisa.

Resumo

Tese de Doutorado em Química Inorgânica
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Síntese e Análise Estrutural de *Clusters* Binários e Ternários Derivados de *Bis*(fenilselenolato) de Mercúrio – Hg(SePh)₂

Autor: Rafael Stieler
Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Santa Maria, 30 de Março de 2012.

Este manuscrito apresenta o estudo relacionado à síntese e análise estrutural de *clusters* binários e ternários derivados de *bis*(fenilselenolato) de mercúrio - Hg(SePh)₂. A reação de Hg(SePh)₂ com sais de metais como Mg(II), Fe(II), Co(II) e Ni(II) levou à formação de uma série de *clusters* binários [M(DPPMO₂)₃][Hg₄X₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O e [M(DMF)₆][Hg₈SeX₄(SePh)₁₂]. A reação de Hg(SePh)₂ com fosfino-complexos derivados de Cu(I) levou à formação de uma série de *clusters* ternários [HgCu₂X₂(SePh)₂(PPh₃)₄] e [Hg₆Cu₄(SePh)₁₆]. Quando Hg(SePh)₂ foi reagido com tiociano-complexos dos metais de transição Co(II) e Ni(II), foram obtidos os polímeros de coordenação heterometálicos [M(DMF)₂(NCS)₄(HgSePh)₂]_n. Observou-se também, ao longo das reações desenvolvidas neste trabalho, a formação do produto secundário [Hg₃(SePh)₅(O₂SePh)]_n, originado da oxidação do ligante fenilselenolato. Efetuou-se um estudo estrutural desses compostos no estado sólido, utilizando como ferramenta principal a difração de raios X em monocristal. Outras metodologias de análise como difração de raios X em pó, análise elementar e espectroscopia no infravermelho também foram utilizadas para a caracterização dos compostos. Os *clusters* obtidos neste trabalho tiveram ainda seu *band gap* no estado sólido determinado através de espectroscopia no ultravioleta-visível.

Palavras-chaves: *clusters*, fenilselenolato de mercúrio, difração de raios X.

Abstract

Doctoral Thesis in Chemistry
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

Synthesis and Structural Analysis of Binary and Ternary Clusters Derivatives from Mercury *Bis*(phenylselenolate) - Hg(SePh)₂

Author: Rafael Stieler
Academic Advisor: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Santa Maria, March 30th 2012.

This work deals with the synthesis and structural analysis of binary and ternary clusters derivatives from mercury *bis*(phenylselenolate) - Hg(SePh)₂. The reaction of Hg(SePh)₂ with Mg(II), Fe(II), Co(II) and Ni(II) metal salts led to the formation of a series of binary clusters [M(DPPMO₂)₃][Hg₄X₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O and [M(DMF)₆][Hg₈SeX₄(SePh)₁₂]. The reaction of Hg(SePh)₂ with Cu(I) phosphine complexes led to the formation of a series of ternary clusters [HgCu₂X₂(SePh)₂(PPh₃)₄] and [Hg₆Cu₄(SePh)₁₆]. When Hg(SePh)₂ was reacted with Co(II) and Ni(II) thiocyanide complexes, the heterometallic coordination polymers [M(DMF)₂(NCS)₄(HgSePh)₂]_n were obtained. Furthermore, the formation of a by-product [Hg₃(SePh)₅(O₂SePh)]_n was observed. It is formed by the oxidation of the phenylselenolate ligand. A structural study in the solid state of these compounds was carried out using single crystal X-ray diffraction. Other analytical methodologies such as powder X-ray diffraction, elemental analysis and infrared spectroscopy were also used for the characterization of the compounds. The band gap in the solid state was measured for the obtained clusters compounds through ultraviolet-visible spectroscopy.

Keywords: clusters, mercury phenylselenolate, X-ray diffraction.

Lista de Figuras

Figura 1. a) Estrutura do adamantano, b) estrutura frequentemente encontrada nos <i>clusters</i> derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos, c) esfera de coordenação dos átomos de metais completada pelo ligante.....	11
Figura 2. Representação esquemática de <i>clusters</i> supertetraedros.....	12
Figura 3. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Eu}_2\text{Hg}_2(\text{SePh})_8(\text{THF})_6]\cdot 2\text{THF}$	13
Figura 4. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Yb}_4\text{Hg}_2\text{Se}_6(\text{SePh})_4(\text{Py})_8]$	14
Figura 5. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$	15
Figura 6. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$	16
Figura 7. Representação da estrutura polimérica do composto $\text{Hg}(\text{SePh})_2$	17
Figura 8. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$	18
Figura 9. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$	19
Figura 10. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$	20
Figura 11. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$	21
Figura 12. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$	22
Figura 13. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{Py})]_n$	23
Figura 14. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$	24
Figura 15. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_7\text{Cl}_3(\text{SePh})_{11}]_n$	25
Figura 16. Representação da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$	26

Figura 17. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{X}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ onde $M = \text{Mg}$, $X = \text{Cl}$ (1a), Br (1b), I (1c); $X = \text{Br}$, $M = \text{Fe}$ (2), Co (3), Ni (4).....	55
Figura 18. Projeção do <i>cluster</i> aniônico presente na estrutura dos compostos 1(a-c) e 2-4 com os principais átomos nomeados.....	56
Figura 19. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica dos compostos 1(a-c) e 2-4 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	64
Figura 20. Espectro de infravermelho do composto 1a	65
Figura 21. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 1a	67
Figura 22. Espectro de absorção dos compostos 1(a-c) na região do UV-Vis.....	67
Figura 23. Espectro de absorção dos compostos 2-4 na região do UV-Vis.....	68
Figura 24. Espectro de absorção dos compostos 2-4 evidenciando a região das transições d-d.....	69
Figura 25. Diagrama evidenciando a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para os íons $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$, $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ e $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ dos compostos 2-4 , respectivamente.....	70
Figura 26. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]$ onde $M = \text{Mg}$, $X = \text{Cl}$ (5a), Br (5b), I (5c); $X = \text{Cl}$, $M = \text{Fe}$ (6), Co (7), Ni (8).....	72
Figura 27. Projeção do <i>cluster</i> aniônico presente na estrutura dos compostos 5(a-c) e 6-8 com os principais átomos nomeados.....	73
Figura 28. Operadores de simetria contidos na cela unitária cúbica vinculada ao grupo espacial $F(-4)3c$ e projeção do conteúdo da cela unitária cúbica dos compostos 5(a-c) e 6-8 na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$	78
Figura 29. Espectro de infravermelho do composto 5a	79
Figura 30. Espectro de absorção dos compostos 5(a-c) na região do UV-Vis.....	81
Figura 31. Espectro de absorção dos compostos 6 e 8 na região do UV-Vis.....	81

Figura 32. Diagrama evidenciando a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para os íons $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$, $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ e $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ dos compostos 6-8 , respectivamente.....	83
Figura 33. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[\text{HgCu}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ onde $\text{X} = \text{Cl}(\mathbf{9a})$, $\text{Br}(\mathbf{9b})$ e $\text{I}(\mathbf{9c})$	85
Figura 34. Operador de simetria contido na cela unitária triclínica vinculada ao grupo espacial $P(-1)$ e projeção do conteúdo da cela unitária triclínica dos compostos 9(a-c) na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$	89
Figura 35. Projeção da estrutura molecular do <i>cluster</i> $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ (10).....	90
Figura 36. Projeção do núcleo do <i>cluster</i> 10 com os principais átomos nomeados.....	91
Figura 37. Operadores de simetria contidos na cela unitária cúbica vinculada ao grupo espacial $F23$ e projeção do conteúdo da cela unitária cúbica do composto 10 na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$	93
Figura 38. Espectro de infravermelho do composto 9a	94
Figura 39. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 9a	96
Figura 40. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 10	96
Figura 41. Espectro de absorção dos compostos 9(a-c) e 10 na região do UV-Vis.....	97
Figura 42. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[\text{M}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\overline{\text{HgSePh}})_2]_n$ onde $\text{M} = \text{Co}(\mathbf{11})$ e $\text{Ni}(\mathbf{12})$	99
Figura 43. Projeção da cadeia polimérica dos compostos 11 e 12 ao longo do plano cristalográfico bc	100
Figura 44. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclínica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclínica dos compostos 11 e 12 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	103
Figura 45. Espectro de infravermelho do composto 11	104
Figura 46. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 11	105

Figura 47. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (13).....	107
Figura 48. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto 13 ao longo do eixo cristalográfico <i>b</i>	107
Figura 49. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto 13 na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	110
Figura 50. Projeção de duas cadeias poliméricas do composto 13 na cela unitária, evidenciando o eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$	111
Figura 51. Espectro de infravermelho do composto 13	112
Figura 52. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 13	113

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 1(a-c)	42
Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 2-4	43
Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 5(a-c)	44
Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 6-8	45
Tabela 5. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 9(a-c)	46
Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada de 10	47
Tabela 7. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 11-13	48
Tabela 8. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos 1(a-c) e 2-4 pertencentes ao grupo espacial <i>P2₁/c</i>	54
Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1a	56
Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1b	58
Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 1c	59
Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 2	60
Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 3	61
Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4	62
Tabela 15. Principais bandas (cm ⁻¹) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 1(a-c) e 2-4	65

Tabela 16. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria cúbica dos compostos 5(a-c) e 6-8 pertencentes ao grupo espacial $F(-4)3c$	71
Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5a	73
Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5b	74
Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 5c	75
Tabela 20. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 6	75
Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 7	76
Tabela 22. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 8	77
Tabela 23. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 5(a-c) e 6-8	80
Tabela 24. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 9a	86
Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 9b	87
Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 9c	88
Tabela 27. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria cúbica do composto 10 pertencentes ao grupo espacial $F23$	90
Tabela 28. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 10	92
Tabela 29. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 9(a-c) e 10	94
Tabela 30. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos 11 e 12 pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$	98
Tabela 31. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 11	101
Tabela 32. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 12	102

Tabela 33. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 11 e 12	104
Tabela 34. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos 13 pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$	106
Tabela 35. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 13	109
Tabela 36. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 13	112

Lista de Esquemas

Esquema 1. Obtenção de <i>clusters</i> através de reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil.....	8
Esquema 2. Reações para obtenção de (SePh) ₂	30
Esquema 3. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos 1-13	53
Esquema 4. Reações para obtenção dos compostos 9(a-c) e 10	84

Lista de Siglas e Abreviaturas

Cy	ciclohexil
DME	1,2-dimetóxietano
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DPPM	<i>bis</i> (difenilfosfino)metano
DPPMO₂	<i>bis</i> (difenilfosfino)metano dióxido
DPPP	1,3- <i>bis</i> (difenilfosfino)propano
DRX-Pó	difração de raios X em pó
E	átomo de calcogênio
EECC	energia de estabilização do campo cristalino
Et	etil
IV	espectroscopia no infravermelho
L	ligante
Me	metil
ME	calcogeneto metálico
MER	calcogenolato metálico
ⁿBu	<i>n</i> -butil
ⁿPr	<i>n</i> -propil
Ph	fenil
Py	piridina
R	alquil, aril
^tBu	<i>terc</i> -butil
TCLM	transferência de carga do ligante para o metal
THF	tetrahidrofurano
UV-Vis	espectroscopia no ultravioleta-visível

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	2
Capítulo 2 - Objetivos	5
2.1 Objetivo Principal.....	5
2.2 Objetivos Específicos.....	5
Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica	7
3.1 Generalidades.....	7
3.2 Principais metodologias de síntese utilizadas para obtenção de <i>clusters</i> derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos.....	7
3.2.1 Reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organossilil.....	8
3.2.2 Reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas.....	8
3.2.3 Reações com calcogênios solubilizados por trialkilfosfinas.....	9
3.2.4 Reações inorgânicas envolvendo autoassociação dos blocos de montagem básicos.....	9
3.2.5 Reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos.....	10
3.3 Adamantanos e Supertetraedros.....	11
3.4 <i>Clusters</i> derivados de fenilselenolato de mercúrio (HgSePh).....	13
Capítulo 4 - Parte Experimental	28
4.1 Aspectos Gerais.....	28
4.2 Materiais e Métodos.....	28
4.2.1 Análise Elementar.....	28
4.2.2 Ponto de Fusão.....	28
4.2.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	29
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	29
4.2.5 Difração de Raios X em Pó (DRX-Pó).....	29
4.2.6 Difração de Raios X em Monocristal.....	30
4.3 Procedimentos Experimentais.....	30

4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida.....	30
4.3.1.1 Síntese de (SePh) ₂	30
4.3.1.2 Síntese de Hg(SePh) ₂	31
4.3.1.3 Síntese de CuCl(PPh ₃).....	31
4.3.1.4 Síntese de CuBr(PPh ₃).....	32
4.3.1.5 Síntese de Hg[Co(SCN) ₄].....	32
4.3.1.6 Síntese de Hg[Ni(SCN) ₄]·2H ₂ O.....	32
4.3.1.7 Síntese de DPPMO ₂	33
4.3.1.8 Síntese de PhSeO ₂ H.....	33
4.3.2 Síntese dos Compostos 1-13	34
4.3.2.1 Síntese do composto [Mg(DPPMO ₂) ₃][Hg ₄ Cl ₄ (SePh) ₆]·4DMF·H ₂ O (1a).....	34
4.3.2.2 Síntese do composto [Mg(DPPMO ₂) ₃][Hg ₄ Br ₄ (SePh) ₆]·4DMF·H ₂ O (1b).....	34
4.3.2.3 Síntese do composto [Mg(DPPMO ₂) ₃][Hg ₄ I ₄ (SePh) ₆]·4DMF·H ₂ O (1c).....	35
4.3.2.4 Síntese do composto [Fe(DPPMO ₂) ₃][Hg ₄ Br ₄ (SePh) ₆]·4DMF·H ₂ O (2).....	35
4.3.2.5 Síntese do composto [Co(DPPMO ₂) ₃][Hg ₄ Br ₄ (SePh) ₆]·4DMF·H ₂ O (3).....	35
4.3.2.6 Síntese do composto [Ni(DPPMO ₂) ₃][Hg ₄ Br ₄ (SePh) ₆]·4DMF·H ₂ O (4).....	36
4.3.2.7 Síntese do composto [Mg(DMF) ₆][Hg ₈ SeCl ₄ (SePh) ₁₂] (5a).....	36
4.3.2.8 Síntese do composto [Mg(DMF) ₆][Hg ₈ SeBr ₄ (SePh) ₁₂] (5b).....	37
4.3.2.9 Síntese do composto [Mg(DMF) ₆][Hg ₈ SeI ₄ (SePh) ₁₂] (5c).....	37
4.3.2.10 Síntese do composto [Fe(DMF) ₆][Hg ₈ SeCl ₄ (SePh) ₁₂] (6).....	37
4.3.2.11 Síntese do composto [Co(DMF) ₆][Hg ₈ SeCl ₄ (SePh) ₁₂] (7).....	38
4.3.2.12 Síntese do composto [Ni(DMF) ₆][Hg ₈ SeCl ₄ (SePh) ₁₂] (8).....	38
4.3.2.13 Síntese do composto [HgCu ₂ Cl ₂ (SePh) ₂ (PPh ₃) ₄]·2DMF (9a).....	38
4.3.2.14 Síntese do composto [HgCu ₂ Br ₂ (SePh) ₂ (PPh ₃) ₄] (9b).....	39
4.3.2.15 Síntese do composto [HgCu ₂ I ₂ (SePh) ₂ (PPh ₃) ₄] (9c).....	39
4.3.2.16 Síntese do composto [Hg ₆ Cu ₄ (SePh) ₁₆] (10).....	40
4.3.2.17 Síntese do composto [Co(DMF) ₂ (NCS) ₄ (HgSePh) ₂] _n (11).....	40
4.3.2.18 Síntese do composto [Ni(DMF) ₂ (NCS) ₄ (HgSePh) ₂] _n (12).....	41

4.3.2.19 Síntese do composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (13).....	41
Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados	52
5.1 Metodologia.....	52
5.2 Apresentação e Discussão dos Compostos 1-13	54
5.2.1 Compostos $[\text{M}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{X}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ onde $\text{M} = \text{Mg}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (1a), Br (1b), I (1c); $\text{X} = \text{Br}$, $\text{M} = \text{Fe}$ (2), Co (3), Ni (4).....	54
5.2.2 Compostos $[\text{M}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]$ onde $\text{M} = \text{Mg}$, $\text{X} = \text{Cl}$ (5a), Br (5b), I (5c); $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{M} = \text{Fe}$ (6), Co (7), Ni (8).....	71
5.2.3 Compostos $[\text{HgCu}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ onde $\text{X} = \text{Cl}$ (9a), Br (9b) e I (9c) e Composto $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ (10).....	84
5.2.4 Compostos $[\text{M}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ onde $\text{M} = \text{Co}$ (11) e Ni (12).....	98
5.2.5 Composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (13).....	106
Capítulo 6 - Conclusões	115
Capítulo 7 - Referências Bibliográficas	118
Anexo A - Projeções ORTEP	123
Anexo B - Espectros de Infravermelho	134
Anexo C - Difratogramas de Raios X em Pó	142
Anexo D - Espectros de UV-Vis	147

Capítulo 1

Introdução

Capítulo 1 - Introdução

O interesse no desenvolvimento de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos com alta nuclearidade deve-se ao fato das diversas aplicações que estes possuem, desde aplicações na ciência fundamental até aplicações tecnológicas.¹ Dentre elas podemos citar seus usos como pigmentos,² corantes,² catalisadores,³⁻⁴ nanoeletrônica,⁴ agentes para contraste de raios X,⁵ semicondutores,⁶ materiais porosos,¹ etc. Desta forma, o estudo destes compostos pode ser dividido em duas áreas distintas: *clusters* moleculares e sólidos iônicos.¹

O desenvolvimento da química de *clusters* começou a ficar mais evidente em 1964, quando Cotton introduziu o termo *cluster* para compostos que possuem um arranjo central de átomos metálicos unidos por ligações metal-metal e rodeados por uma camada externa de ligantes.⁷ Porém, com a evolução da química desses compostos e a descoberta de novas estruturas, este termo foi sofrendo várias alterações. Atualmente, definimos como *clusters* os compostos que apresentam um arranjo central de átomos com uma distribuição espacial tridimensional, não necessariamente formado por metais, e rodeados por uma camada externa de ligantes.⁸

O crescente interesse na síntese de *clusters* deve-se às propriedades observadas nestes compostos que não são observadas em complexos mononucleares. Por exemplo, *clusters* metálicos podem interagir com substratos orgânicos e inorgânicos envolvendo a coordenação de dois ou mais centros metálicos.^{8,9} Desta forma, devido aos detalhes que podem ser obtidos de suas estruturas, podem atuar como razoáveis modelos moleculares para superfícies metálicas em processos de quimissorção, onde relações sítio ativo/substrato, por exemplo, podem ser compreendidas mais facilmente.⁹

A pesquisa envolvendo a síntese de novos *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos desperta grande interesse por várias razões, dentre as quais podemos citar: (a) por apresentarem atraentes propriedades fotofísicas, que se traduzem em características semicondutoras,⁶ luminescentes,¹⁰ fluorescentes,¹⁰ etc; (b) pela possibilidade de obtenção de materiais semicondutores binários (ME) ou

ternários (MM'E) com tamanho de partícula uniforme;¹ e (c) por atuarem através de tratamentos térmicos ou de processos sol-gel, como precursores para a produção de filmes finos de materiais semicondutores clássicos, como por exemplo o HgSe.¹¹⁻¹³

Clusters derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos exibem uma dependência das suas propriedades óticas e eletrônicas com o seu tamanho. Este efeito está relacionado às mudanças entre os estados de energia em função do tamanho do núcleo do *cluster*, e é conhecido como efeito de confinamento quântico.¹⁴ Uma relação bem definida existe: quanto maior o núcleo do composto, menor é o *gap* de energia (*band gap*) entre a banda de valência e a banda de condução, de modo que suas propriedades se assemelham cada vez mais com as do material semicondutor.¹⁴ Como as propriedades químicas e físicas destes materiais estão intimamente ligadas com sua forma e tamanho, a compreensão das mesmas depende fundamentalmente da análise de suas estruturas cristalinas pelo método de difração de raios X em monocristal.^{14,15}

Devido a esta gama de propriedades e por serem baratos em comparação a outras tecnologias, calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos tornam-se fortes candidatos à aplicação na ciência de novos materiais, como componentes eletrônicos, dispositivos óticos, mídia de imagens e outros materiais eletrônicos.¹⁴⁻¹⁷

Desta forma, a contribuição deste trabalho está relacionada com o uso do *bis*(fenilselenolato) de mercúrio - Hg(SePh)₂ - como precursor para a síntese de novos *clusters*, através do seu uso como bloco de montagem básico para a síntese destes compostos. Também serão apresentados e discutidos os resultados da análise estrutural por difração de raios X, análise das propriedades óticas, além de outras análises complementares para estes compostos.

Capítulo 2

Objetivos

Capítulo 2 - Objetivos

2.1 Objetivo Principal

Este trabalho tem como objetivo principal a síntese e caracterização estrutural de novos *clusters* binários e ternários derivados de *bis*(fenilselenolato) de mercúrio – Hg(SePh)₂.

2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de metodologias para a síntese sistemática de novos *clusters* derivados de Hg(SePh)₂.
- Obtenção de compostos heterometálicos frente à incorporação de um segundo metal, como Fe(II), Co(II), Ni(II) e Cu(I) na estrutura do *cluster*.
- Caracterização estrutural dos compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise: análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho (IV) e difração de raios X em pó (DRX-Pó).
- Analisar a influência de diferentes condições reacionais, como tempo de reação e utilização de diferentes coligantes na obtenção destes compostos.
- Estimar, qualitativamente, através de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) o *band gap* no estado sólido dos *clusters* sintetizados.
- Avaliar o efeito dos ligantes halogênicos no *band gap* óptico dos compostos.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 Generalidades

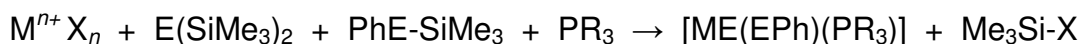
O estudo de compostos contendo calcogênios ligados a centros metálicos, especialmente *clusters* moleculares, atrai grande interesse devido às diversas possibilidades de aplicações que estes apresentam, desde aplicações biológicas¹⁷ a novos materiais.^{6,13,16} A pesquisa sobre novos *clusters* derivados de calcogenetos (ME) ou calcogenolatos (MER) metálicos envolve ainda o domínio da síntese e caracterização desses materiais, já que suas propriedades estão intimamente ligadas com a sua forma e tamanho.^{14,15} Deste modo, serão discutidas inicialmente as principais metodologias de síntese para a obtenção destes compostos, e após, apresentaremos as principais estruturas derivadas de fenilselenolato de mercúrio (HgSePh) reportadas até o momento na literatura.

3.2 Principais metodologias de síntese utilizadas para obtenção de *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos

Apesar do crescente interesse nesta classe de compostos, são poucas as metodologias de síntese conhecidas para a obtenção de *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos. Dentre elas podemos destacar as reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil,^{10,11,18-23} reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas,²⁴ reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas,²⁵⁻²⁷ reações inorgânicas envolvendo autoassociação dos blocos de montagem básicos^{28,29} e reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos.³⁰⁻³⁷

3.2.1 Reações com derivados de calcogênio funcionalizados com grupos organosilil

Esta metodologia vem sendo amplamente utilizada por Fenske e colaboradores desde a década de 80 para a obtenção de *clusters* de diversos metais.³⁸ Através de reações entre organosilil derivados $E(\text{SiMe}_3)_2$ e PhE-SiMe_3 com sais metálicos $M-X$ ($X =$ haleto, carboxilato, etc.), levam à formação de diferentes *clusters* com posterior eliminação de haletos/acetatos de trimetilsililano.^{10,11,13,18-23} Conforme podemos observar no Esquema 1, compostos $E(\text{SiMe}_3)_2$ reagem com sais metálicos para atuar como fontes de calcogenetos metálicos (ME) para a formação do núcleo do *cluster*, enquanto compostos PhE-SiMe_3 reagem com sais metálicos atuando como fonte de calcogenolatos metálicos (MEPh), ficando preferencialmente na superfície do *cluster*.¹³



$X =$ 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 organosilil.

3.2.2 Reações de oxidação e/ou redução com carbonilas metálicas

As reações envolvendo a redução de óxidos de calcogênios com carbonilas metálicas é um dos métodos conhecidos mais antigos para a introdução de calcogênios em *clusters* metálicos. O princípio desta metodologia está baseado na redução do átomo de calcogênio através da transferência do átomo de oxigênio do óxido. Conseqüentemente ocorre a oxidação da carbonila coordenada ao centro metálico, levando a um grupamento CO_2 lábil. Isto gera uma posição de coordenação vacante para a formação da ligação metal-calcogênio. Muitos *clusters* derivados de selênio e telúrio foram obtidos

em altos rendimentos utilizando-se esta metodologia. Como exemplo, pode-se destacar a síntese dos compostos $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{E}_2]$ (E = Se, Te), a partir da reação entre $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ e Na_2EO_3 .²⁴

3.2.3 Reações com calcogênios solubilizados por trialquilfosfinas

A síntese de *clusters* derivados de teluretos metálicos (MTe) através da reação entre telúrio elementar com trialquilfosfinas é uma metodologia de síntese empregada por Brennan^{25,26} e Steigerwald.²⁷ A possibilidade de transferência do átomo de telúrio para o complexo metálico reside no fato da reação entre a trialquilfosfina e telúrio elementar ser reversível, devido à superposição pouco efetiva dos orbitais dos átomos de P e Te na formação do $\text{Te}=\text{PR}_3$. Logo, o telureto de trialquilfosfina ($\text{Te}=\text{PR}_3$) atua como uma fonte de Te^{2-} para o composto formado. Como exemplo, pode-se destacar a síntese do *cluster* $[\text{CoTe}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2]_2$, através da reação de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $\text{Te}=\text{PEt}_3$ e PEt_3 .²⁷

3.2.4 Reações inorgânicas envolvendo autoassociação dos blocos de montagem básicos

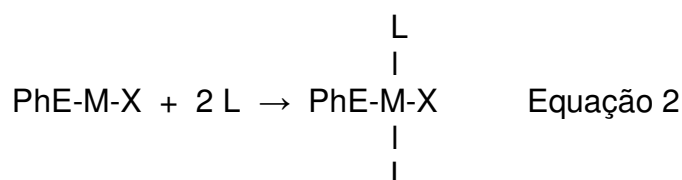
Entre as primeiras metodologias descritas para a síntese de *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos, encontra-se a autoassociação dos blocos de montagem básicos MX_2 , NaEPh e Na_2E (E = S, Se, Te; M = Cd, Zn; X = NO_3^- , Cl^- , Br^- , I).²⁸⁻²⁹ Como exemplo, podemos destacar em 1990 a obtenção dos *clusters* aniônicos $[\text{Cd}_8\text{E}(\text{E}'\text{Ph})_{16}]^{2-}$ (E, E' = S, Se, Te) por Lee e colaboradores. As sínteses dos compostos ocorreram através da reação entre CdI_2 , $\text{NaE}'\text{Ph}$ e Na_2E em uma mistura de etanol/acetona.²⁸

3.2.5 Reações de redistribuição com reagentes contendo calcogênios ligados a centros metálicos

A utilização de reações de redistribuição entre ligantes é uma estratégia que vem sendo empregada por Lang e colaboradores para a síntese de uma série de *clusters* derivados de calcogenolatos metálicos (M(EPh)).³⁰⁻³⁷ Esta metodologia baseia-se no uso de M(EPh)₂ e PhE-M-X (E = Se, Te; M = Cd, Hg; X = Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) como blocos de montagem básicos para a síntese destes compostos. O bloco de montagem PhE-M-X é um intermediário químico gerado *in situ*, através de reações de redistribuição entre M(EPh)₂ com o respectivo haleto metálico MX₂, conforme demonstra a Equação 1:



Segundo os autores, a adição de coligantes (L) é de fundamental importância para a estabilização destes intermediários, resultando em espécies do tipo {PhE(L)M(L)X}, conforme demonstrado na Equação 2:



A formação dos *clusters* deve-se à reação entre os intermediários {PhE(L)M(L)X} com o bloco de montagem M(EPh)₂. A reatividade dos grupamentos PhE-M-X e M(EPh)₂ relacionada à interferência de outras condições, como por exemplo: natureza do solvente, proporção estequiométrica entre os reagentes, tempo e temperatura de reação, tipo de coligante utilizado na estabilização destes intermediários determinam a forma e o modo de associação desses grupamentos no estado sólido, levando a formação de *clusters* com estruturas diferenciadas.³⁰⁻³⁷

3.3 Adamantanos e Supertetraedros

Muitos *clusters* derivados de elementos do bloco-*p* apresentam suas estruturas semelhantes à estrutura do adamantano $C_{10}H_{16}$ (Figura 1a). Esta molécula tricíclica relembra a estrutura do diamante. Nos *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos, cuja maioria das estruturas também se assemelha ao adamantano, os átomos de metais (M) encontram-se localizados nos vértices de um tetraedro, e os átomos de calcogênio (E) nas arestas deste tetraedro, unindo os átomos de metais (Figura 1b). A esfera de coordenação dos átomos de metais (M) é completada por átomos de calcogênio ou bases de Lewis (L), que atuam como ligantes (Figura 1c).³⁹

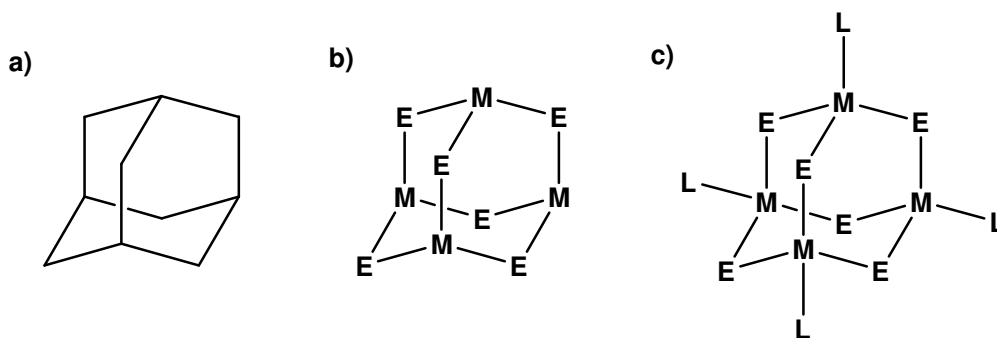


Figura 1. a) Estrutura do adamantano, b) estrutura frequentemente encontrada nos *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos, c) esfera de coordenação dos átomos de metais completada pelo ligante.

As recentes descobertas na área de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos, e o desenvolvimento de estruturas com complexidade hierárquica cada vez maior, demandaram uma classificação sistemática para esses compostos.

Ao observar que as unidades adamantoides encontravam-se presentes na maioria dos *clusters*, e geravam uma forma tetraédrica ordenada para os mesmos, Feng e colaboradores propuseram chamar esses compostos de supertetraedros.¹ A auto-organização desses tetraedros tridimensionalmente permitiu classificá-los de acordo com o número de camadas de átomos de metais nas posições equatoriais da molécula. Com isso, um *cluster* T_n

apresenta n camadas de átomos de metais em posições equatoriais. *Clusters* com $n = 1$ apresentam apenas uma camada e são considerados lineares.¹

Com o aumento do número de camadas de átomos de metais n , aumenta também a complexidade estrutural dos mesmos, conforme verificado na Figura 2.

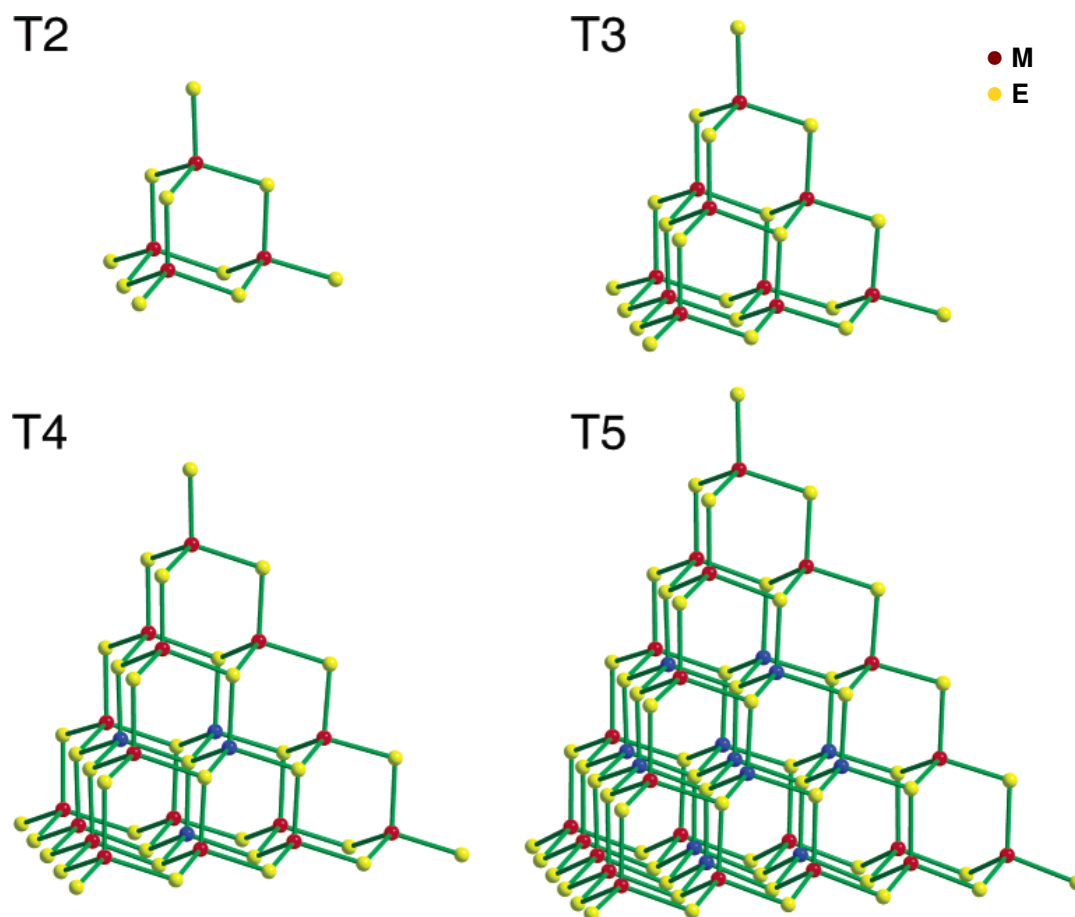


Figura 2. Representação esquemática de *clusters* supertetraedros.¹

3.4 Clusters derivados de fenilselenolato de mercúrio (HgSePh)

Atualmente a literatura que trata da classe de *clusters* derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos (MER) metálicos é extensa. Entretanto, os trabalhos reportando *clusters* dos grupos 12-16, tem sido principalmente focados na síntese e análise estrutural de derivados de ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS e CdSe.²² Em contraste, os trabalhos descrevendo a síntese e análise estrutural de fenilselenolatos derivados de mercúrio (HgSePh) são raros e mais recentes. Desta maneira, serão apresentados e discutidos a seguir os exemplos desta classe de compostos descritos até o momento na literatura.

Em 1994, Berardini e colaboradores sintetizaram e caracterizam por difração de Raios X em monocristal os *clusters* heterometálicos $[\text{Eu}_2\text{Hg}_2(\text{SePh})_8(\text{THF})_6]\cdot 2\text{THF}$ e $[\text{Sm}_2\text{Hg}_2(\text{SePh})_{10}(\text{THF})_4]$, a partir da reação em THF entre $(\text{SePh})_2$ e um amálgama de Hg/lantanídeo.⁴⁰ A estrutura do composto $[\text{Eu}_2\text{Hg}_2(\text{SePh})_8(\text{THF})_6]\cdot 2\text{THF}$ pode ser observada na Figura 3.

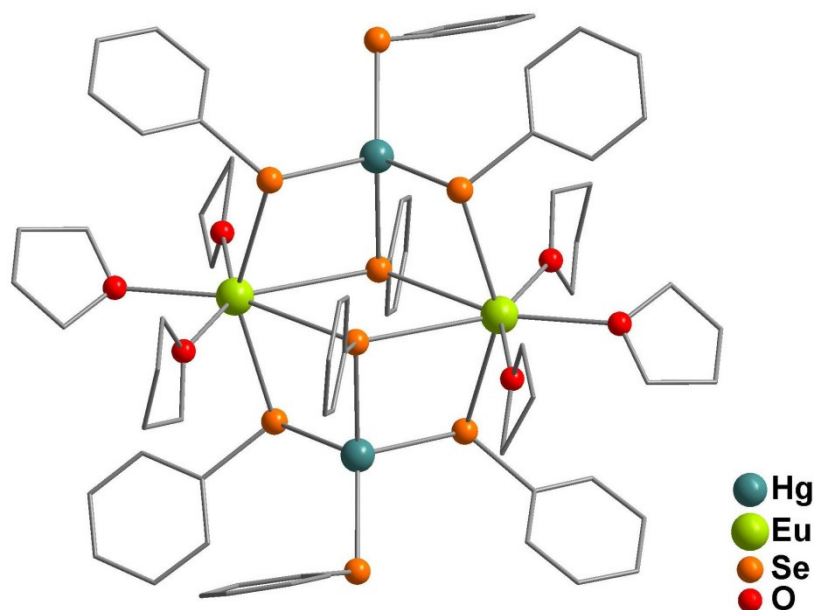


Figura 3. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Eu}_2\text{Hg}_2(\text{SePh})_8(\text{THF})_6]\cdot 2\text{THF}$.⁴⁰ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato.

Neste composto, existem quatro ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e dois ligantes $[\mu_3\text{-SePh}]^-$ conectando os átomos de Eu e Hg presentes na estrutura. A esfera

de coordenação dos átomos de mercúrio ainda é completada por dois ligantes $[\text{SePh}]^-$ terminais. A análise desta estrutura torna-se interessante, pois podemos observar nela as diferentes formas de coordenação que o ligante fenilselenolato $[\text{SePh}]^-$ pode atuar (terminal, μ^- e μ_3^-). Estes foram os dois primeiros exemplos reportando a síntese e análise estrutural por difração de raios X de *clusters* contendo fenilselenolato de mercúrio (HgSePh) em sua estrutura.

Dando continuidade aos seus estudos, o mesmo grupo reportou a síntese de uma série de compostos heterometálicos contendo lantanídeo / metal (grupo 12) / SePh em suas estruturas. Dentre eles, podemos destacar os compostos $[\text{Eu}_2\text{Hg}_2(\text{SePh})_8(\text{Py})_6]$ e $[\text{Yb}(\text{THF})_6][\text{Hg}_5(\text{SePh})_{12}] \cdot 2\text{THF}$ descritos em 1995,⁴¹ e mais recentemente os compostos $[\text{Ln}'_4\text{Hg}_2\text{Se}_6(\text{SePh})_4(\text{Py})_8]$ onde $\text{Ln}' = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$, descritos em 2005.⁴² A projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Yb}_4\text{Hg}_2\text{Se}_6(\text{SePh})_4(\text{Py})_8]$ pode ser observada na Figura 4.

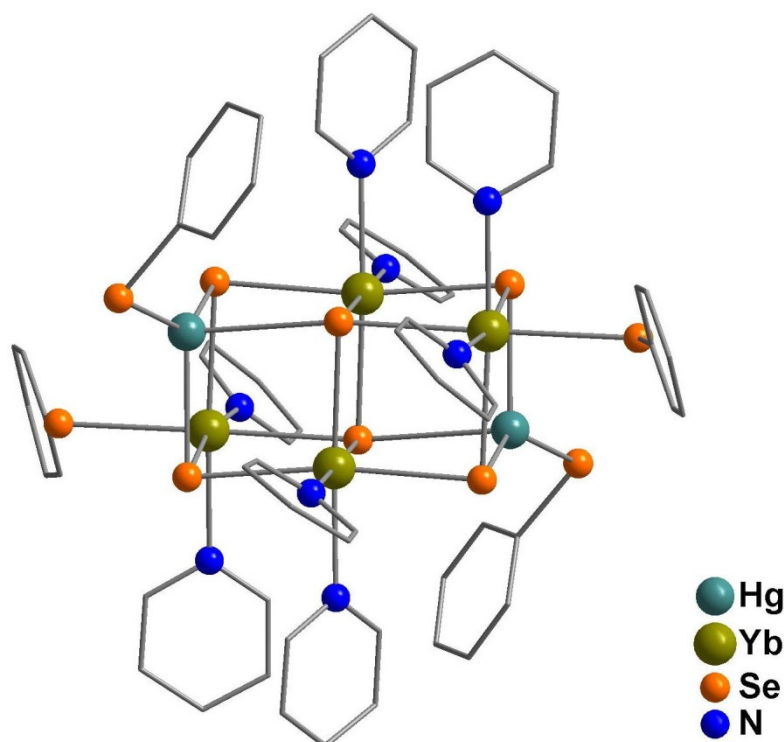


Figura 4. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Yb}_4\text{Hg}_2\text{Se}_6(\text{SePh})_4(\text{Py})_8]$.⁴² Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Neste composto, podemos observar a presença dos ligantes $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$ e $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$, além do ligante $[\text{SePh}]^-$ terminal.

Em 1996, Behrens e colaboradores sintetizaram o composto $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$, o primeiro exemplo de um *cluster* contendo unicamente HgSe no seu núcleo.²⁰ Este composto foi obtido através da reação de $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{HgCl})_2]$ 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 5.

Neste *cluster*, quatro átomos de mercúrio terminais, localizados nos vértices de um tetraedro, possuem geometria de coordenação trigonal planar distorcida, enquanto os demais átomos de mercúrio presentes na estrutura apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Suas esferas de coordenação são formadas por ligantes do tipo $[\mu\text{-SePh}]^-$, $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$ e $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$. Conforme podemos observar na Figura 5, não há a presença de ligantes $[\text{SePh}]^-$ terminais na estrutura do composto.

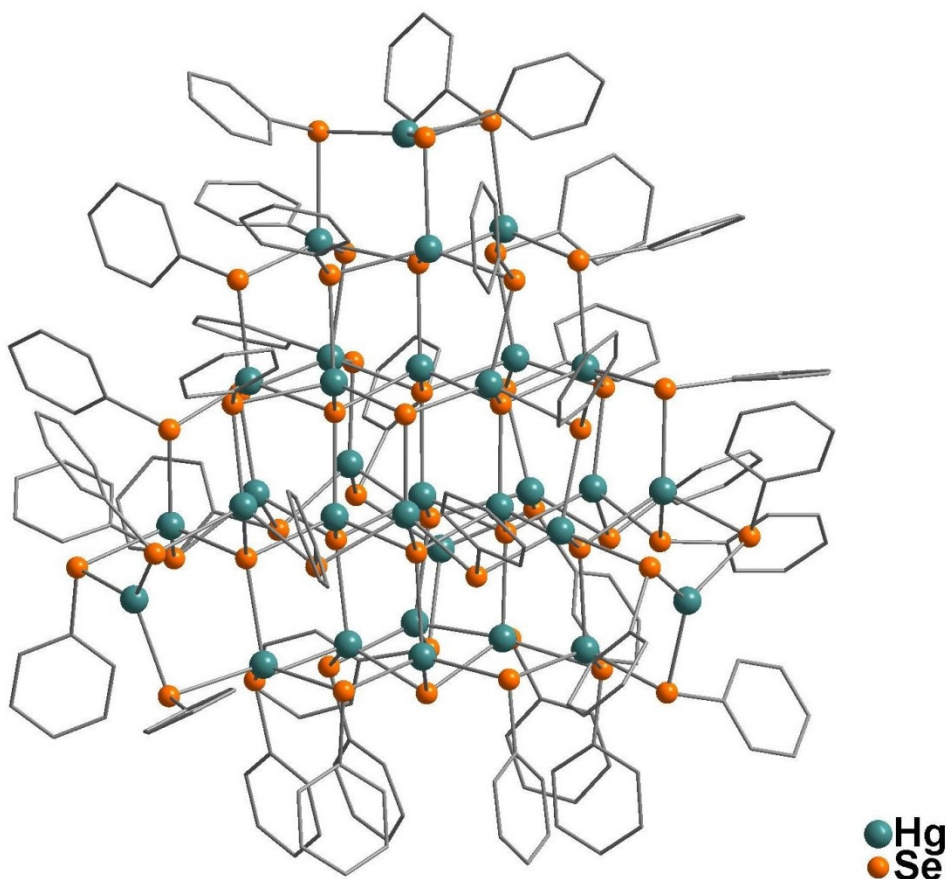


Figura 5. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$.²⁰ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Em 1998, Bettenhausen e Fenske sintetizaram os *clusters* $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ e $[\text{HP}^t\text{Bu}_3]_2[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]$ a partir da reação de HgCl_2 , P^tBu_3 e PhSeSiMe_3 em tolueno.²¹ Os dois produtos são isolados simultaneamente da mesma reação.

O cluster $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$ forma uma estrutura semelhante à um dímero centrossimétrico, no qual dois blocos $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{P}^t\text{Bu}_3)]$ são conectados um ao outro por dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]$, conforme podemos observar na Figura 6.

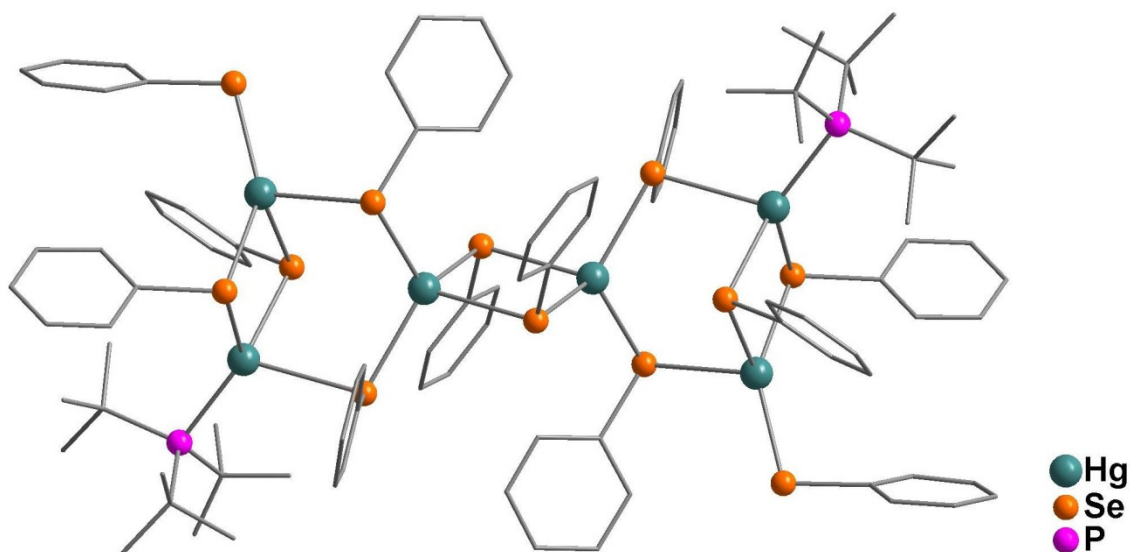


Figura 6. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$.²¹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O composto $[\text{HP}^t\text{Bu}_3]_2[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]$ apresenta uma estrutura semelhante ao composto descrito anteriormente, onde dois ligantes neutros P^tBu_3 são substituídos por dois ligantes aniônicos terminais $[\text{SePh}]^-$, formando uma estrutura aniônica divalente $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{14}]^{2-}$. A estrutura do composto é estabilizada por duas moléculas de $[\text{HP}^t\text{Bu}_3]^+$.

Em 2000, Lang e colaboradores descreveram a síntese do composto $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, através da oxidação de mercúrio metálico com $(\text{SePh})_2$ em xileno.⁴³ Este composto teve sua estrutura cristalina determinada por difração de raios X em monocristal, e esta representada na Figura 7.

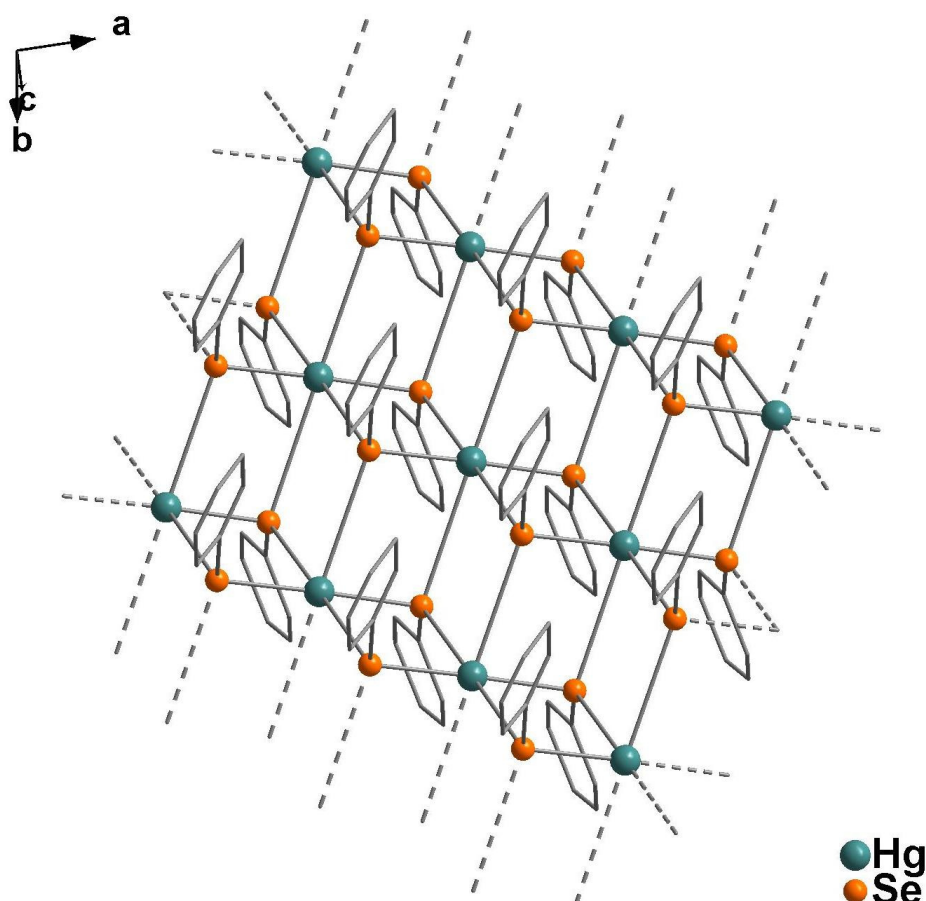


Figura 7. Representação da estrutura polimérica do composto $\text{Hg}(\text{SePh})_2$.⁴³ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Podemos observar na figura acima que os átomos de mercúrio estabelecem, na verdade, fracas interações com os átomos de selênio de moléculas vizinhas, formando um polímero bidimensional. Deste modo, a geometria de coordenação ao redor do átomo de mercúrio pode ser considerada como octaédrica distorcida. Todos os ligantes presentes na estrutura atuam em ponte $[\mu_3\text{-SePh}]^-$.

No ano de 2002, Eichhöfer e Tröster sintetizaram o *cluster* $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^{\text{nPr}})_4]$ a partir da reação de HgCl_2 , $\text{PPh}_2^{\text{nPr}}$, PhSeSiMe_3 e $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ em THF.²² Conforme podemos observar na Figura 8, o núcleo do *cluster* é formado por quatro unidades adamantoides fundidas, que equivalem a um fragmento tetraédrico da estrutura da esfarelita (blenda de zinco – ZnS). Neste composto, todos os átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Quatro átomos de mercúrio terminais, que ocupam os vértices de um tetraedro, possuem suas esferas de coordenação formadas por três ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e um ligante $\text{PPh}_2^{\text{nPr}}$. Os outros seis átomos de mercúrio centrais possuem suas esferas de coordenação formadas por dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$ e dois ligantes $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$.

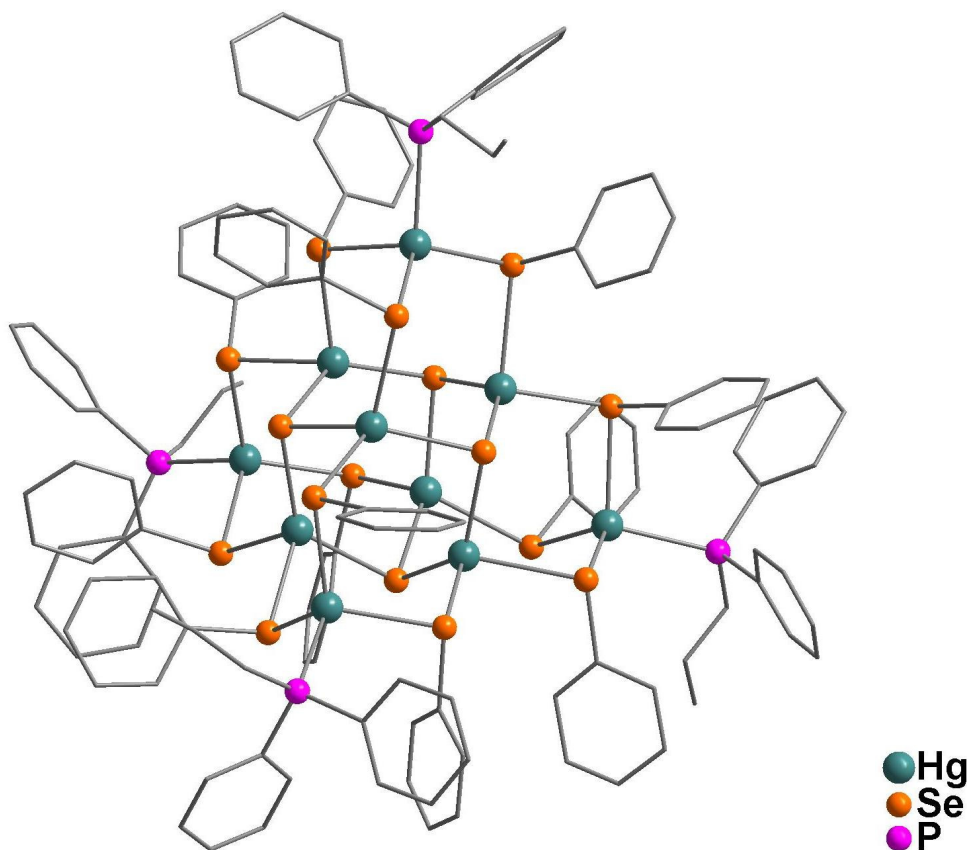


Figura 8. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^{\text{nPr}})_4]$.²² Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Dando continuidade aos seus estudos, Eichhöfer e Deglmann relataram em 2004 a síntese e análise estrutural de três novos *clusters* derivados de fenilcalcogenolato de mercúrio (HgEPH) com ligantes fosfina.²³ O primeiro composto $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$ foi obtido através da reação de HgCl_2 , PPh^nPr_2 , $\text{Te}(\text{Si}^n\text{Bu}_3)_2$ e PhSeSiMe_3 em DME. A estrutura deste composto está representada na Figura 9, e é muito semelhante à do composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$, já descrito anteriormente (Figura 8). A principal diferença observada na estrutura dos dois compostos é a mudança dos quatro ligantes $[\mu_3\text{-Se}]^{2-}$ para ligantes do tipo $[\mu_3\text{-Te}]^{2-}$, e a mudança dos ligantes fosfina.

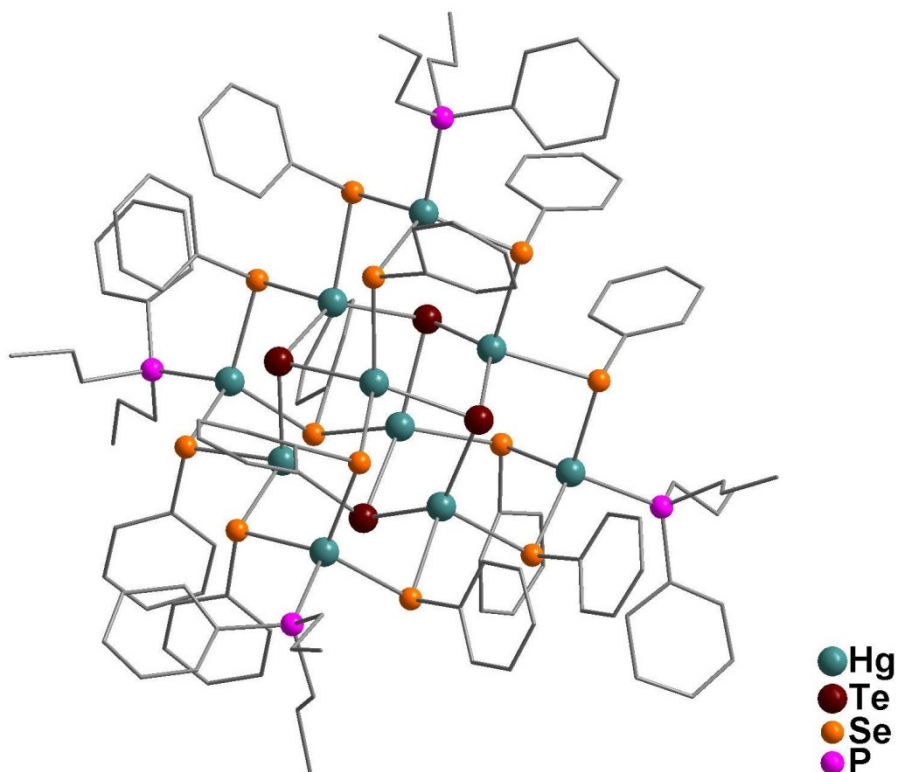


Figura 9. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$.²³ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O segundo composto descrito por Eichhöfer e Deglmann $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{TePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$ foi obtido através da reação de HgCl_2 , PPh^nPr_2 , $\text{Te}(\text{Si}^n\text{Bu}_3)_2$ e PhTeSiMe_3 em DME. A estrutura deste composto também é muito semelhante ao composto $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$, já descrito anteriormente (Figura 8). A principal diferença observada na estrutura dos dois

compostos é a mudança dos átomos de selênio por átomos de telúrio, e a mudança dos ligantes fosfina.

O terceiro *cluster* $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$ foi obtido dissolvendo-se os cristais do primeiro composto em uma mistura de benzeno / tolueno à 5 °C. A projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$ está representada na Figura 10.

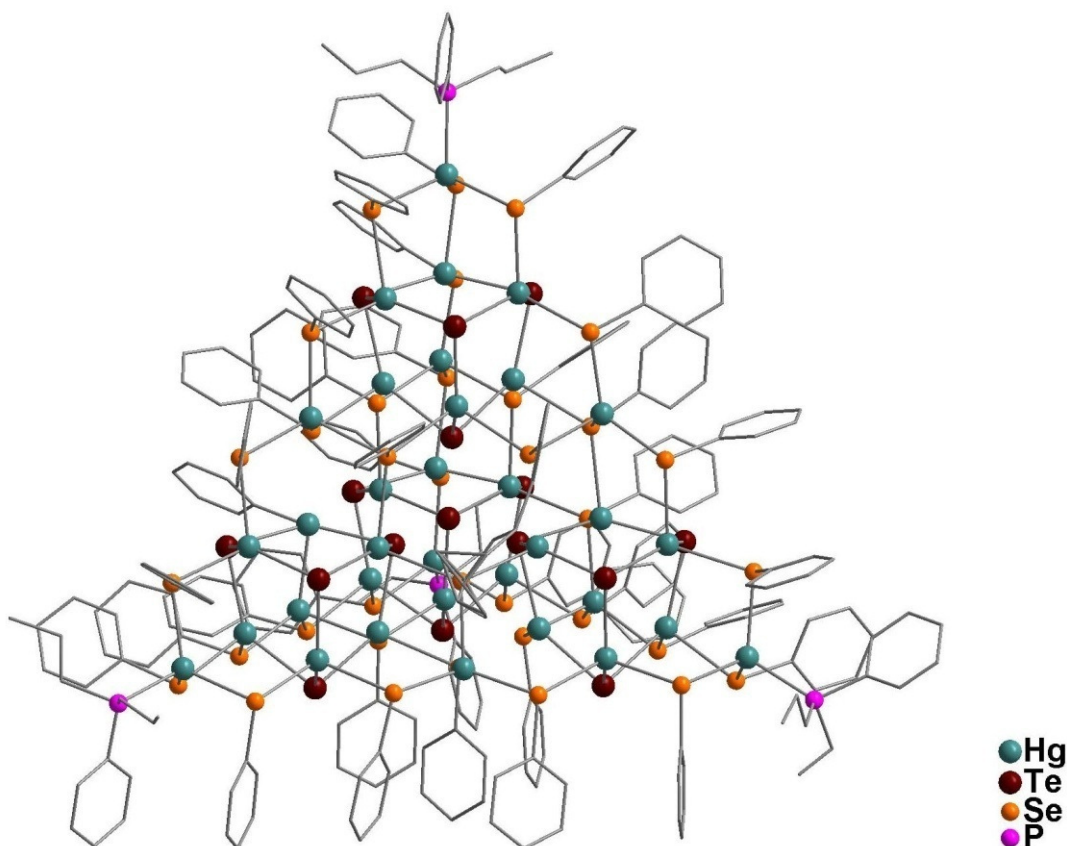


Figura 10. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$.²³ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O núcleo do composto - $\text{Hg}_{34}\text{Te}_{16}\text{Se}_{36}$ - pode ser compreendido como sendo formado por dezesseis unidades adamantoides - $\text{Hg}_6\text{Te}_3\text{Se}_3$ - fundidas, com uma cavidade tetraédrica no centro da molécula. Esta estrutura compreende um fragmento tetraédrico da estrutura cúbica da esfarelita (blenda de zinco – ZnS). A formação deste composto pode ser explicada pela condensação de quatro moléculas do composto $[\text{Hg}_{10}\text{Te}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_4]$, seguidas de uma eliminação de seis unidades “ $(\text{PPh}^n\text{Pr}_2)_2\text{Hg}(\text{SePh})_2$ ”. Pode-se observar que todos os átomos de mercúrio presentes na estrutura possuem

uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Quatro átomos de mercúrio terminais, localizados nos vértices de um tetraedro, possuem suas esferas de coordenação completadas por um ligante PPh^nPr_2 .

Neste mesmo ano (2004), Lang e colaboradores relataram a síntese e análise estrutural por difração de raios X em monocristal dos compostos $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$.⁴⁴ O composto $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$ foi obtido através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ com PPh_3 em THF, e sua estrutura está representada na Figura 11. Como podemos observar, os dois átomos de mercúrio presentes na estrutura do composto são conectados um ao outro através de dois ligantes $[\mu\text{-SePh}]^-$. A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio são completadas por mais um ligante $[\text{SePh}]^-$ e um ligante PPh_3 .

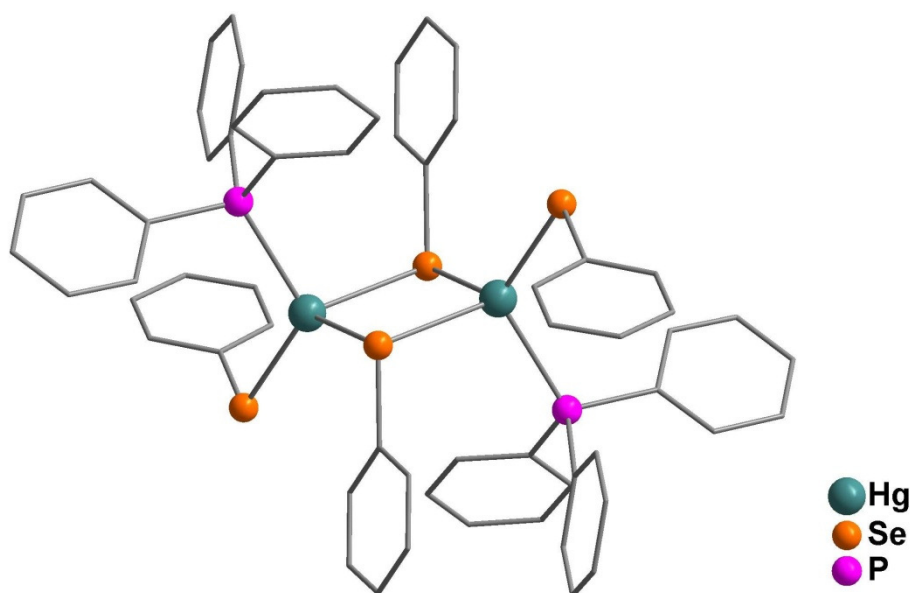


Figura 11. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$.⁴⁴ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O segundo composto descrito por Lang e colaboradores tem fórmula geral $[\text{Hg}_3\text{Br}_3(\text{SePh})_3]\cdot 2\text{DMSO}$, e foi obtido utilizando reações de redistribuição entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgBr_2 em DMSO.⁴⁴ A representação da estrutura molecular do *cluster* está demonstrada na Figura 12. Podemos verificar que neste composto os átomos de mercúrio e selênio encontram-se alternados, formando um anel de seis membros - Hg_3Se_3 - em uma conformação do tipo cadeira. A

esfera de coordenação dos átomos de mercúrio são completadas por um átomo de halogênio. Podemos observar ainda, através da Figura 12, que existem duas moléculas de DMSO na estrutura, cada uma delas ocupando um dos lados do anel de seis membros formado pelos átomos de mercúrio e selênio. Pode-se observar que os átomos de oxigênio das moléculas de DMSO estão orientados para o centro do anel, e possuem uma fraca interação com os átomos de mercúrio presentes no núcleo do composto. Logo, os átomos de mercúrio encontram-se pentacoordenados.

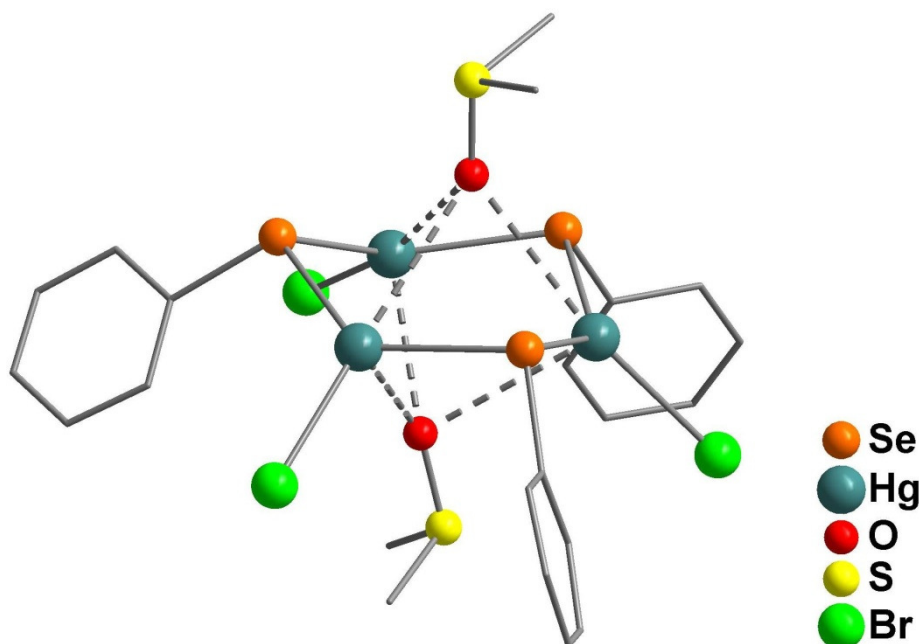


Figura 12. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[Hg_3Br_3(SePh)_3] \cdot 2DMSO$.⁴⁴ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Os compostos análogos de telúrio $[Hg_3X_3(TePh)_3] \cdot 2DMSO$ ($X = Cl, Br$ e I) também foram sintetizados e previamente reportados pelos autores.³⁰

Através da utilização de organossilil-derivados, DeGroot e colaboradores reportaram em 2005 a síntese e análise estrutural dos *clusters* ternários $[Zn_3Hg_7Se_4(SePh)_{12}(P^{\eta}Pr_3)_4]$ e $[Cd_{3,7}Hg_{6,3}Se_4(SePh)_{12}(P^{\eta}Pr_3)_4]$.¹⁵ Estes compostos possuem suas estruturas semelhantes à do *cluster* binário $[Hg_{10}Se_4(SePh)_{12}(PPh_2^{\eta}Pr)_4]$, cuja estrutura foi descrita anteriormente neste

trabalho (Figura 8).²² A principal diferença observada nestes compostos está nas diferentes composições de metal presentes na estrutura do *cluster*.

Em 2007, Casagrande e colaboradores, através de reações de redistribuição, sintetizaram o *cluster* $[\text{Hg}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{Py})]_n$ a partir da reação entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgBr_2 em uma mistura de THF / Py, utilizando 1,3-bis-(4-nitrofenil)triazeno como coligante.³¹ A estrutura do composto está representada na Figura 13, onde podemos observar que a unidade assimétrica do *cluster* consiste em uma unidade adamantoide, 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 13, que estas unidades adamantoides encontram-se conectadas umas as outras, formando um polímero de coordenação unidimensional.

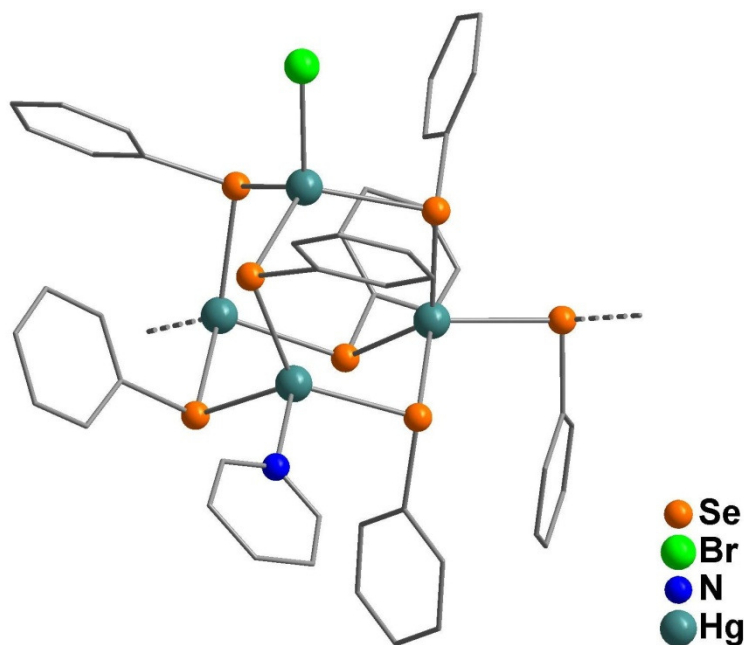


Figura 13. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{Py})]_n$.³¹ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Este tipo de estrutura adamantoide $[\text{Hg}_4\text{X}(\text{SePh})_7(\text{L})]_n$, onde um átomo de mercúrio possui sua esfera de coordenação completada por um átomo de halogênio (X), e outro átomo de mercúrio possui sua esfera de coordenação completada por um ligante neutro (L), apresenta-se como uma estrutura termodinamicamente estável, de modo que outros compostos isoestruturais a este, como por exemplo $[\text{Hg}_4\text{Cl}(\text{SePh})_7(\text{Py})]_n$,³² $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{SePh})_7(\text{DMF})]_n$,³² $[\text{Cd}_4\text{Cl}(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)]_n$,³³ $[\text{Cd}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{PPh}_3)]_n$,³³ $[\text{Cd}_4\text{Br}(\text{SePh})_7(\text{PCy}_3)]_n$,³⁴ e $[\text{Hg}_4\text{I}(\text{TePh})_7(\text{Py})]_n$ ³⁵ foram sintetizados pelo mesmo grupo e descritos na literatura.

Em 2009, dando continuidade aos seus estudos sobre reações de redistribuição, Lang e colaboradores sintetizaram três novos *clusters* poliméricos derivados de fenilselenolato de mercúrio (HgSePh).³⁶ O primeiro composto $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$ foi obtido através da reação entre $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e HgCl_2 em DMF, utilizando *bis*(pirimidin-2-tio)metano como coligante. A estrutura do composto está representada na Figura 14. Podemos observar que as unidades monoméricas $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]$ encontram-se conectadas umas as outras formando em um polímero unidimensional.

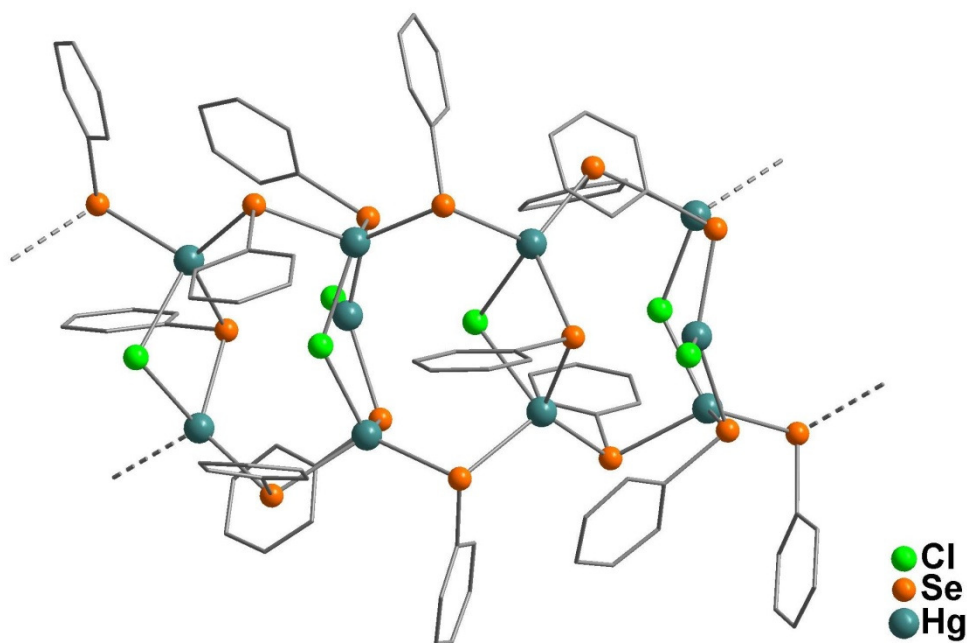


Figura 14. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$.³⁶ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Analisando-se a Figura 14, podemos verificar que todos os ligantes fenilselenolato presentes na estrutura do composto atuam conectando os átomos de mercúrio através de pontes $[\mu\text{-SePh}]^-$. Já para os átomos de cloro, podemos observar as formas de coordenação em ponte $[\mu\text{-Cl}]^-$ e terminal $[\text{Cl}]^-$.

O segundo e o terceiro composto descrito por Lang e colaboradores são análogos, e suas fórmulas moleculares são $[\text{Hg}_7\text{Cl}_3(\text{SePh})_{11}]_n$ e $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$, respectivamente. Estes compostos foram obtidos através da reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ com o respectivo haleto metálico em DMF, utilizando-se trifenilfosfina como coligante. Apesar dos dois compostos possuírem unidades assimétricas $[\text{Hg}_7\text{X}_3(\text{SePh})_{11}]$ iguais, a conexão destas no estado sólido leva à polímeros de coordenação unidimensionais com estruturas diferentes. A estrutura dos compostos $[\text{Hg}_7\text{Cl}_3(\text{SePh})_{11}]_n$ e $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$ estão representadas nas Figuras 15 e 16 respectivamente.

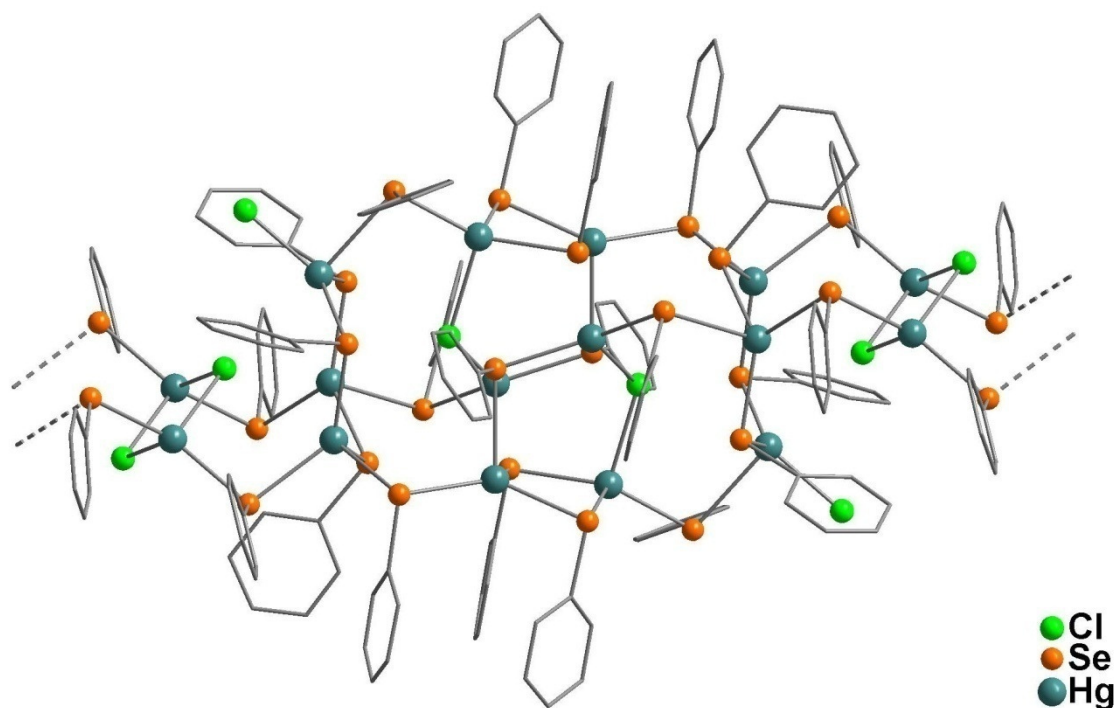


Figura 15. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_7\text{Cl}_3(\text{SePh})_{11}]_n$.³⁶ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Podemos observar que no composto $[\text{Hg}_7\text{Cl}_3(\text{SePh})_{11}]_n$, duas unidades assimétricas são conectadas formando unidades mínimas $\text{Hg}_{14}\text{Cl}_6(\text{SePh})_{22}$. Estas unidades mínimas, por sua vez, conectam-se umas as outras através de

quatro átomos de selênio, conforme podemos observar na Figura 15. No composto $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$, duas unidades assimétricas também se conectam umas as outras, formando desta vez, unidades mínimas $\text{Hg}_{14}\text{Br}_6(\text{SePh})_{22}$. Porém, neste composto, as unidades $\text{Hg}_{14}\text{Br}_6(\text{SePh})_{22}$ encontram-se conectadas através de seis ligações, envolvendo quatro átomos de mercúrio e dois átomos de selênio, conforme podemos observar na Figura 16.

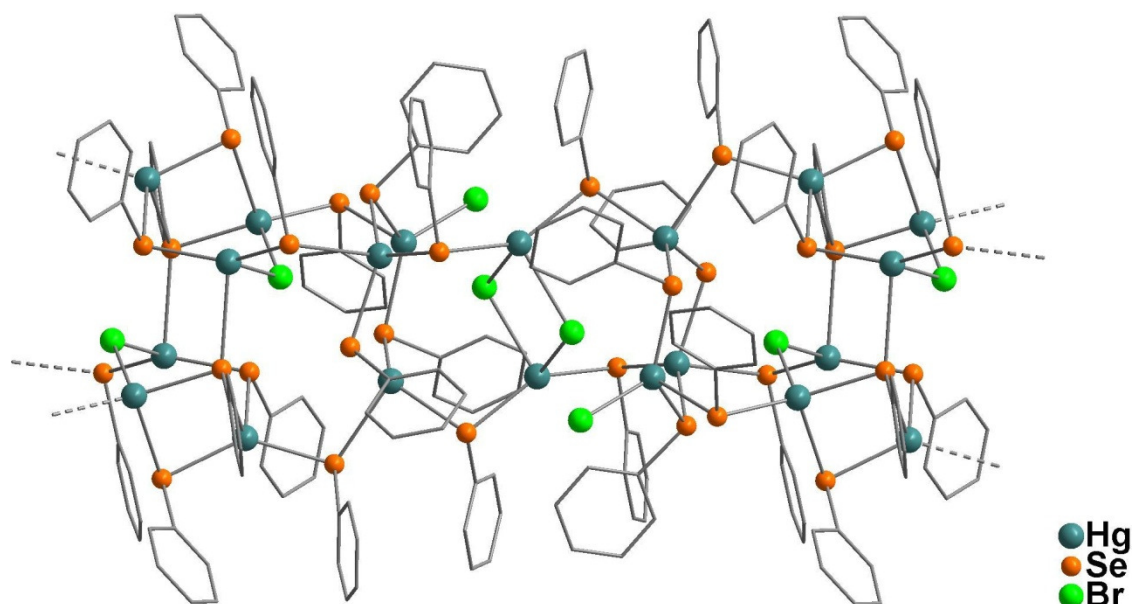


Figura 16. Representação da estrutura molecular do *cluster* $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$.³⁶ Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Outros *clusters* envolvendo calcogênios e outros centros metálicos podem ser encontrados em artigos de revisão específicos.^{1,13,17,24}

Capítulo 4

Parte Experimental

Capítulo 4 - Parte Experimental

4.1 Aspectos Gerais

Todos os solventes empregados nas sínteses foram tratados conforme técnicas usuais para remoção de impurezas e destilados previamente antes do seu uso.⁴⁵ Selênio elementar (Aldrich) foi seco em estufa a uma temperatura de 100 °C durante 8 horas antes da utilização. Magnésio metálico em raspas (Aldrich) foi ativado com uma solução diluída de ácido clorídrico (10%), lavado com etanol, éter etílico, e após seco sob vácuo. Bromobenzeno (Aldrich) foi previamente destilado antes de sua utilização. Os demais reagentes (Aldrich e Vetec) empregados nas sínteses foram utilizados sem tratamento prévio. Os experimentos para a síntese dos compostos descritos neste trabalho foram conduzidos sob atmosfera inerte de argônio.

4.2 Materiais e Métodos

4.2.1 Análise Elementar

As análises elementares (C, H, N) dos compostos **1-6** e **8-13** foram realizadas em um analisador elementar VARIO EL (*Elementar Analysensysteme GmbH*) pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

4.2.2 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão dos compostos **1-6** e **8-13** foram determinados em um aparelho digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 pertencente ao Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria.

4.2.3 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia no ultravioleta-visível no estado sólido dos compostos **1-6** e **8-10** na faixa de 200 – 800 nm, foram realizadas em um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100 equipado com uma esfera de integração Labsphere®, pertencente ao Laboratório de Bioinorgânica e Catálise da Universidade Federal do Paraná - UFPR. Os espectros foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia no infravermelho dos compostos **1-6** e **8-13** foram realizadas em um Espectrofotômetro Bruker Tensor-27 Sample Compartment RT-DLaTGS, com uma janela espectral de 4000 - 400 cm^{-1} , localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Os espectros de infravermelho foram registrados utilizando-se o composto na forma de uma pastilha sólida com matriz de brometo de potássio (2 - 5 mg do composto para cada 50 mg de brometo de potássio).

4.2.5 Difração de Raios X em Pó (DRX-Pó)

Os dados do padrão de difração de raios X em pó dos compostos **1-4**, **9-11** e **13** foram obtidos em um difratômetro Bruker D8 Advance pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Maria, utilizando a radiação de $\text{Cu K}\alpha_1$ (1,5406 Å). Os dados foram obtidos na faixa de 4 – 60° em 2 θ , passo de 0,02° e tempo de 175 ms por passo. A amostra (em torno de 50 mg do composto) foi levemente macerada e disposta sob um porta-amostra de acrílico. O porta-amostra foi então encaixado no equipamento para a coleta de dados.

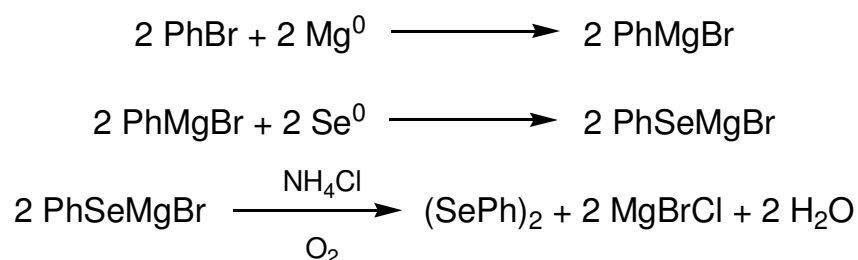
4.2.6 Difração de Raios X em Monocristal

A coleta dos dados de difração de raios X de **1-13** foi realizada em um difratômetro Bruker Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo K α (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS-97.⁴⁶ Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL-97⁴⁶ através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenoides. As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND⁴⁷ e ORTEP.⁴⁸ As Tabelas 1-7 reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1-13**.

4.3 Procedimentos Experimentais

4.3.1 Síntese dos Reagentes de Partida

4.3.1.1 Síntese de (SePh)₂



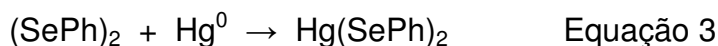
Esquema 2. Reações para obtenção de (SePh)₂.

Em um balão de 3 bocas com capacidade de 500 mL e munido de condensador de refluxo, foram adicionados 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado em 250 mL de éter etílico. Em seguida, acrescentou-se lentamente

29,83 g (20 mL; 0,19 mol) de bromobenzeno e alguns cristais de iodo elementar. O sistema foi aquecido a 50 °C até o início da reação. Após o consumo do magnésio, acrescentou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e agitou-se a mistura por mais 3 horas. Em seguida, resfriou-se o sistema e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio reacional. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação durante 12 horas em atmosfera aberta para oxidação do selenol formado. Extraíu-se a mistura com éter etílico e o solvente foi removido em um rotaevaporador. O produto bruto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (SePh)₂ obtidos foram secos sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela, estável ao ar; C₁₂H₁₀Se₂ (312,10 g . mol⁻¹); Rendimento: 25,30 g, 85% baseado no bromobenzeno utilizado; Ponto de fusão: 61 - 63 °C.⁴⁹

4.3.1.2 Síntese de Hg(SePh)₂



Em um balão com capacidade de 100 mL adicionou-se 5 g (16,02 mmol) de disseleneto de difenila dissolvidos em 50 mL de tolueno. Após a solubilização do (SePh)₂, acrescentou-se 3,21 g (16,02 mmol) de mercúrio elementar. O meio reacional foi mantido a uma temperatura de 50 °C durante 6 horas. O sólido amarelo-esverdeado de Hg(SePh)₂ obtido foi filtrado e seco sob vácuo.

Propriedades: Substância cristalina de coloração amarela-esverdeada, estável ao ar; C₁₂H₁₀Se₂Hg (512,70 g . mol⁻¹); Rendimento: 7,56 g, 92% baseado no mercúrio utilizado; Ponto de fusão: 144 - 146 °C.⁴³

4.3.1.3 Síntese de CuCl(PPh₃)

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, adicionou-se 0,170 g (1 mmol) de CuCl₂·2H₂O e 10 mL de etanol. Após a solubilização do reagente, adicionou-se 0,393 g (1,5 mmol) de PPh₃ solubilizados em 10 mL de etanol. A solução verde foi mantida sob refluxo até o desaparecimento da coloração.

Após 1 h, foi obtido um precipitado branco de $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$. O precipitado foi filtrado em funil de buchner e lavado com etanol a quente.

Propriedades: Substância amorfa branca, estável ao ar; $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PCuCl}$ ($361,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,350 g, 97% baseado no $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ utilizado; Ponto de fusão: 239 - 241 °C.⁵⁰

4.3.1.4 Síntese de $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)$

O procedimento é semelhante ao descrito para o $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$, porém 0,223 g (1 mmol) de CuBr_2 foram utilizados ao invés de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Propriedades: Substância amorfa branca, estável ao ar; $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PCuBr}$ ($405,74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,365 g, 90% baseado no CuBr_2 utilizado; Ponto de fusão: 247 - 249 °C.⁵⁰

4.3.1.5 Síntese de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SNC})_4]$

Em um béquer de 250 mL adicionou-se 6,70 g (25 mmol) de HgCl_2 e 70 mL de água. Após a solubilização do HgCl_2 , adicionou-se à esta solução 7,30 g (25 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 7,60 g (100 mmol) de NH_4SCN solubilizados em 12 mL de água. A mistura foi levada à ebulição por 10 min, obtendo-se um precipitado azul escuro de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. O precipitado foi filtrado em funil de buchner e lavado com água.

Propriedades: Substância azul-escura amorfa, estável ao ar; $\text{C}_4\text{N}_4\text{S}_4\text{CoHg}$ ($491,90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 11,68 g, 95% baseado no HgCl_2 utilizado.^{51,52}

4.3.1.6 Síntese de $\text{Hg}[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Em um béquer de 1000 mL adicionou-se 1,75 g (10 mmol) de $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, 3,16 g (10 mmol) de $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ e 25 mL de água destilada. Aqueceu-se a mistura até a obtenção de uma solução amarela límpida. Após alguns minutos, formou-se um precipitado azul claro de $\text{Hg}[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. O precipitado foi filtrado em funil de buchner e lavado com água.

Propriedades: Substância azul-clara amorfa, estável ao ar; $C_4H_4N_4O_2S_4NiHg$ ($527,56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 3,10 g, 59% baseado no $Hg(SCN)_2$ utilizado.⁵²

4.3.1.7 Síntese de DPPMO₂

A síntese de DPPMO₂ foi realizada com uma pequena modificação do método descrito na literatura.⁵³

Em um balão de fundo redondo de 50 mL, adicionou-se 0,930 g (2,42 mmol) de DPPM e 30 mL de CH_2Cl_2 . Após a solubilização dos reagentes, adicionou-se alguns cristais de SnI_4 deixando a solução sob vigorosa agitação até que todo o DPPM fosse oxidado. A oxidação do reagente foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. Após a oxidação da DPPM, o produto foi purificado por cromatografia em coluna, eluída em uma mistura de *n*-hexano/acetato de etila (70/30) utilizando sílica gel (70-230 mesh).

Propriedades: Substância branca amorfa, estável ao ar; $C_{25}H_{22}O_2P_2$ ($416,40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,655 g, 65% baseado na DPPM utilizada; Ponto de fusão: 180 - 182 °C.⁵³

4.3.1.8 Síntese de PhSeO₂H

Em uma balão de fundo redondo de 100 mL, adicionou-se 0,510 g (1,6 mmol) de $(SePh)_2$ e 1,4-dioxano até a solubilização de composto. Em seguida, sob banho de gelo, adicionou-se lentamente 0,7 mL de H_2O_2 30%. Formou-se um sólido branco que permaneceu sob agitação por mais 60 min. Após este período, filtrou-se o precipitado branco de PhSeO₂H em funil de buchner e lavou-se com éter-etílico. Deixou-se o produto em dessecador para a completa secagem do composto.

Propriedades: Substância branca amorfa, estável ao ar; $C_6H_6O_2Se$ ($189,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,208 g, 34% baseado no $(SePh)_2$ utilizado; Ponto de fusão: 111 - 113 °C.⁵⁴

4.3.2 Síntese dos Compostos 1-13

4.3.2.1 Síntese do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6]\cdot 4\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1a**)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,102 g (0,2 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e 6 mL de DMF. Em seguida, adicionou-se à solução amarela 0,020 g (0,1 mmol) de $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ agitando-se por mais 10 min. Após este período, acrescentou-se 0,083 g (0,2 mmol) de DPPMO_2 , deixando-se a mistura reagindo por mais 1 h. Não observou-se mudança na coloração da solução. A solução foi então filtrada sob celite e 6 mL de isopropanol foram interfaceados na solução mãe. Após 15 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6]\cdot 4\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{123}\text{H}_{126}\text{Cl}_4\text{Hg}_4\text{MgN}_4\text{O}_{11}\text{P}_6\text{Se}_6$ ($3464,33 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,100 g, 43% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 111 - 113 °C; Análise Elementar: experimental: C = 42,50%, H = 3,49%, N = 1,59%; calculado: C = 42,64%, H = 3,67%, N = 1,62%.

4.3.2.2 Síntese do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6]\cdot 4\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1b**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **1a**, porém com a adição de 0,018 g (0,1 mmol) de MgBr_2 ao invés de $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 1 dia, obteve-se monocristais cristais amarelos de $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6]\cdot 4\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{123}\text{H}_{126}\text{Br}_4\text{Hg}_4\text{MgN}_4\text{O}_{11}\text{P}_6\text{Se}_6$ ($3642,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,123 g, 51% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 112 - 114 °C; Análise Elementar: experimental: C = 40,27%, H = 3,34%, N = 1,37%; calculado: C = 40,56%, H = 3,49%, N = 1,54%.

4.3.2.3 Síntese do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1c**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **1a**, porém com a adição de 0,028 g (0,1 mmol) de MgI_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 5 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{123}\text{H}_{126}\text{I}_4\text{Hg}_4\text{MgN}_4\text{O}_{11}\text{P}_6\text{Se}_6$ ($3830,13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,134 g, 52% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 114 - 116 °C; Análise Elementar: experimental: C = 38,65%, H = 3,11%, N = 1,31%; calculado: C = 38,57%, H = 3,32%, N = 1,46%.

4.3.2.4 Síntese do composto $[\text{Fe}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **1a**, porém com a adição de 0,022 g (0,1 mmol) de FeBr_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 3 dias, obteve-se monocristais vermelhos de $[\text{Fe}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{123}\text{H}_{126}\text{Br}_4\text{Hg}_4\text{FeN}_4\text{O}_{11}\text{P}_6\text{Se}_6$ ($3673,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,055 g, 22% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 133 - 135 °C; Análise Elementar: experimental: C = 39,30%, H = 3,21%, N = 1,28%; calculado: C = 40,21%, H = 3,46%, N = 1,53%.

4.3.2.5 Síntese do composto $[\text{Co}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **1a**, porém com a adição de 0,022 g (0,1 mmol) de CoBr_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 5 dias, obteve-se monocristais rosas de $[\text{Co}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina rosa, estável ao ar; $C_{123}H_{126}Br_4Hg_4CoN_4O_{11}P_6Se_6$ ($3676,79 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,067 g, 27% baseado no $Hg(SePh)_2$ utilizado; Ponto de fusão: 117 - 119 °C; Análise Elementar: experimental: C = 39,85%, H = 3,27%, N = 1,35%; calculado: C = 40,18%, H = 3,45%, N = 1,52%.

4.3.2.6 Síntese do composto $[Ni(DPPMO_2)_3][Hg_4Br_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ (4)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **1a**, porém com a adição de 0,022 g (0,1 mmol) de $NiBr_2$ ao invés de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Após 10 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[Ni(DPPMO_2)_3][Hg_4Br_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $C_{123}H_{126}Br_4Hg_4NiN_4O_{11}P_6Se_6$ ($3676,57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,058 g, 24% baseado no $Hg(SePh)_2$ utilizado; Ponto de fusão: 113 - 115 °C; Análise Elementar: experimental: C = 39,42%, H = 3,30%, N = 1,36%; calculado: C = 40,18%, H = 3,45%, N = 1,52%.

4.3.2.7 Síntese do composto $[Mg(DMF)_6][Hg_8SeCl_4(SePh)_{12}]$ (5a)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,102 g (0,2 mmol) de $Hg(SePh)_2$, 0,041 g (0,1 mmol) de DPPP e 6 mL de DMF. Em seguida, adicionou-se 0,020 g (0,1 mmol) de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ agitando-se por mais 4 h, obtendo-se uma solução amarela clara. A solução foi então filtrada sob celite e 6 mL de isopropanol foram interfaceados na solução mãe. Após 20 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[Mg(DMF)_6][Hg_8SeCl_4(SePh)_{12}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $C_{90}H_{102}Cl_4Hg_8MgN_6O_6Se_{13}$ ($4161,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,012 g, 12% baseado no $Hg(SePh)_2$ utilizado; Ponto de fusão: 143 - 145 °C; Análise Elementar: experimental: C = 26,07%, H = 2,63%, N = 2,05%; calculado: C = 25,98%, H = 2,47%, N = 2,02%.

4.3.2.8 Síntese do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeBr}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5b**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **5a**, porém com a adição de 0,018 g (0,1 mmol) de MgBr_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 20 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeBr}_4(\text{SePh})_{12}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{Br}_4\text{Hg}_8\text{MgN}_6\text{O}_6\text{Se}_{13}$ (4338,92 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,010 g, 10% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 141 - 143 °C; Análise Elementar: experimental: C = 25,01%, H = 2,49%, N = 2,01%; calculado: C = 24,91%, H = 2,37%, N = 1,94%.

4.3.2.9 Síntese do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeI}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5c**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **5a**, porém com a adição de 0,028 g (0,1 mmol) de MgI_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 20 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeI}_4(\text{SePh})_{12}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{I}_4\text{Hg}_8\text{MgN}_6\text{O}_6\text{Se}_{13}$ (4526,85 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,006 g, 6% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 138 - 140 °C; Análise Elementar: experimental: C = 23,97%, H = 2,42%, N = 1,93%; calculado: C = 23,88%, H = 2,27%, N = 1,86%.

4.3.2.10 Síntese do composto $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**6**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **5a**, porém com a adição de 0,013 g (0,1 mmol) de FeCl_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 20 dias, obteve-se monocristais vermelhos de $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar; $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{Hg}_8\text{FeN}_6\text{O}_6\text{Se}_{13}$ (4192,65 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,012 g, 12% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 106 - 108 °C; Análise

Elementar: experimental: C = 25,88%, H = 2,59%, N = 2,07%; calculado: C = 25,78%, H = 2,45%, N = 2,00%.

4.3.2.11 Síntese do composto $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**7**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **5a**, porém com a adição de 0,013 g (0,1 mmol) de CoCl_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 20 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, instável ao ar; $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{Hg}_8\text{CoN}_6\text{O}_6\text{Se}_{13}$ ($4195,71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Devido à instabilidade deste composto não foi possível a realização das análises complementares (ponto de fusão, análise elementar, DRX-Pó, IV e UV-Vís).

4.3.2.12 Síntese do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**8**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **5a**, porém com a adição de 0,013 g (0,1 mmol) de NiCl_2 ao invés de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após 20 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{90}\text{H}_{102}\text{Cl}_4\text{Hg}_8\text{NiN}_6\text{O}_6\text{Se}_{13}$ ($4195,52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,009 g, 9% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 99 - 101 °C; Análise Elementar: experimental: C = 25,89%, H = 2,61%, N = 2,06%; calculado: C = 25,76%, H = 2,45%, N = 2,00%.

4.3.2.13 Síntese do composto $[\text{HgCu}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{DMF}$ (**9a**)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,051 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, 0,026 g (0,1 mmol) de PPh_3 e 6 mL de DMF. Após a solubilização dos reagentes, adicionou-se 0,036 g (0,1 mmol) de $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$ agitando-se por mais 1 h, obtendo-se uma solução amarela clara. A solução foi então filtrada sob celite e 6 mL de isopropanol foram interfaceados na solução mãe. Após 1 dia, obteve-se monocristais

amarelos de $[\text{HgCu}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{DMF}$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{90}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{HgN}_2\text{O}_2\text{P}_4\text{Se}_2$ ($1905,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,015 g, 8% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 173 - 175 °C; Análise Elementar: experimental: C = 56,56%, H = 4,42%, N = 1,47%; calculado: C = 56,71%, H = 4,44%, N = 1,47%.

4.3.2.14 Síntese do composto $[\text{HgCu}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9b**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **9a**, porém com a adição de 0,041 g (0,1 mmol) de $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)$ ao invés de $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)$. Após 1 dia, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{HgCu}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{HgP}_4\text{Se}_4$ ($1848,68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,025 g, 14% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 184 - 186 °C; Análise Elementar: experimental: C = 53,86%, H = 4,34%; calculado: C = 54,57%, H = 3,82%.

4.3.2.15 Síntese do composto $[\text{HgCu}_2\text{I}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9c**)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,051 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, 0,052 g (0,2 mmol) de PPh_3 e 2 mL de THF. Após a solubilização dos reagentes, adicionou-se à reação 0,019 g (0,1 mmol) de CuI solubilizados em 5 mL de MeCN, agitando-se por mais 1 h. Ao final deste período, obteve-se uma solução amarela clara. A solução foi então filtrada sob celite e 6 mL de isopropanol foram interfaceados na solução mãe. Após 1 dia, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{HgCu}_2\text{I}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{84}\text{H}_{70}\text{Cu}_2\text{HgI}_2\text{P}_4\text{Se}_2$ ($1942,68 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); Rendimento: 0,036 g, 19% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 179 - 181 °C; Análise Elementar: experimental: C = 51,78%, H = 3,45%; calculado: C = 51,93%, H = 3,63.

4.3.2.16 Síntese do composto $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ (**10**)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,051 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$, 0,061 g (0,2 mmol) de $\text{P}(\rho\text{-toluil})_3$ e 2 mL de THF. Após a solubilização dos reagentes, adicionou-se à reação 0,019 g (0,1 mmol) de CuI solubilizados em 5 mL de MeCN, agitando-se por mais 1 h. Ao final deste período, obteve-se uma solução amarela clara. Após 5 dias, obteve-se monocristais alaranjados de $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar; $\text{C}_{96}\text{H}_{80}\text{Cu}_4\text{Hg}_6\text{Se}_{16}$ (3954,66 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,025 g, 38% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 176 - 178 °C; Análise Elementar: experimental: C = 30,65%, H = 2,21%; calculado: C = 29,16%, H = 2,01.

4.3.2.17 Síntese do composto $[\text{Co}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ (**11**)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,051 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e 6 mL de DMF. Em seguida, adicionou-se 0,049 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, deixando-se reagir por mais 1 h. Após este período, obteve-se uma solução azul clara. A solução foi então filtrada sob celite e 6 mL de isopropanol foram interfaceados na solução mãe. Após 5 dias, obteve-se monocristais rosas de $[\text{Co}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina rosa, estável ao ar; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{CoHg}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{Se}_2$ (1150,74 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,063 g, 55% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 142 - 145 °C; Análise Elementar: experimental: C = 23,01%, H = 2,09%, N = 7,39%; calculado: C = 22,96%, H = 2,10%, N = 7,30%.

4.3.2.18 Síntese do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ (**12**)

O procedimento é semelhante ao descrito para o composto **11**, porém com a adição de 0,053 g (0,1 mmol) de $\text{Hg}[\text{Ni}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ao invés de $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Após 5 dias, obteve-se monocristais verdes de $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina verde, estável ao ar; $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NiHg}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{Se}_2$ (1150,52 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,036 g, 31% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 158 - 160 °C; Análise Elementar: experimental: C = 23,04%, H = 2,12%, N = 7,34%; calculado: C = 22,97%, H = 2,10%, N = 7,30%.

4.3.2.19 Síntese do composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (**13**)

Em um balão com capacidade de 50 mL sob atmosfera de Ar, foram adicionados 0,102 g (0,2 mmol) de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ e 5 mL de DMSO. Em seguida, adicionou-se 0,038 g (0,2 mmol) de PhSeO_2H , deixando-se reagindo por mais 1 h. Após este período, obteve-se uma solução amarela clara. A solução foi filtrada sob celite e após 2 dias, obteve-se monocristais amarelos de $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ apropriados à difração de raios X em monocristal.

Propriedades: Substância cristalina amarela, estável ao ar; $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Se}_6$ (1570,13 g . mol⁻¹); Rendimento: 0,037 g, 35% baseado no $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ utilizado; Ponto de fusão: 141 - 143 °C; Análise Elementar: experimental: C = 27,46%, H = 1,99%; calculado: C = 27,54%, H = 1,93.

Tabela 1. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **1(a-c)**.

	1a	1b	1c
Fórmula Molecular	C ₁₂₃ H ₁₂₆ Cl ₄ MgHg ₄ N ₄ O ₁₁ P ₆ Se ₆	C ₁₂₃ H ₁₂₆ Br ₄ MgHg ₄ N ₄ O ₁₁ P ₆ Se ₆	C ₁₂₃ H ₁₂₆ I ₄ MgHg ₄ N ₄ O ₁₁ P ₆ Se ₆
Massa molar (g)	3464,33	3642,17	3830,13
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	15,2615(6)	15,3905(2)	15,5067(3)
<i>b</i> (Å)	27,5726(12)	27,5345(5)	27,7610(6)
<i>c</i> (Å)	29,3614(14)	29,2996(5)	29,6515(6)
β (°)	90,530(2)	90,7750(10)	90,7270(10)
Volume (Å ³)	12354,7(9)	12415,1(3)	12763,4(5)
Z'; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 1,862	4; 1,949	4; 1,993
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	6,952	8,120	7,613
<i>F</i> (000)	6696	6984	7272
Tamanho do cristal (mm)	0,25 x 0,11 x 0,07	0,22 x 0,17 x 0,12	0,26 x 0,14 x 0,13
Região de varredura angular θ (°)	1,48 à 28,96	1,57 à 28,75	1,50 à 27,52
Região de varredura dos índices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 35, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -35 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38
Núm. de refl. coletados	119871	123820	123466
Num. de refl. Independentes [R(int)]	32032 [0,0606]	32157 [0,0605]	29336 [0,0581]
Integralidade da medida	97,9 %	99,8 %	99,9 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,5279 e 0,7357	0,4768 e 0,6065	0,3482 e 0,6525
Dados / restrições / parâmetros	32032 / 0 / 1047	32157 / 0 / 1048	29336 / 0 / 1000
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	0,883	0,922	0,983
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0487 <i>wR</i> ₂ = 0,1105	<i>R</i> ₁ = 0,0500 <i>wR</i> ₂ = 0,1149	<i>R</i> ₁ = 0,0517 <i>wR</i> ₂ = 0,1318
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,1234 <i>wR</i> ₂ = 0,1283	<i>R</i> ₁ = 0,1200 <i>wR</i> ₂ = 0,1323	<i>R</i> ₁ = 0,1014 <i>wR</i> ₂ = 0,1478
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,094 e -0,660	0,991 e -0,676	1,285 e -1,238

**R*₁ = |*F*_o - *F*_d| / |*F*_d|; *wR*₂ = [w(*F*_o² - *F*_c²)² / (w*F*_o²)]^{-1/2}

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

	2	3	4
Fórmula Molecular	C ₁₂₃ H ₁₂₆ Br ₄ FeHg ₄ N ₄ O ₁₁ P ₆ Se ₆	C ₁₂₃ H ₁₂₆ Br ₄ CoHg ₄ N ₄ O ₁₁ P ₆ Se ₆	C ₁₂₃ H ₁₂₆ Br ₄ NiHg ₄ N ₄ O ₁₁ P ₆ Se ₆
Massa molar (g)	3673,71	3676,79	3676,57
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>	Monoclínico, <i>P2₁/c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	15,4150(4)	15,4050(3)	15,3378(3)
<i>b</i> (Å)	27,5189(7)	27,5380(6)	27,6052(5)
<i>c</i> (Å)	29,3358(7)	29,2475(6)	29,2739(6)
β (°)	90,9150(10)	90,7060(10)	90,8870(10)
Volume (Å ³)	12442,8(5)	12406,5(4)	12393,2(4)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 1,961	4; 1,968	4; 1,970
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	8,208	8,249	8,276
<i>F</i> (000)	7040	7044	7048
Tamanho do cristal (mm)	0,26 x 0,19 x 0,14	0,31 x 0,15 x 0,14	0,36 x 0,15 x 0,12
Região de varredura angular θ (°)	1,51 à 28,73	1,48 à 28,77	1,48 à 28,74
Região de varredura dos índices	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 36, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -36 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 39	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, -37 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -39 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Núm. de refl. coletados	123860	127317	127688
Num. de refl. Independentes [R(int)]	32205 [0,0564]	32148 [0,0731]	32108 [0,0824]
Integralidade da medida	99,9 %	99,6 %	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,3134 e 0,4696	0,4641 e 0,6434	0,3037 e 0,6106
Dados / restrições / parâmetros	32205 / 0 / 1047	32148 / 0 / 1047	32108 / 0 / 1099
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	0,929	0,924	0,876
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0488 <i>wR</i> ₂ = 0,1138	<i>R</i> ₁ = 0,0549 <i>wR</i> ₂ = 0,1302	<i>R</i> ₁ = 0,0530 <i>wR</i> ₂ = 0,1195
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,1114 <i>wR</i> ₂ = 0,1299	<i>R</i> ₁ = 0,1283 <i>wR</i> ₂ = 0,1504	<i>R</i> ₁ = 0,1373 <i>wR</i> ₂ = 0,1418
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,113 e -0,758	1,141 e -0,912	1,604 e -0,731

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

Tabela 3. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **5(a-c)**.

	5a	5b	5c
Fórmula Molecular	C ₉₀ H ₁₀₂ Cl ₄ MgHg ₈ N ₆ O ₆ Se ₁₃	C ₉₀ H ₁₀₂ Br ₄ MgHg ₈ N ₆ O ₆ Se ₁₃	C ₉₀ H ₁₀₂ I ₄ MgHg ₈ N ₆ O ₆ Se ₁₃
Massa molar (g)	4161,09	4338,93	4526,89
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Cúbico, <i>F</i> (-4)3 <i>c</i>	Cúbico, <i>F</i> (-4)3 <i>c</i>	Cúbico, <i>F</i> (-4)3 <i>c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	28,0196(3)	28,1206(16)	28,1095(7)
Volume (Å ³)	21998,1(4)	22237(2)	22210,6(10)
Z'; densidade calculada (g . cm ⁻³)	8; 2,513	8; 2,592	8; 2,708
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	15,577	16,751	16,444
<i>F</i> (000)	15152	15728	16304
Tamanho do cristal (mm)	0,21 x 0,13 x 0,10	0,13 x 0,13 x 0,10	0,17 x 0,11 x 0,10
Região de varredura angular θ (°)	2,06 à 29,59	2,05 à 29,56	2,05 à 28,71
Região de varredura dos índices	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 38, -38 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -38 ≤ <i>l</i> ≤ 38	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 39, -38 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 31	-38 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -29 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -34 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Núm. de refl. coletados	52762	11207	9828
Num. de refl. Independentes [R(int)]	2604 [0,0597]	2508 [0,0694]	2274 [0,0428]
Integralidade da medida	99,9 %	99,9 %	99,9 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1958 e 0,3049	0,2496 e 0,2934	0,2566 e 0,2984
Dados / restrições / parâmetros	2604 / 0 / 83	2508 / 0 / 87	2274 / 0 / 87
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,094	0,991	1,040
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0305 <i>wR</i> ₂ = 0,0785	<i>R</i> ₁ = 0,0426 <i>wR</i> ₂ = 0,1007	<i>R</i> ₁ = 0,0416 <i>wR</i> ₂ = 0,1033
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0482 <i>wR</i> ₂ = 0,0871	<i>R</i> ₁ = 0,0835 <i>wR</i> ₂ = 0,1177	<i>R</i> ₁ = 0,0567 <i>wR</i> ₂ = 0,1111
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	0,944 e -4,834	2,609 e -4,356	2,251 e -3,718

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

Tabela 4. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **6-8**.

	6	7	8
Fórmula Molecular	C ₉₀ H ₁₀₂ Cl ₄ FeHg ₈ N ₆ O ₆ Se ₁₃	C ₉₀ H ₁₀₂ Cl ₄ CoHg ₈ N ₆ O ₆ Se ₁₃	C ₉₀ H ₁₀₂ Cl ₄ NiHg ₈ N ₆ O ₆ Se ₁₃
Massa molar (g)	4192,63	4195,71	4195,49
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Cúbico, <i>F</i> (-4)3 <i>c</i>	Cúbico, <i>F</i> (-4)3 <i>c</i>	Cúbico, <i>F</i> (-4)3 <i>c</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	27,990(3)	27,930(4)	28,0215(12)
Volume (Å ³)	21929(4)	21787(5)	22002,6(16)
Z'; densidade calculada (g . cm ⁻³)	8; 2,540	8; 2,558	8; 2,533
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	15,747	15,869	15,734
<i>F</i> (000)	15264	15272	15280
Tamanho do cristal (mm)	0,35 x 0,18 x 0,15	0,30 x 0,20 x 0,15	0,25 x 0,22 x 0,20
Região de varredura angular θ (°)	2,06 à 28,71	2,06 à 28,65	2,06 à 28,68
Região de varredura dos índices	-36 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 37	-37 ≤ <i>h</i> ≤ 28, -36 ≤ <i>k</i> ≤ 37, -27 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 37, -33 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 37
Núm. de refl. coletados	10056	9475	9862
Num. de refl. Independentes [R(int)]	2178 [0,0475]	2174 [0,0817]	2302 [0,0277]
Integralidade da medida	99,8 %	99,9 %	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1431 e 0,2587	0,0941 e 0,1928	0,0942 e 0,1450
Dados / restrições / parâmetros	2178 / 0 / 75	2174 / 0 / 72	2302 / 0 / 87
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,031	0,987	1,048
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0403 <i>wR</i> ₂ = 0,0952	<i>R</i> ₁ = 0,0506 <i>wR</i> ₂ = 0,1122	<i>R</i> ₁ = 0,0272 <i>wR</i> ₂ = 0,0688
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0705 <i>wR</i> ₂ = 0,1075	<i>R</i> ₁ = 0,1231 <i>wR</i> ₂ = 0,1416	<i>R</i> ₁ = 0,0395 <i>wR</i> ₂ = 0,0734
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,769 e -3,060	1,580 e -2,602	0,654 e -0,498

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

Tabela 5. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **9(a-c)**.

	9a	9b	9c
Fórmula Molecular	C ₉₀ H ₆₄ Cl ₂ Cu ₂ HgN ₂ O ₂ P ₄ Se ₂	C ₈₄ H ₇₀ Br ₂ Cu ₂ HgP ₄ Se ₂	C ₈₄ H ₇₀ I ₂ Cu ₂ HgP ₄ Se ₂
Massa molar (g)	1905,96	1848,69	1942,68
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Triclínico, <i>P</i> (-1)	Triclínico, <i>P</i> (-1)	Triclínico, <i>P</i> (-1)
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	10,8348(3)	11,50610(10)	11,6048(4)
<i>b</i> (Å)	12,8997(3)	13,18690(10)	13,2707(5)
<i>c</i> (Å)	14,7554(3)	14,2257(2)	14,3389(5)
α (°)	79,6980(10)	78,5170(10)	78,537(2)
β (°)	82,8430(10)	66,4240(10)	66,465(2)
γ (°)	88,9160(10)	67,6120(10)	67,886(2)
Volume (Å ³)	2013,23(8)	1826,40(3)	1872,57(12)
Z'; densidade calculada (g . cm ⁻³)	1; 1,572	1; 1,681	1; 1,723
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	3,525	4,896	4,533
<i>F</i> (000)	954	910	946
Tamanho do cristal (mm)	0,77 x 0,33 x 0,16	0,17 x 0,14 x 0,09	0,34 x 0,29 x 0,09
Região de varredura angular θ (°)	1,41 à 29,66	1,56 à 29,59	1,55 à 27,93
Região de varredura dos índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Núm. de refl. coletados	43185	36283	30034
Num. de refl. Independentes [R(int)]	11337 [0,0301]	10183 [0,0396]	8959 [0,0343]
Integralidade da medida	99,7 %	99,4 %	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,4689 e 0,9131	0,6804 e 0,8765	0,5304 e 0,9541
Dados / restrições / parâmetros	11337 / 0 / 490	10183 / 0 / 430	8959 / 0 / 430
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,191	1,075	1,180
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0225 <i>wR</i> ₂ = 0,0642	<i>R</i> ₁ = 0,0284 <i>wR</i> ₂ = 0,0647	<i>R</i> ₁ = 0,0235 <i>wR</i> ₂ = 0,0617
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0290 <i>wR</i> ₂ = 0,0788	<i>R</i> ₁ = 0,0466 <i>wR</i> ₂ = 0,0871	<i>R</i> ₁ = 0,0335 <i>wR</i> ₂ = 0,0884
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	0,679 e -1,713	0,653 e -0,981	0,944 e -1,555

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

Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada de **10**.

10	
Fórmula Molecular	C ₉₆ H ₈₀ Cu ₄ Hg ₆ Se ₁₆
Massa molar (g)	3954,66
Temperatura (K)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Cúbico, <i>F</i> 23
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	22,3503(13)
Volume (Å ³)	11164,8(11)
Z'; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 2,353
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	14,217
<i>F</i> (000)	7184
Tamanho do cristal (mm)	0,20 x 0,18 x 0,13
Região de varredura angular θ (°)	1,82 à 30,50
Região de varredura dos índices	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 31, -31 ≤ <i>k</i> ≤ 31, -31 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Núm. de refl. coletados	52884
Num. de refl. Independentes [R(int)]	2889 [0,0300]
Integralidade da medida	99,9 %
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1583 e 0,3076
Dados / restrições / parâmetros	2889 / 0 / 53
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,167
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0486 <i>wR</i> ₂ = 0,1253
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0513 <i>wR</i> ₂ = 0,1268
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,770 e -1,280

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

Tabela 7. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **11-13**.

	11	12	13
Fórmula Molecular	C ₂₂ H ₂₄ CoHg ₂ N ₆ O ₂ S ₄ Se ₂	C ₂₂ H ₂₄ NiHg ₂ N ₆ O ₂ S ₄ Se ₂	C ₃₆ H ₃₀ Hg ₃ O ₂ Se ₆
Massa molar (g)	1150,74	1150,52	1570,13
Temperatura (K)	296(2)	296(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Monoclínico, <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	10,699(10)	10,6206(2)	17,2560(4)
<i>b</i> (Å)	7,539(6)	7,4987(2)	13,3733(3)
<i>c</i> (Å)	21,257(20)	20,9681(4)	18,8161(4)
β (°)	93,635(15)	93,2410(10)	101,3790(10)
Volume (Å ³)	1711(3)	1667,24(6)	4256,83(16)
Z'; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2; 2,234	2; 2,292	4; 2,450
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	11,830	12,208	15,952
<i>F</i> (000)	1066	1068	2824
Tamanho do cristal (mm)	0,17 x 0,16 x 0,16	0,20 x 0,20 x 0,09	0,32 x 0,21 x 0,10
Região de varredura angular θ (°)	1,92 à 29,44	1,92 à 29,62	1,88 à 27,21
Região de varredura dos índices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -29 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 22, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Núm. de refl. coletados	15684	28493	66495
Num. de refl. Independentes [R(int)]	4677 [0,0471]	4689 [0,0296]	9452 [0,0782]
Integralidade da medida	98,5 %	99,8 %	99,7 %
Correção de absorção	Gaussiana	Gaussiana	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,3055 e 0,5446	0,1871 e 0,4530	0,0830 e 0,3518
Dados / restrições / parâmetros	4677 / 0 / 178	4689 / 0 / 166	9452 / 0 / 333
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,019	1,024	1,029
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0319 <i>wR</i> ₂ = 0,0595	<i>R</i> ₁ = 0,0240 <i>wR</i> ₂ = 0,0496	<i>R</i> ₁ = 0,0542 <i>wR</i> ₂ = 0,1528
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0536 <i>wR</i> ₂ = 0,0658	<i>R</i> ₁ = 0,0335 <i>wR</i> ₂ = 0,0526	<i>R</i> ₁ = 0,1096 <i>wR</i> ₂ = 0,1804
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	1,075 e -1,387	1,784 e -1,433	3,431 e -1,774

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

Para a resolução das estruturas cristalinas por difração de raios X em monocristal dos compostos **1(a-c)** e **2-4**, utilizou-se a subtração das densidades eletrônicas residuais através da correção SQUEEZE, inserida no programa PLATON.⁵⁵ Estas densidades eletrônicas residuais correspondem às moléculas de solvato presentes na estrutura cristalina dos compostos. Foram localizadas e extraídas as seguintes densidades eletrônicas: 450 e⁻ contidos em 1301 Å³ para **1a**; 419 e⁻ contidos em 1239 Å³ para **1b**; 478 e⁻ contidos em 1298 Å³ para **1c**; 398 e⁻ contidos em 1226 Å³ para **2**; 387 e⁻ contidos em 1238 Å³ para **3**; 456 e⁻ contidos em 1214 Å³ para **4**. Estas densidades eletrônicas correspondem à aproximadamente doze moléculas de DMF e quatro moléculas de água por cela unitária (para cada composto), as quais foram removidas e incluídas nas respectivas fórmulas moleculares. Mais detalhes sobre a determinação das estruturas cristalinas dos compostos **1(a-c)** e **2-4** podem ser obtidos nas Tabelas 1 e 2.

O composto **1c** apresentou uma desordem posicional para a fenila ligada ao átomo de Se(3), conforme pode ser observado na projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto, na Figura A.3 do Anexo A. As duas posições da fenila foram localizadas, e a resolução da desordem foi realizada utilizando-se o fator ocupacional dos átomos como variável livre, através dos comandos PART 1 e PART 2, conforme o programa SHELXL-97.^{46,56} Uma das posições da fenila apresentou uma probabilidade ocupacional de 56%, enquanto a outra de 44%. Os átomos de carbono das duas posições da fenila foram refinados isotropicamente devido à instabilidade no cálculo da estrutura.

O composto **4** também apresentou uma desordem posicional para a fenila ligada ao átomo de Se(3), conforme pode ser observado na projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto, na Figura A.6 do Anexo A. A resolução da desordem ocorreu da mesma forma como descrito para o composto anterior, onde uma das posições da fenila apresentou uma probabilidade ocupacional de 28%, enquanto a outra de 72%.⁵⁶

Nos compostos **5(a-c)** e **6-8**, verifica-se que o átomo de carbono carbonílico do ligante DMF encontra-se desordenado sob duas posições, apresentando um fator ocupacional de 50%. Esta desordem pode ser observada nas projeções ORTEP⁴⁸ das estruturas moleculares dos compostos, nas Figuras A.7 – A.12 do Anexo A.

Verificamos ainda na Tabela 3 uma densidade eletrônica residual de 2,609 e \AA^{-3} para o composto **5b** e de 2,251 e \AA^{-3} para o composto **5c**. Estas densidades estão localizadas respectivamente, a uma distância de 0,349 \AA do átomo de Mg e de 0,928 \AA do átomo de Se(1), e não foi possível utilizá-las no refinamento da estrutura destes compostos. Consideramos que estas densidades estão relacionadas a uma pequena desordem posicional dos respectivos átomos.

No composto **10**, conforme podemos observar na Figura A.16 do Anexo A, ocorre uma desordem substitucional na posição representada por M(2). Esta posição é ocupada por dois tipos de átomos diferentes, que se encontram desordenados sobre seis posições simetricamente equivalentes na molécula. Para a resolução da desordem utilizou-se os comandos EXYZ e EADP conforme o programa SHELXL-97⁴⁶ indicando, respectivamente, que esta posição é ocupada por dois átomos diferentes e fazendo com que o parâmetro de deslocamento anisotrópico dos átomos fosse igual.⁵⁶ A resolução da desordem foi realizada utilizando-se o fator ocupacional dos átomos de Cu(2) e Hg(2) como variável. Após o refinamento, encontrou-se um fator ocupacional igual a 0,666667 para o átomo de Cu(2) e 0,333333 para o átomo de Hg(2), satisfazendo o balanço de carga da molécula. Desta forma, estas seis posições são ocupadas por dois átomos de Hg(2) e quatro átomos de Cu(2).

O composto **13** também apresentou uma desordem posicional para a fenila ligada ao átomo de Se(5), conforme pode ser observado na projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto, na Figura A.19 do Anexo A. As duas posições da fenila foram localizadas, e em seguida foram refinadas com o fator ocupacional igual a 50% para cada uma delas. Devido a uma instabilidade ocorrida no refinamento, estas duas posições da fenila precisaram ser refinadas isotropicamente.⁵⁶ Verifica-se ainda, conforme a Tabela 7, uma densidade eletrônica residual de 3,431 e \AA^{-3} para este composto. Esta densidade se localiza a uma distância de 1,19 \AA do átomo de Se(5) e está relacionada a uma pequena desordem posicional deste átomo.

Capítulo 5

Apresentação e Discussão dos Resultados

Capítulo 5 - Apresentação e Discussão dos Resultados

5.1 Metodologia

A utilização de blocos de montagem básicos como $M(\text{EPh})_2$ e intermediários químicos PhE-M-X ($M = \text{Cd}, \text{Hg}$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I) é uma estratégia de síntese que vem sendo utilizada por Lang e colaboradores para a obtenção de *clusters* derivados de calcogenolatos metálicos (MER).³⁰⁻³⁷ Pode-se observar também que nestes trabalhos foram utilizadas diferentes condições reacionais como temperatura, tempo de reação, solvente e estequiometria, que levam à formação de *clusters* com diferentes estruturas.

Desta forma, neste trabalho investigou-se o uso do $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ como precursor para a síntese de novos *clusters* derivados de mercúrio. Em um primeiro momento, planejou-se obter compostos heterometálicos, frente à incorporação de um segundo metal (M) na estrutura do *cluster*. A estratégia de síntese utilizada neste trabalho baseia-se nos resultados prévios descritos por Lang e colaboradores. Com isso, através da reação do *bis*(fenilselenolato) de mercúrio frente a diferentes sais e complexos de metais de transição é possível a obtenção de *clusters* com estruturas diferenciadas, conforme descrito na equação abaixo:



$M = \text{Cu(I)}, \text{Ag(I)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$

$X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$

Em um segundo momento, utilizou-se diferentes ligantes (L) do tipo fosfina, visando avaliar o efeito destes na formação de estruturas diferenciadas.

A reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ com sais de metais como $\text{Mg(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}$ e Ni(II) , levou à formação de duas novas classes de compostos. A primeira delas, uma série de compostos do tipo $[\text{M}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{X}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ onde $M = \text{Mg}$, $X = \text{Cl}$ (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**); $X = \text{Br}$, $M = \text{Fe}$ (**2**), Co (**3**), Ni (**4**); e a segunda,

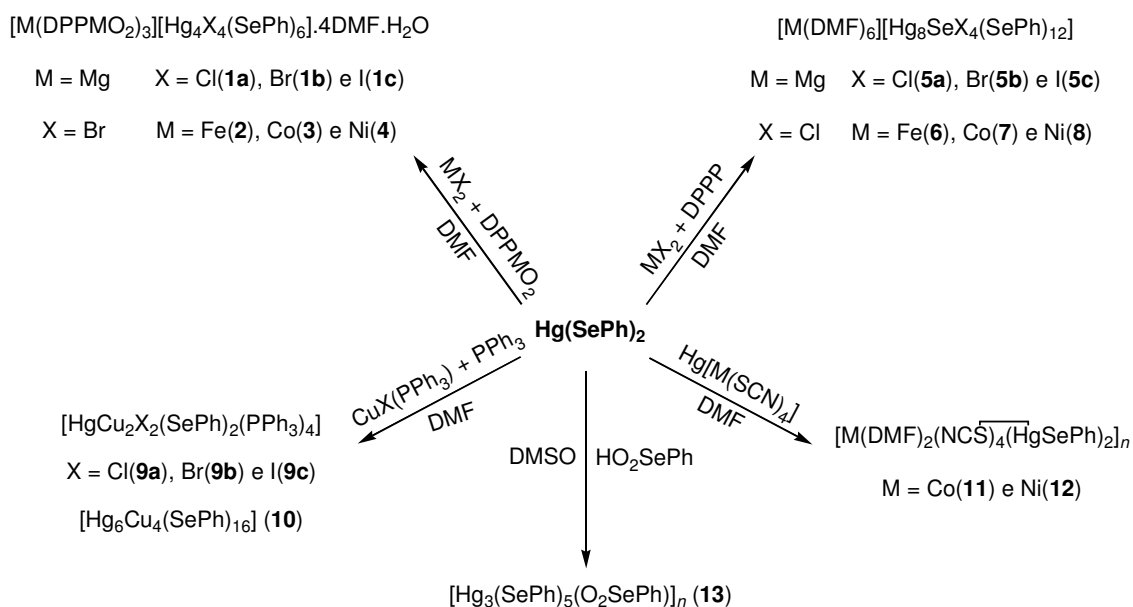
uma série de compostos $[M(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]$ onde $M = \text{Mg}$, $X = \text{Cl}$ (**5a**), Br (**5b**), I (**5c**); $X = \text{Cl}$, $M = \text{Fe}$ (**6**), Co (**7**), Ni (**8**).

A reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ com fosfino-complexos derivados de $\text{Cu}(\text{I})$ levou à formação dos *clusters* ternários $[\text{HgCu}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ onde $X = \text{Cl}$ (**9a**), Br (**9b**) e I (**9c**) e $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ (**10**).

A reação de $\text{Hg}(\text{SePh})_2$ com os tiociano-complexos dos metais de transição $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ levou à formação dos polímeros de coordenação heterometálicos $[\text{M}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ onde $M = \text{Co}$ (**11**) e Ni (**12**).

Verificou-se ao longo das reações desenvolvidas neste trabalho, a formação de um produto secundário $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (**13**), originado da oxidação parcial do grupamento $[\text{SePh}]^-$ à $[\text{O}_2\text{SePh}]^-$ no meio de reação. Este composto teve sua caracterização realizada através da técnica de difração de raios X em monocristal bem como as demais técnicas de análise. Desta maneira, investigamos e otimizamos sua rota de síntese para que o mesmo pudesse ser obtido com bons rendimentos, e torna-se o produto principal da reação.

O Esquema 3 ilustra as reações de obtenção dos compostos **1-13**. Os resultados das sínteses e análises estruturais serão posteriormente apresentados e discutidos neste capítulo.



Esquema 3. Representação esquemática das reações de obtenção dos compostos **1-13**.

5.2 Apresentação e Discussão dos Compostos 1-13

5.2.1 Compostos $[M(DPPMO_2)_3][Hg_4X_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ onde $M = Mg$, $X = Cl(1a)$, $Br(1b)$, $I(1c)$; $X = Br$, $M = Fe(2)$, $Co(3)$, $Ni(4)$

Os compostos **1(a-c)** e **2-4** foram obtidos através da reação entre o bis(fenilselenolato) de mercúrio com o respectivo haleto metálico, utilizando-se $DPPMO_2$ como ligante, conforme descrito nas seções 4.3.2.1 a 4.3.2.6.

Os compostos **1(a-c)** e **2-4** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*),⁵⁷ e inclui 4 moléculas do composto na cela unitária. As Tabelas 1 e 2 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúnem as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **1(a-c)** e **2-4**.

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária dos respectivos compostos. O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Na Tabela 8 apresentam-se as condições de reflexão das classes integral (hkl), zonal ($h0l$), serial ($0k0$) e serial ($00l$) vinculados ao tipo de Bravais P e aos operadores de simetria c e 2_1 , observadas para estes compostos.

Tabela 8. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos **1(a-c)** e **2-4** pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

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

Os resultados das análises por difração de raios X em monocristal mostram que os compostos **1(a-c)** e **2-4** são isoestruturais, e suas estruturas são formadas por um *cluster* aniônico na forma de um adamantano, estabilizado por um complexo octaédrico catiônico, formado por três ligantes $DPPMO_2$ e um centro metálico M^{2+} , conforme pode ser verificado na Figura 17.

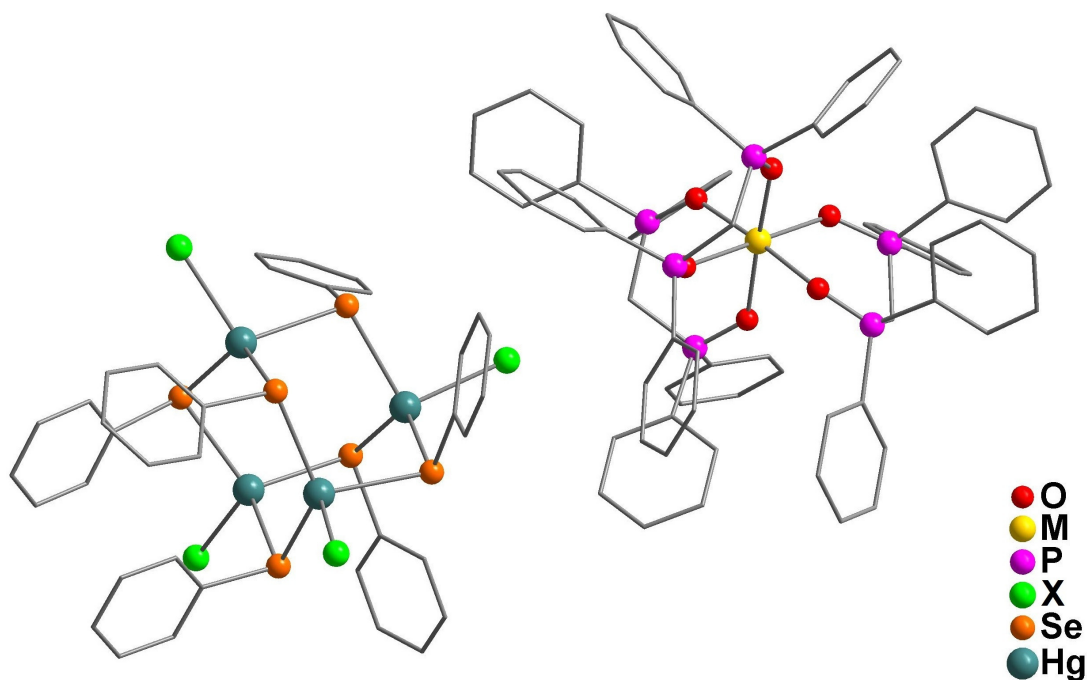


Figura 17. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(DPPMO_2)_3][Hg_4X_4(SePh)_6] \cdot 4DMF \cdot H_2O$ onde $M = Mg$, $X = Cl$ (**1a**), Br (**1b**), I (**1c**); $X = Br$, $M = Fe$ (**2**), Co (**3**), Ni (**4**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e as moléculas de solvato.

Pode-se observar que nos compostos **1(a-c)** e **2-4**, os quatro átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida. A esfera de coordenação dos átomos de mercúrio é formada por um átomo de halogênio e três ligantes $[SePh]$. Os átomos de mercúrio presentes na estrutura do *cluster* são conectados através de três ligações $[\mu-SePh]$. A Figura 18 evidencia a estrutura do *cluster* aniônico, com os principais átomos nomeados.

Compostos na forma de adamantanos são usuais para derivados de calcogenetos (ME) e calcogenolatos metálicos (MER),³⁹ de modo que estruturas semelhantes aos *clusters* descritos acima $[Hg_4X_4(SePh)_6]^{2-}$ já foram descritas na literatura por Dean e colaboradores, quando reportaram em 1987 a síntese dos compostos $[Me_4N]_2[Cd_4Br_4(EPh)_6]$ ($E = S, Se$).⁵⁸

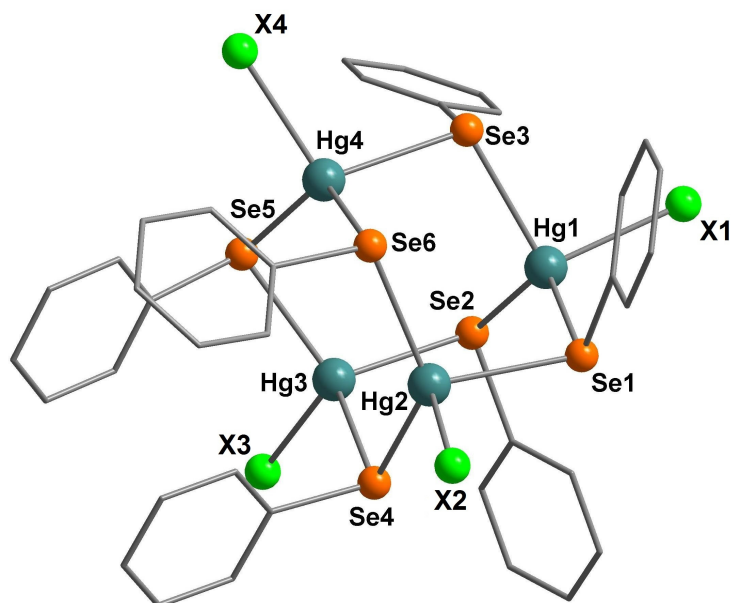


Figura 18. Projeção do *cluster* aniônico presente na estrutura dos compostos **1(a-c)** e **2-4** com os principais átomos nomeados. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Para o composto **1a**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5844(7) Å [Hg(1)-Se(1)] à 2,6751(8) Å [Hg(2)-Se(1)], e os comprimentos de ligação Hg-Cl na faixa de 2,547(2) Å [Hg(3)-Cl(3)] à 2,580(2) Å [Hg(1)-Cl(1)]. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 97,53(6)° [Cl(1)-Hg(1)-Se(3)] à 129,17(3)° [Se(4)-Hg(2)-Se(6)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **1a** estão selecionados na Tabela 9. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **1a** pode ser observada na Figura A.1 do Anexo A.

Tabela 9. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1a**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Mg-O(1)	2,111(4)	O(6)-Mg-O(4)	86,56(17)
Mg-O(2)	2,084(4)	O(6)-Mg-O(2)	92,63(17)
Mg-O(3)	2,066(4)	O(2)-Mg-O(4)	178,60(19)
Mg-O(4)	2,096(4)	O(3)-Mg-O(5)	175,14(18)

Mg-O(5)	2,115(4)	Cl(1)-Hg(1)-Se(3)	97,53(6)
Mg-O(6)	2,074(4)	Cl(1)-Hg(1)-Se(1)	103,00(5)
Hg(1)-Cl(1)	2,580(2)	Se(2)-Hg(1)-Se(3)	105,08(2)
Hg(1)-Se(1)	2,5844(7)	Se(1)-Hg(1)-Se(2)	119,77(2)
Hg(1)-Se(2)	2,6203(7)	Cl(2)-Hg(2)-Se(1)	101,21(5)
Hg(1)-Se(3)	2,6574(8)	Cl(2)-Hg(2)-Se(6)	104,38(5)
Hg(2)-Cl(2)	2,5763(18)	Se(6)-Hg(2)-Se(1)	106,26(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6751(8)	Se(4)-Hg(2)-Se(6)	129,17(3)
Hg(2)-Se(4)	2,5956(8)	Cl(3)-Hg(3)-Se(4)	101,87(5)
Hg(2)-Se(6)	2,6206(9)	Cl(3)-Hg(3)-Se(2)	106,67(5)
Hg(3)-Cl(3)	2,547(2)	Se(5)-Hg(3)-Se(2)	109,31(3)
Hg(3)-Se(2)	2,6646(8)	Se(5)-Hg(3)-Se(4)	124,02(3)
Hg(3)-Se(4)	2,6466(8)	Se(6)-Hg(4)-Se(3)	99,30(3)
Hg(3)-Se(5)	2,5965(8)	Cl(4)-Hg(4)-Se(3)	105,90(7)
Hg(4)-Cl(4)	2,564(2)	Se(5)-Hg(4)-Se(3)	110,56(3)
Hg(4)-Se(3)	2,6589(9)	Se(6)-Hg(4)-Se(5)	125,62(3)
Hg(4)-Se(5)	2,6409(10)		
Hg(4)-Se(6)	2,6231(8)		

Para o composto **1b**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5930(8) Å [Hg(1)-Se(2)] à 2,6789(9) Å [Hg(3)-Se(2)], e os comprimentos de ligação Hg-Br na faixa de 2,6316(9) Å [Hg(4)-Br(4)] à 2,6858(8) Å [Hg(3)-Br(3)]. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 98,76(3)° [Se(5)-Hg(4)-Se(3)] à 129,92(3)° [Se(4)-Hg(3)-Se(5)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **1b** estão selecionados na Tabela 10. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **1b** pode ser observada na Figura A.2 do Anexo A.

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Mg-O(1)	2,060(4)	O(1)-Mg-O(3)	87,62(18)
Mg-O(2)	2,099(5)	O(1)-Mg-O(4)	92,64(19)
Mg-O(3)	2,113(4)	O(1)-Mg-O(5)	175,4(2)
Mg-O(4)	2,080(5)	O(4)-Mg-O(2)	177,8(2)
Mg-O(5)	2,099(4)	Se(3)-Hg(1)-Br(1)	101,30(3)
Mg-O(6)	2,075(4)	Se(1)-Hg(1)-Se(3)	104,94(2)
Hg(1)-Br(1)	2,6756(10)	Se(2)-Hg(1)-Se(3)	116,15(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6203(7)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	119,72(2)
Hg(1)-Se(2)	2,5930(8)	Se(4)-Hg(2)-Br(2)	103,76(3)
Hg(1)-Se(3)	2,6540(7)	Br(2)-Hg(2)-Se(1)	106,24(3)
Hg(2)-Br(2)	2,6512(9)	Se(6)-Hg(2)-Se(1)	108,90(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6644(8)	Se(6)-Hg(2)-Se(4)	123,35(3)
Hg(2)-Se(4)	2,6459(8)	Se(2)-Hg(3)-Br(3)	100,30(3)
Hg(2)-Se(6)	2,6011(8)	Se(5)-Hg(3)-Br(3)	105,73(3)
Hg(3)-Br(3)	2,6858(8)	Se(4)-Hg(3)-Br(3)	107,62(3)
Hg(3)-Se(2)	2,6789(9)	Se(4)-Hg(3)-Se(5)	129,92(3)
Hg(3)-Se(4)	2,5933(8)	Se(5)-Hg(4)-Se(3)	98,76(3)
Hg(3)-Se(5)	2,6167(9)	Br(4)-Hg(4)-Se(3)	106,92(3)
Hg(4)-Br(4)	2,6316(9)	Se(5)-Hg(4)-Br(4)	113,27(4)
Hg(4)-Se(3)	2,6694(9)	Se(5)-Hg(4)-Se(6)	124,93(3)
Hg(4)-Se(5)	2,6250(9)		
Hg(4)-Se(6)	2,6442(9)		

Para o composto **1c**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,6106(9) Å [Hg(2)-Se(6)] à 2,6767(10) Å [Hg(4)-Se(6)], e os comprimentos de ligação Hg-I na faixa de 2,7867(7) Å [Hg(3)-I(3)] à 2,8155(7) Å [Hg(2)-I(2)]. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 99,73(3)° [Se(5)-Hg(3)-Se(4)] à 126,67(3)° [Se(3)-Hg(4)-Se(5)], confirmando a geometria de coordenação

tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **1c** estão selecionados na Tabela 11. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **1c** pode ser observada na Figura A.3 do Anexo A.

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **1c**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Mg-O(1)	2,086(5)	O(2)-Mg-O(4)	87,5(2)
Mg-O(2)	2,073(5)	O(3)-Mg-O(2)	93,4(2)
Mg-O(3)	2,055(5)	O(3)-Mg-O(1)	176,2(2)
Mg-O(4)	2,098(5)	O(2)-Mg-O(6)	177,5(2)
Mg-O(5)	2,060(5)	Se(3)-Hg(1)-Se(1)	103,19(3)
Mg-O(6)	2,115(5)	Se(3)-Hg(1)-I(1)	105,94(3)
Hg(1)-I(1)	2,7971(7)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	107,63(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6734(9)	Se(2)-Hg(1)-Se(3)	122,96(3)
Hg(1)-Se(2)	2,6213(10)	Se(6)-Hg(2)-I(2)	103,81(3)
Hg(1)-Se(3)	2,6517(10)	Se(4)-Hg(2)-I(2)	106,26(3)
Hg(2)-I(2)	2,8155(7)	Se(6)-Hg(2)-Se(4)	114,67(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6350(8)	Se(6)-Hg(2)-Se(1)	118,06(3)
Hg(2)-Se(4)	2,6604(9)	Se(5)-Hg(3)-Se(4)	99,73(3)
Hg(2)-Se(6)	2,6106(9)	Se(4)-Hg(3)-I(3)	106,31(3)
Hg(3)-I(3)	2,7867(7)	Se(2)-Hg(3)-Se(4)	110,22(3)
Hg(3)-Se(2)	2,6536(10)	Se(5)-Hg(3)-Se(2)	122,91(3)
Hg(3)-Se(4)	2,6740(10)	Se(6)-Hg(4)-I(4)	103,02(3)
Hg(3)-Se(5)	2,6374(10)	Se(5)-Hg(4)-Se(6)	104,80(3)
Hg(4)-I(4)	2,7964(7)	Se(3)-Hg(4)-I(4)	108,90(3)
Hg(4)-Se(3)	2,6122(9)	Se(3)-Hg(4)-Se(5)	126,67(3)
Hg(4)-Se(5)	2,6411(10)		
Hg(4)-Se(6)	2,6767(10)		

Para o composto **2**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5919(7) Å [Hg(1)-Se(2)] à 2,6767(8) Å [Hg(3)-Se(2)], e os comprimentos de ligação Hg-Br na faixa de 2,6465(10) Å [Hg(4)-Br(4)] à 2,6856(8) Å [Hg(3)-Br(3)]. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 99,56(3)° [Se(5)-Hg(4)-Se(3)] à 129,79(3)° [Se(4)-Hg(3)-Se(5)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **2** estão selecionados na Tabela 12. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **2** pode ser observada na Figura A.4 do Anexo A.

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **2**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Fe-O(1)	2,128(4)	O(3)-Fe-O(2)	86,94(16)
Fe-O(2)	2,160(4)	O(3)-Fe-O(6)	94,47(16)
Fe-O(3)	2,099(4)	O(3)-Fe-O(5)	175,69(17)
Fe-O(4)	2,148(4)	O(6)-Fe-O(2)	178,29(16)
Fe-O(5)	2,142(4)	Se(3)-Hg(1)-Br(1)	101,37(3)
Fe-O(6)	2,125(4)	Se(1)-Hg(1)-Br(1)	109,72(3)
Hg(1)-Br(1)	2,6756(9)	Se(2)-Hg(1)-Se(3)	116,12(2)
Hg(1)-Se(1)	2,6201(6)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	119,70(2)
Hg(1)-Se(2)	2,5919(7)	Se(4)-Hg(2)-Br(2)	104,00(3)
Hg(1)-Se(3)	2,6537(8)	Br(2)-Hg(2)-Se(1)	106,46(3)
Hg(2)-Br(2)	2,6477(8)	Se(6)-Hg(2)-Se(1)	108,50(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6655(7)	Se(6)-Hg(2)-Se(4)	123,42(3)
Hg(2)-Se(4)	2,6454(8)	Se(2)-Hg(3)-Br(3)	100,42(3)
Hg(2)-Se(6)	2,6024(9)	Se(5)-Hg(3)-Se(2)	106,07(3)
Hg(3)-Br(3)	2,6856(8)	Se(4)-Hg(3)-Br(3)	107,84(3)
Hg(3)-Se(2)	2,6767(8)	Se(4)-Hg(3)-Se(5)	129,79(3)
Hg(3)-Se(4)	2,5937(7)	Se(5)-Hg(4)-Se(3)	99,56(3)
Hg(3)-Se(5)	2,6210(9)	Se(6)-Hg(4)-Se(3)	110,34(3)
Hg(4)-Br(4)	2,6465(10)	Se(5)-Hg(4)-Br(4)	112,86(3)

Hg(4)-Se(3)	2,6629(9)	Se(5)-Hg(4)-Se(6)	125,54(3)
Hg(4)-Se(5)	2,6213(8)		
Hg(4)-Se(6)	2,6388(8)		

Para o composto **3**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5908(9) Å [Hg(3)-Se(4)] à 2,6806(10) Å [Hg(3)-Se(2)], e os comprimentos de ligação Hg-Br na faixa de 2,6139(11) Å [Hg(4)-Br(4)] à 2,6862(10) Å [Hg(3)-Br(3)]. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 97,88(3)° [Se(5)-Hg(4)-Se(3)] à 130,18(3)° [Se(4)-Hg(3)-Se(5)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **3** estão selecionados na Tabela 13. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **3** pode ser observada na Figura A.5 do Anexo A.

Tabela 13. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **3**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Co-O(1)	2,102(5)	O(3)-Co-O(6)	86,46(19)
Co-O(2)	2,129(4)	O(6)-Co-O(2)	91,86(19)
Co-O(3)	2,098(4)	O(5)-Co-O(4)	175,8(2)
Co-O(4)	2,118(5)	O(3)-Co-O(2)	178,3(2)
Co-O(5)	2,076(5)	Se(3)-Hg(1)-Br(1)	101,48(3)
Co-O(6)	2,101(5)	Se(1)-Hg(1)-Br(1)	109,90(3)
Hg(1)-Br(1)	2,6792(11)	Se(2)-Hg(1)-Se(3)	115,98(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6151(8)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	119,78(3)
Hg(1)-Se(2)	2,5947(9)	Se(4)-Hg(2)-Br(2)	104,05(3)
Hg(1)-Se(3)	2,6517(9)	Br(2)-Hg(2)-Se(1)	106,03(3)
Hg(2)-Br(2)	2,6498(10)	Se(6)-Hg(2)-Br(2)	108,09(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6616(9)	Se(6)-Hg(2)-Se(4)	123,37(3)
Hg(2)-Se(4)	2,6465(10)	Se(2)-Hg(3)-Br(3)	100,27(3)
Hg(2)-Se(6)	2,6013(9)	Se(5)-Hg(3)-Se(2)	105,55(3)

Hg(3)-Br(3)	2,6862(10)	Se(4)-Hg(3)-Br(3)	107,38(3)
Hg(3)-Se(2)	2,6806(10)	Se(4)-Hg(3)-Se(5)	130,18(3)
Hg(3)-Se(4)	2,5908(9)	Se(5)-Hg(4)-Se(3)	97,88(3)
Hg(3)-Se(5)	2,6133(10)	Br(4)-Hg(4)-Se(3)	108,03(4)
Hg(4)-Br(4)	2,6139(11)	Se(6)-Hg(4)-Se(3)	109,21(3)
Hg(4)-Se(3)	2,6762(10)	Se(5)-Hg(4)-Se(6)	123,99(3)
Hg(4)-Se(5)	2,6338(10)		
Hg(4)-Se(6)	2,6502(11)		

Para o composto **4**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5924(9) Å [Hg(3)-Se(5)] à 2,6744(9) Å [Hg(4)-Se(5)], e os comprimentos de ligação Hg-Br na faixa de 2,6480(10) Å [Hg(1)-Br(1)] à 2,6769(9) Å [Hg(4)-Br(4)]. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 99,68(3)° [Se(6)-Hg(2)-Se(4)] à 128,91(3)° [Se(3)-Hg(4)-Se(6)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **4** estão selecionados na Tabela 14. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **4** pode ser observada na Figura A.6 do Anexo A.

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **4**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Ni-O(1)	2,081(5)	O(5)-Ni-O(4)	86,91(19)
Ni-O(2)	2,084(4)	O(3)-Ni-O(5)	92,08(19)
Ni-O(3)	2,052(4)	O(3)-Ni-O(6)	176,2(2)
Ni-O(4)	2,070(5)	O(5)-Ni-O(2)	178,6(2)
Ni-O(5)	2,068(5)	Se(3)-Hg(1)-Br(1)	104,08(3)
Ni-O(6)	2,077(5)	Br(1)-Hg(1)-Se(2)	106,45(3)
Hg(1)-Br(1)	2,6480(10)	Se(1)-Hg(1)-Se(2)	108,57(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6057(10)	Se(1)-Hg(1)-Se(3)	122,97(3)
Hg(1)-Se(2)	2,6598(9)	Se(6)-Hg(2)-Se(4)	99,68(3)

Hg(1)-Se(3)	2,6431(10)	Br(2)-Hg(2)-Se(4)	106,12(4)
Hg(2)-Br(2)	2,6482(11)	Se(6)-Hg(2)-Br(2)	112,09(4)
Hg(2)-Se(1)	2,6344(10)	Se(6)-Hg(2)-Se(1)	125,52(3)
Hg(2)-Se(4)	2,6612(11)	Se(4)-Hg(3)-Br(3)	101,09(4)
Hg(2)-Se(6)	2,6225(10)	Se(2)-Hg(3)-Se(4)	104,62(3)
Hg(3)-Br(3)	2,6742(11)	Se(5)-Hg(3)-Se(4)	116,22(3)
Hg(3)-Se(2)	2,6205(8)	Se(5)-Hg(3)-Se(2)	119,68(3)
Hg(3)-Se(4)	2,6557(9)	Se(5)-Hg(4)-Br(4)	100,62(3)
Hg(3)-Se(5)	2,5924(9)	Se(3)-Hg(4)-Se(5)	103,72(3)
Hg(4)-Br(4)	2,6769(9)	Se(3)-Hg(4)-Br(4)	108,05(3)
Hg(4)-Se(3)	2,5958(9)	Se(3)-Hg(4)-Se(6)	128,91(3)
Hg(4)-Se(5)	2,6744(9)		
Hg(4)-Se(6)	2,6200(10)		

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **1(a-c)** e **2-4** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$,²⁰ $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$,²¹ $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$,²² $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{DMF})]_n$,³² $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$ ³⁶ e $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$.³⁶

Para os compostos **1(a-c)** e **2-4**, os quais se incluem no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵⁷ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela dos compostos (Figura 19), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se quatro moléculas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, eixos de rotação-translação (2_1) paralelos a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão (-1).

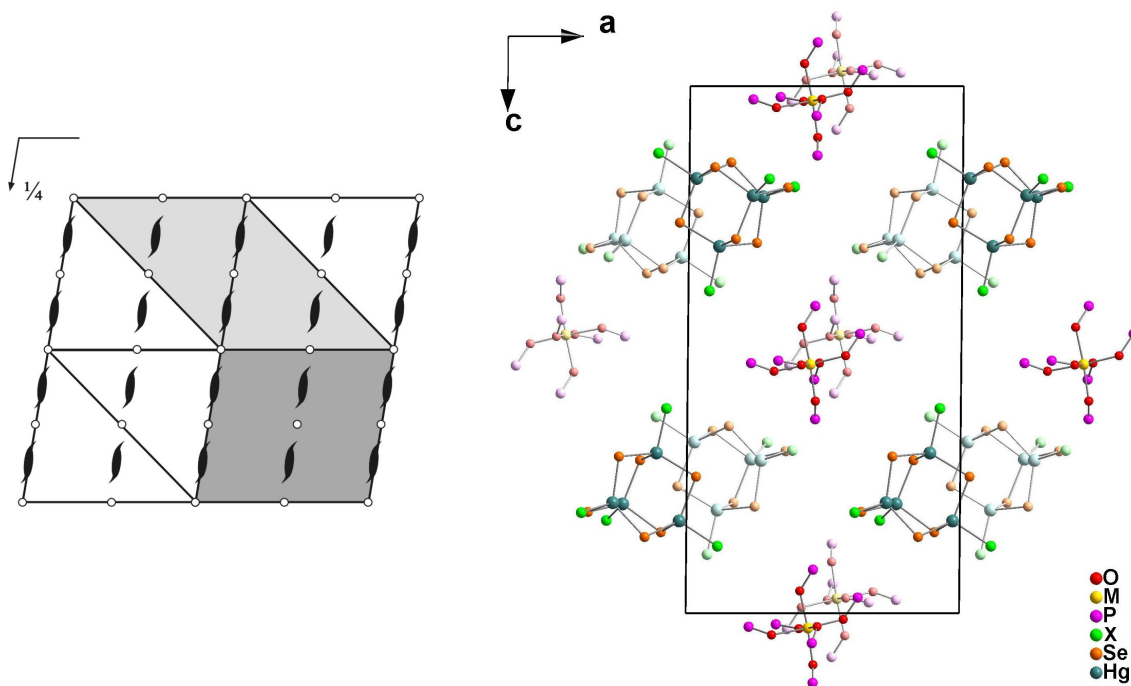


Figura 19. Operadores de simetria contidos na célula unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da célula unitária monoclinica dos compostos **1(a-c)** e **2-4** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidas as moléculas de solvato e os átomos de hidrogênio e carbono.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, os compostos **1(a-c)** e **2-4** também foram analisados por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para a caracterização dos mesmos. Os espectros de infravermelho para os compostos **1(a-c)** e **2-4** foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho do composto **1a**, onde ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila, às moléculas de DMF e aos ligantes DPPMO_2 .^{59,60} A Tabela 15 reúne as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho dos compostos **1(a-c)** e **2-4**. Devido à semelhança entre eles, apenas o espectro do composto **1a** está sendo apresentado. Os demais podem ser encontrados nas Figuras B.1 a B.5 do Anexo B.

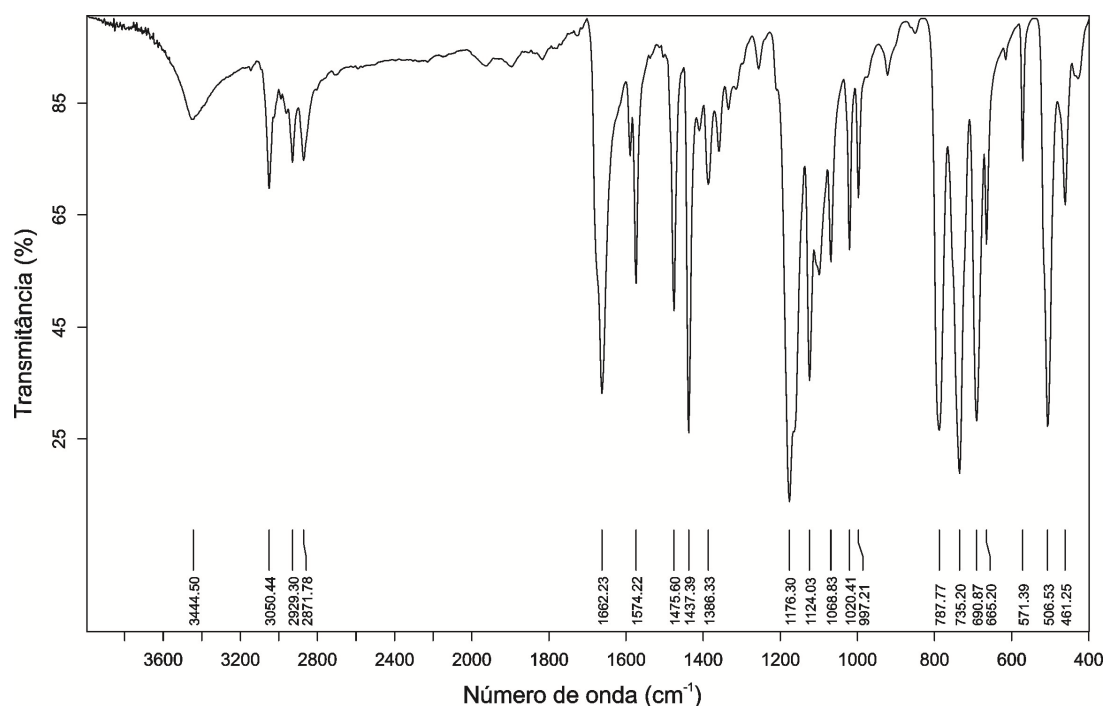


Figura 20. Espectro de infravermelho do composto 1a.

 Tabela 15. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 1(a-c) e 2-4.

	1a	1b	1c	2	3	4
$\nu_s(\text{C-H})$	3050	3050	3053	3050	3052	3050
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2929	2929	2931	2927	2929	2932
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2872	2872	2874	2868	2870	2872
$\nu(\text{C=O})$	1662	1663	1667	1663	1665	1662
$\nu_s(\text{C=C})$	1574	1574	1576	1574	1576	1574
	1476	1475	1476	1475	1477	1475
	1437	1437	1439	1437	1439	1437
$\nu(\text{P=O})$	1176	1176	1178	1163	1164	1163
$\delta_{ip}(\text{C=C-H})$	1069	1068	1070	1069	1070	1068
	1020	1020	1022	1020	1022	1020
$\delta_{op}(\text{C=C-H})$	735	734	736	734	736	734
	691	690	692	690	692	690
$\nu(\text{C-P})$	507	506	508	505	507	505
$\delta_{op}(\text{C=C-C})$	461	461	464	462	463	461

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano;

A principal diferença observada nos espectros de infravermelho dos compostos descritos acima é a mudança da frequência de estiramento P=O do ligante DPPMO₂. Esta banda se desloca de uma região de aproximadamente 1176 cm⁻¹ para os compostos **1(a-c)**, para uma região de aproximadamente 1163 cm⁻¹ para os compostos **2-4**. Isto se deve ao fato do ligante estar complexado a um metal com características mais covalentes nos compostos **2-4**, comprometendo a densidade eletrônica da ligação P=O e fazendo com que a banda de estiramento desta ligação ocorra em uma região de menor frequência. Nenhuma outra mudança significativa nos espectros pode ser observada para esta classe de compostos.

Os compostos **1(a-c)** e **2-4** também foram analisados por difração de raios X em pó. A técnica de difração de raios X em pó, juntamente com a análise elementar, é de fundamental importância para a comprovação da pureza da amostra. A partir dos dados obtidos pela coleta da difração de raios X em monocristal, foi possível, através do programa PLATON,⁵⁵ simular o padrão de difração de raios X em pó para os compostos. A Figura 21 mostra o difratograma de pó obtido experimentalmente para o composto **1a**, juntamente com difratograma simulado pelo programa PLATON.⁵⁵ Desta forma, podemos observar a presença da mesma fase cristalina no monocristal e na amostra. Devido à semelhança entre os difratogramas, apenas o difratograma do composto **1a** está sendo apresentado. Os demais podem ser encontrados nas Figuras C.1 a C.5 do Anexo C.

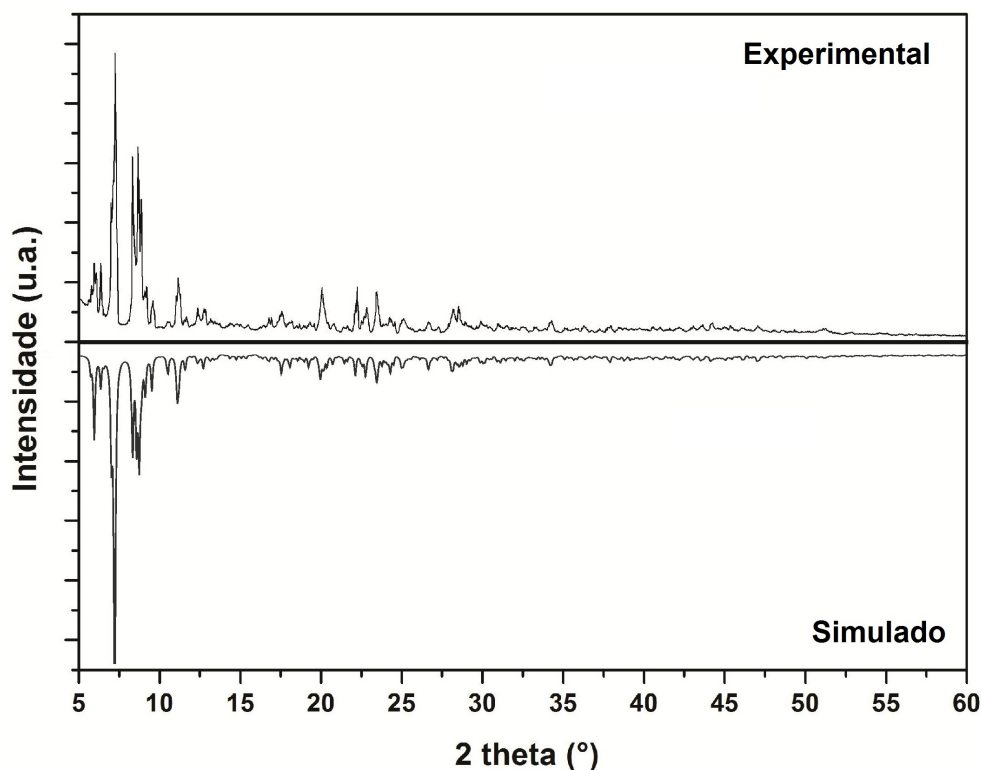


Figura 21. Difratograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto **1a**.

Com o objetivo de estimar qualitativamente o *band gap* dos compostos no estado sólido, os compostos **1(a-c)** e **2-4** também foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Os espectros de UV-Vis dos compostos **1(a-c)** e **2-4** estão demonstrados nas Figuras 22 e 23 respectivamente.

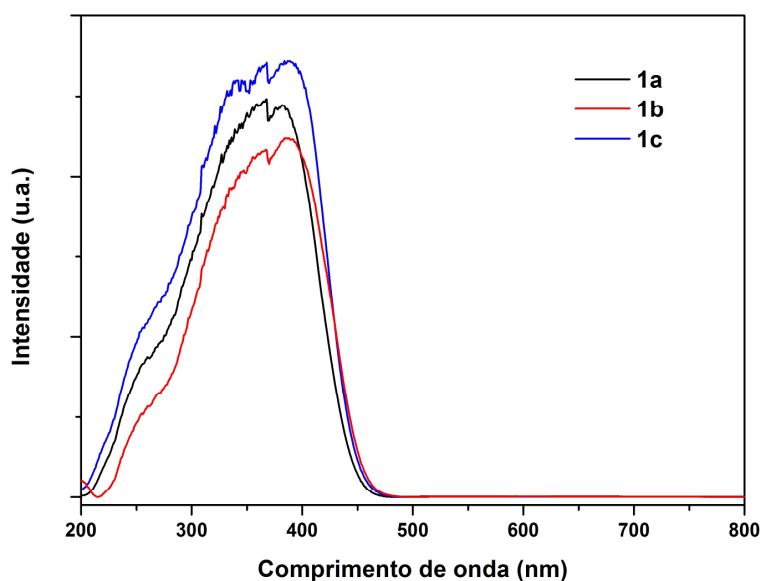


Figura 22. Espectro de absorção dos compostos **1(a-c)** na região do UV-Vis.

A medida por via óptica do *band gap* dos compostos foi determinada passando uma linha tangente sob o primeiro ponto de inflexão da curva. O ponto de interseção da linha tangente com o eixo das abscissas consiste no início da absorção da primeira transição óptica permitida, e é considerado como o *band gap* dos compostos. Este método foi descrito previamente por Fenske e colaboradores.⁶¹ O *band gap* obtido para os compostos **1a**, **1b** e **1c** são respectivamente 449 nm (2,76 eV), 456 nm (2,72 eV) e 451 nm (2,75 eV). Os espectros dos compostos **1(a-c)**, juntamente com a medida do *band gap*, podem ser encontrados nas Figuras D.1 a D.3 do Anexo D. Pode-se observar que neste caso a mudança do átomo de halogênio não provoca uma mudança significativa neste valor.

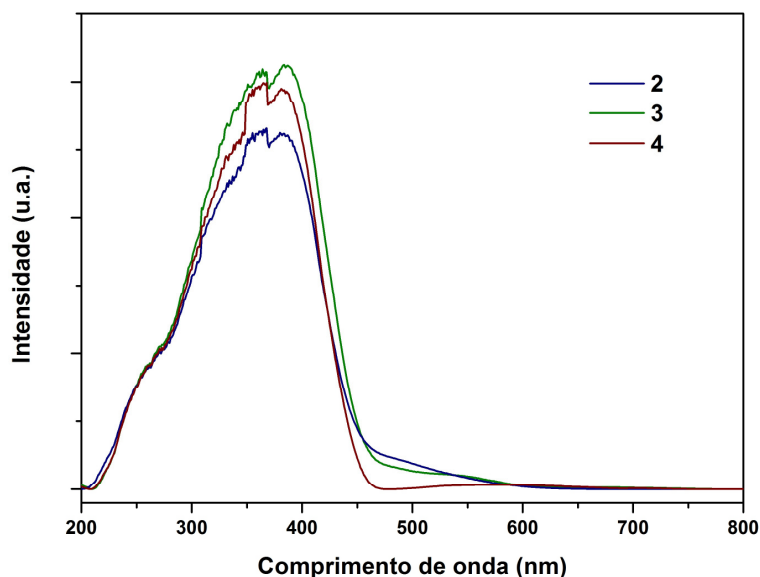


Figura 23. Espectro de absorção dos compostos **2-4** na região do UV-Vis.

O *band gap* obtido para os compostos **2**, **3** e **4** são respectivamente 457 nm (2,72 eV), 457 nm (2,72 eV) e 451 nm (2,75 eV). Os espectros dos compostos **2-4**, juntamente com a medida do *band gap*, podem ser encontrados nas Figuras D.4 a D.6 do Anexo D. Assim como observado nos compostos **1(a-c)**, quando ocorre a mudança dos átomos de halogênio, a mudança do átomo metálico M nos compostos **2-4** também não provoca uma mudança significativa no valor do *band gap*.

Uma atribuição detalhada das bandas é complicada, visto que vários processos de absorção são possíveis. Entretanto, as largas bandas que ocorrem nos espectros de absorção dos compostos **2-4** (Figura 23) em altos comprimentos de onda, podem ser atribuídas às transições d-d permitidas por *spin* dos íons M^{2+} . Por outro lado, as intensas bandas que ocorrem em baixos comprimentos de onda são originadas de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), especialmente a transição $Se(4p) \rightarrow Hg(6s)$, sobrepostas as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes $DPPMO_2$ e $[SePh]^-$.¹⁰

A Figura 24 mostra a região de 450 nm a 700 nm do espectro dos compostos **2-4**, evidenciando as transições d-d dos íons $Fe^{2+}(d^6)$, $Co^{2+}(d^7)$ e $Ni^{2+}(d^8)$.

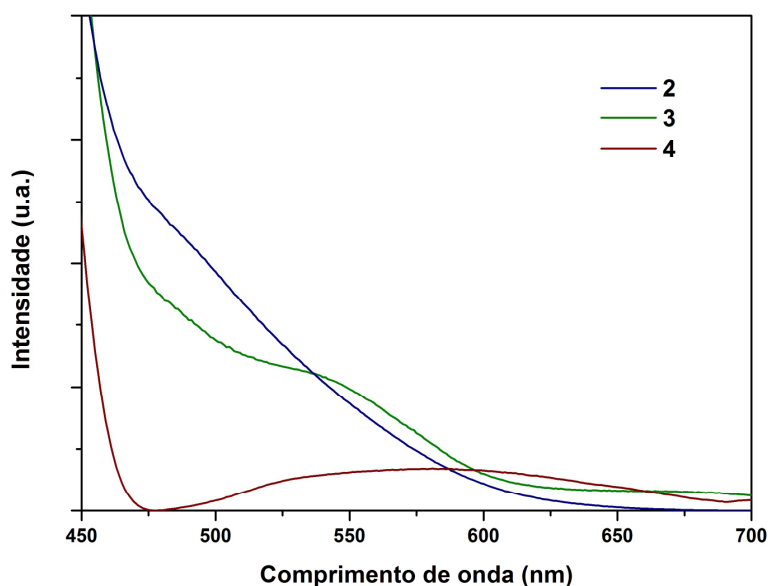


Figura 24. Espectro de absorção dos compostos **2-4** evidenciando a região das transições d-d.

A posição da banda das transições d-d permitidas por *spin* dos íons $Fe^{2+}(d^6)$, $Co^{2+}(d^7)$ e $Ni^{2+}(d^8)$ dos compostos **2-4**, segue a regra de Estabilização do Campo Cristalino em um complexo octaédrico formado por um ligante de campo forte, conforme demonstrado na Figura 25.⁶² Podemos observar que a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para os íons $Fe^{2+}(d^6)$, $Co^{2+}(d^7)$ e $Ni^{2+}(d^8)$ são respectivamente - 24 Dq, - 18 Dq e - 12 Dq. Assim, a transição d-d para o íon Fe^{2+} (**2**) irá aparecer numa região mais energética do

espectro (consequentemente com comprimento de onda menor) com relação aos íons Co^{2+} (3) e Ni^{2+} (4), assim como observado na Figura 24.

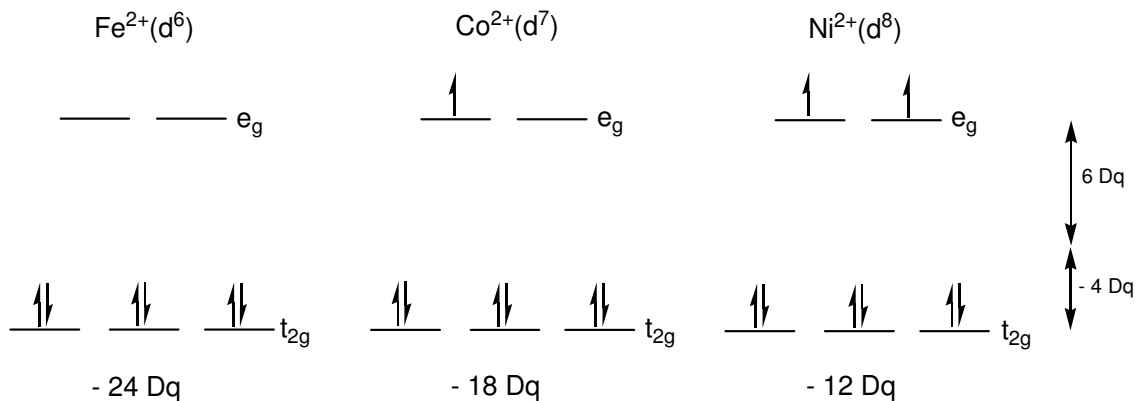


Figura 25. Diagrama evidenciando a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para os íons $\text{Fe}^{2+}(d^6)$, $\text{Co}^{2+}(d^7)$ e $\text{Ni}^{2+}(d^8)$ dos compostos 2-4, respectivamente.

5.2.2 Compostos $[M(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]$ onde $M = \text{Mg}$, $X = \text{Cl}$ (**5a**), **Br**(**5b**), **I**(**5c**); $X = \text{Cl}$, $M = \text{Fe}$ (**6**), **Co**(**7**), **Ni**(**8**)

Os compostos **5(a-c)** e **6-8** foram obtidos através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o respectivo haleto metálico, utilizando-se dppp como coligante, conforme descrito nas seções 4.3.2.7 a 4.3.2.12.

Os compostos **5(a-c)** e **6-8** cristalizam no sistema cúbico, grupo espacial $F(-4)3c$ (Nº 219 – *International Tables for Crystallography*),⁵⁷ e inclui 8 moléculas do composto na cela unitária. As Tabelas 3 e 4 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúnem as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **5(a-c)** e **6-8**.

Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais F para a cela unitária dos respectivos compostos. O grupo espacial $F(-4)3c$ é não-centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $m(-3)m$. Na Tabela 16 apresentam-se as condições de reflexão das classes integral (hkl), zonal ($0kl$), zonal (hhl) e serial ($00l$) vinculados ao tipo de Bravais F e aos operadores de simetria b , c , n , 2_1 e 4_2 , observadas para estes compostos.

Tabela 16. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria cúbica dos compostos **5(a-c)** e **6-8** pertencentes ao grupo espacial $F(-4)3c$.

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	hkl	$h + k, h + l, k + l = 2n$	Tipo de Bravais F
Zonal	$0kl$	$k, l = 2n$	b, c
Zonal	hhl	$l = 2n$	c, n
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1, 4_2$

Os resultados das análises por difração de raios X em monocristal mostram que os compostos **5(a-c)** e **6-8** são isoestruturais, e suas estruturas são formadas por um *cluster* aniônico, estabilizado por um complexo octaédrico catiônico, formado por 6 moléculas de DMF que atuam como ligantes e um centro metálico M^{2+} , conforme pode ser verificado na Figura 26.

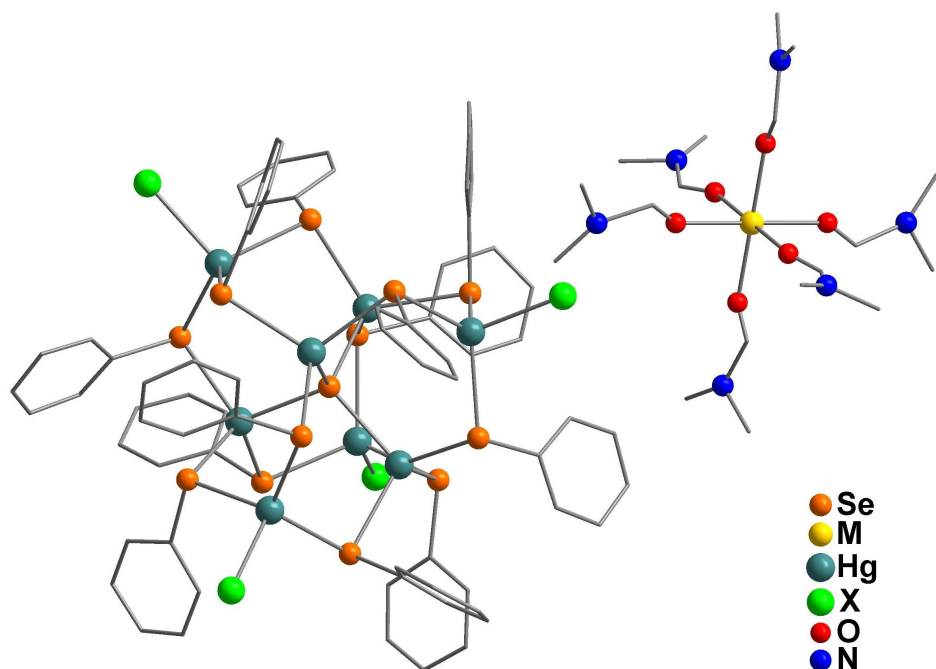


Figura 26. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeX}_4(\text{SePh})_{12}]$ onde $M = \text{Mg}$, $X = \text{Cl}$ (**5a**), Br (**5b**), I (**5c**); $X = \text{Cl}$, $M = \text{Fe}$ (**6**), Co (**7**), Ni (**8**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Pode-se observar que nos compostos **5(a-c)** e **6-8**, os oito átomos de mercúrio apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida. A esfera de coordenação de quatro átomos de mercúrio terminais são formadas por um átomo de halogênio e três ligantes $[\text{SePh}]^-$. Os outros quatro átomos de mercúrio centrais presentes na estrutura do *cluster* possuem sua esfera de coordenação formada por três ligantes $[\text{SePh}]^-$ e um ligante $[\text{Se}]^{2-}$. Este ligante conecta os quatro átomos de mercúrio centrais, atuando como um ligante $[\mu_4\text{-Se}]^{2-}$. Todos os átomos de mercúrio presentes na estrutura do *cluster* são conectados uns aos outros através de três ligações $[\mu\text{-SePh}]^-$. A Figura 27 evidencia a estrutura do *cluster* aniônico, com os principais átomos nomeados.

As estruturas dos *clusters* descritos acima são inéditas para compostos derivados de selênio e mercúrio. Porém, compostos semelhantes derivados de fenilselenolato de cádmio - $[\text{Cd}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]^{2-}$ -⁶³⁻⁶⁴ e fenilteluroolato de mercúrio - $[\text{Hg}_8\text{TeCl}_4(\text{TePh})_{12}]^{2-}$ -⁶⁵ já foram reportados na literatura.

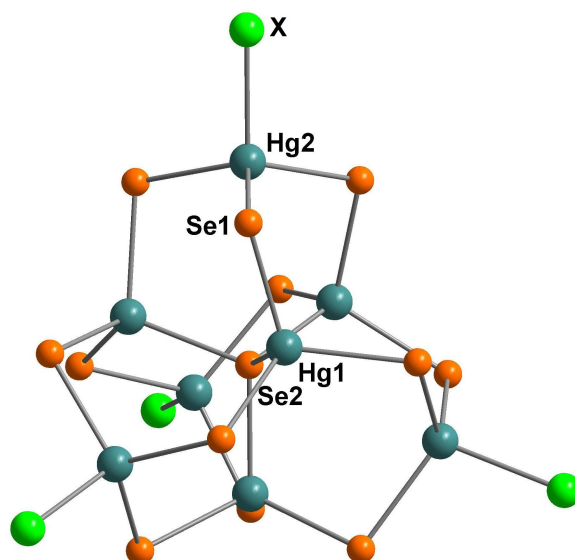


Figura 27. Projeção do *cluster* aniônico presente na estrutura dos compostos **5(a-c)** e **6-8** com os principais átomos nomeados. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

Para o composto **5a**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5861(5) Å [Hg(1)-Se(2)] à 2,6494(8) Å [Hg(1)-Se(1)]. O comprimento da ligação Hg(2)-Cl é de 2,573(4) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 104,644(19)° [Cl-Hg(2)-Se(1)] à 113,837(15)° [Se(1)''-Hg(2)-Se(1)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **5a** estão selecionados na Tabela 17. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **5a** pode ser observada na Figura A.7 do Anexo A.

Tabela 17. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5a**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Mg-O	2,1967	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	108,69(2)
Hg(1)-Se(2)	2,5861(5)	Se(1)''-Hg(1)-Se(1)	110,25(2)
Hg(1)-Se(1)	2,6494(8)	Cl-Hg(2)-Se(1)	104,644(19)
Hg(2)-Se(1)	2,6273(10)	Se(1)''-Hg(2)-Se(1)	113,837(15)
Hg(2)-Cl	2,573(4)		

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

Para o composto **5b**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,5894(9) Å [Hg(1)-Se(2)] à 2,6484(12) Å [Hg(1)-Se(1)]. O comprimento da ligação Hg(2)-Br é de 2,653(2) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 104,75(3)° [Br-Hg(2)-Se(1)] à 113,75(2)° [Se(1)''-Hg(2)-Se(1)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **5b** estão selecionados na Tabela 18. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **5b** pode ser observada na Figura A.8 do Anexo A.

Tabela 18. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Mg-O	2,11(2)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	108,78(3)
Hg(1)-Se(2)	2,5894(9)	Se(1)''-Hg(1)-Se(1)	110,15(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6484(12)	Br-Hg(2)-Se(1)	104,75(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6336(15)	Se(1)''-Hg(2)-Se(1)	113,75(2)
Hg(2)-Br	2,653(2)		

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

Para o composto **5c**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,6087(8) Å [Hg(1)-Se(2)] à 2,6413(12) Å [Hg(1)-Se(1)]. O comprimento da ligação Hg(2)-I é de 2,7996(15) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 104,71(3)° [I-Hg(2)-Se(1)] à 113,79(2)° [Se(1)''-Hg(2)-Se(1)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **5c** estão selecionados na Tabela 19. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **5c** pode ser observada na Figura A.9 do Anexo A.

Tabela 19. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **5c**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Mg-O	2,095(18)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	108,55(3)
Hg(1)-Se(2)	2,6087(8)	Se(1)'-Hg(1)-Se(1)	110,38(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6413(12)	I-Hg(2)-Se(1)	104,71(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6387(14)	Se(1)''-Hg(2)-Se(1)	113,79(2)
Hg(2)-I	2,7996(15)		

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

Para o composto **6**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,6234(11) Å [Hg(1)-Se(1)] à 2,7110(8) Å [Hg(1)-Se(2)]. O comprimento da ligação Hg(2)-Cl é de 2,555(5) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 104,18(3)° [Cl-Hg(2)-Se(1)] à 114,21(2)° [Se(1)''-Hg(2)-Se(1)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **6** estão selecionados na Tabela 20. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **6** pode ser observada na Figura A.10 do Anexo A.

Tabela 20. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **6**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Fe-O	2,06(2)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	106,09(3)
Hg(1)-Se(2)	2,7110(8)	Se(1)'-Hg(1)-Se(1)	112,63(3)
Hg(1)-Se(1)	2,6234(11)	Cl-Hg(2)-Se(1)	104,18(3)
Hg(2)-Se(1)	2,6264(14)	Se(1)''-Hg(2)-Se(1)	114,21(2)
Hg(2)-Cl	2,555(5)		

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

Para o composto **7**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,620(2) Å [Hg(2)-Se(1)] à 2,6997(12) Å [Hg(1)-Se(2)]. O comprimento da ligação Hg(2)-Cl é de 2,559(7) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 104,05(4)° [Cl-Hg(2)-Se(1)] à 114,30(3)° [Se(1)''-Hg(2)-Se(1)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **7** estão selecionados na Tabela 21. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **7** pode ser observada na Figura A.11 do Anexo A.

Tabela 21. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Co-O	2,10(3)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	106,20(5)
Hg(1)-Se(2)	2,6997(12)	Se(1)''-Hg(1)-Se(1)	112,54(4)
Hg(1)-Se(1)	2,6236(17)	Cl-Hg(2)-Se(1)	104,05(4)
Hg(2)-Se(1)	2,620(2)	Se(1)''-Hg(2)-Se(1)	114,30(3)
Hg(2)-Cl	2,559(7)		

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

Para o composto **8**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,6311(9) Å [Hg(2)-Se(1)] à 2,6470(7) Å [Hg(1)-Se(1)]. O comprimento da ligação Hg(2)-Cl é de 2,567(3) Å. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio variam de 104,298(17)° [Cl-Hg(2)-Se(1)] à 114,111(13)° [Se(1)''-Hg(2)-Se(1)], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida para o átomo de mercúrio. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **8** estão selecionados na Tabela 22. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **8** pode ser observada na Figura A.12 do Anexo A.

Tabela 22. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Ni-O	2,042(16)	Se(2)-Hg(1)-Se(1)	107,86(2)
Hg(1)-Se(2)	2,6394(5)	Se(1)'-Hg(1)-Se(1)	111,036(19)
Hg(1)-Se(1)	2,6470(7)	Cl-Hg(2)-Se(1)	104,298(17)
Hg(2)-Se(1)	2,6311(9)	Se(1)''-Hg(2)-Se(1)	114,111(13)
Hg(2)-Cl	2,567(3)		

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **5(a-c)** e **6-8** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$,²⁰ $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$,²¹ $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$,²² $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{DMF})]_n$,³² $[\text{Hg}_5\text{Cl}_3(\text{SePh})_7]_n$ ³⁶ e $[\text{Hg}_7\text{Br}_3(\text{SePh})_{11}]_n$.³⁶

Para os compostos **5(a-c)** e **6-8**, os quais se incluem no grupo espacial não centrossimétrico $F(-4)3c$, a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede cúbica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵⁷ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela dos compostos (Figura 28), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se oito moléculas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: planos de espelhamento-deslizamento, eixos de rotação-translação (2_1), eixos de rotação-translação (3_1), eixos de rotação-translação (3_2), eixos de rotação (2) e eixos de rotação (3).

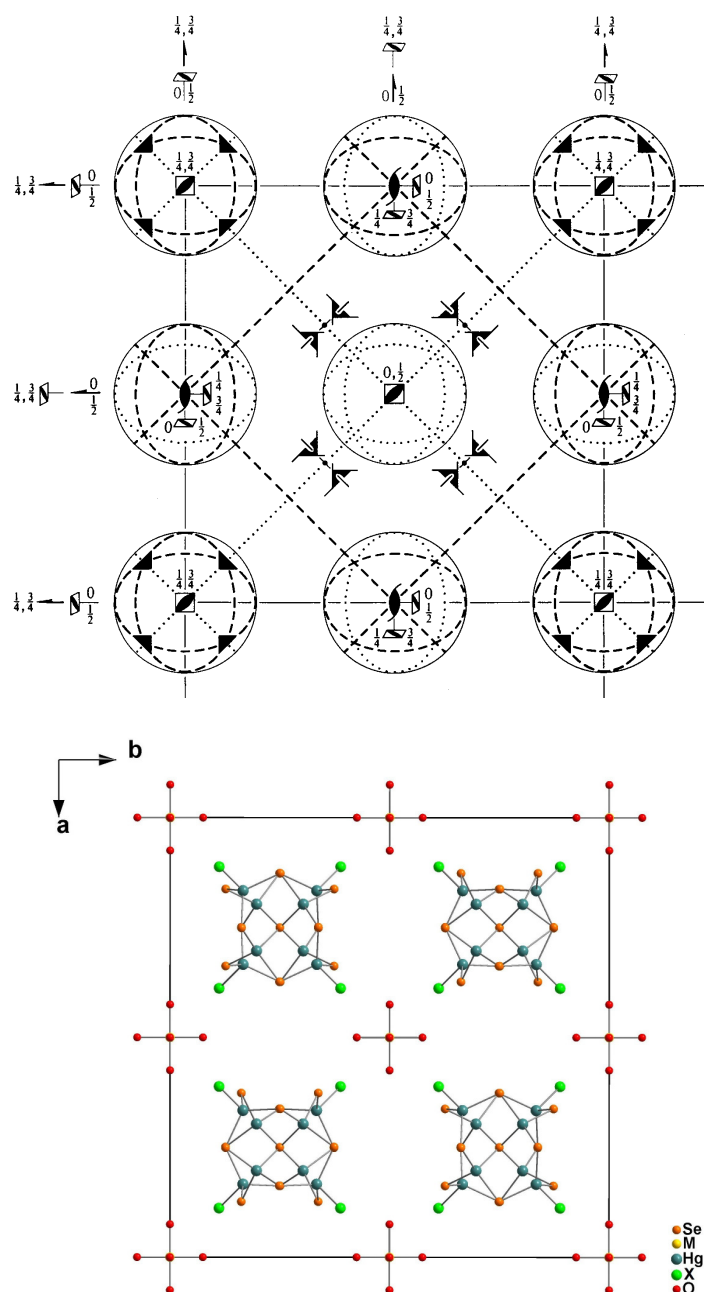


Figura 28. Operadores de simetria contidos na cela unitária cúbica vinculada ao grupo espacial $F(-4)3c$ (acima) e projeção do conteúdo da cela unitária cúbica dos compostos **5(a-c)** e **6-8** na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$ (abaixo). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, os compostos **5(a-c)**, **6** e **8** também foram analisados por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para a caracterização dos mesmos. O composto **7** não pode ser analisado por espectroscopia de infravermelho devido a instabilidade deste frente ao ar

atmosférico, conforme já descrito na sessão 4.3.2.11. Os espectros de infravermelho para os compostos **5(a-c)**, **6** e **8** foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 29 mostra o espectro de infravermelho do composto **5a**, onde ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila e às moléculas de DMF, que atuam como ligantes.^{59,60} A Tabela 23 reúne as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho dos compostos **5(a-c)**, **6** e **8**. Devido à semelhança entre os espectros, apenas o espectro do composto **5a** está sendo apresentado. Os demais podem ser encontrados nas Figuras B.6 a B.9 do Anexo B.

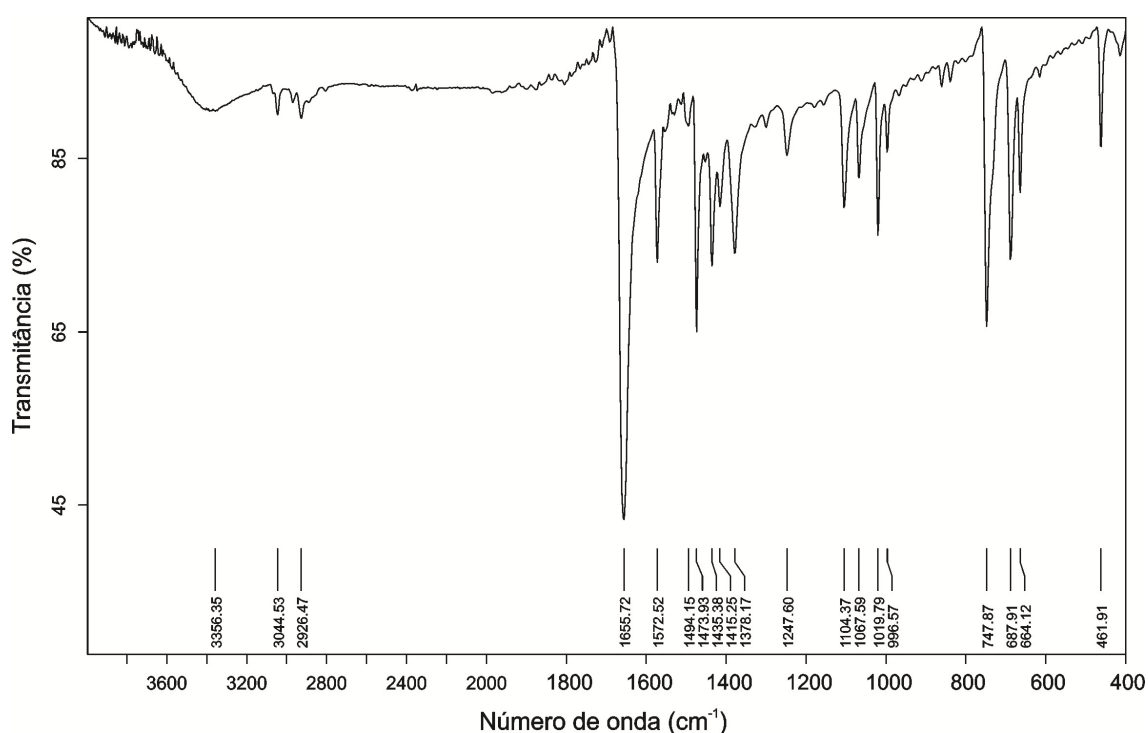


Figura 29. Espectro de infravermelho do composto **5a**.

Tabela 23. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos **5(a-c)** e **6-8**.

	5a	5b	5c	6	8
$\nu_s(\text{C-H})$	3045	3044	3044	3045	3044
$\nu(\text{C=O})$	1656	1651	1652	1643	1638
$\nu_s(\text{C=C})$	1573	1572	1572	1572	1572
	1474	1473	1473	1474	1474
	1435	1434	1435	1436	1435
$\delta_{ip}(\text{C=C-H})$	1068	1067	1066	1067	1068
	1020	1020	1020	1019	1020
$\delta_{op}(\text{C=C-H})$	748	747	745	747	748
	688	688	687	688	688
$\delta_{op}(\text{C=C-C})$	462	462	462	462	462

ν_s = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano;

A principal diferença observada no espectro de infravermelho dos compostos descritos acima é a mudança da frequência de estiramento C=O do ligante DMF. Esta banda se desloca de uma região de aproximadamente 1653 cm^{-1} para os compostos **5(a-c)**, para uma região de aproximadamente 1641 cm^{-1} para os compostos **6** e **8**. Isto se deve ao fato do ligante estar complexado a um metal com características mais covalentes nos compostos **6** e **8**, comprometendo a densidade eletrônica da ligação C=O e fazendo com que a banda ocorra em uma região de menor frequência. Nenhuma outra mudança significativa nos espectros pode ser observada para esta classe de compostos.

Com o objetivo de estimar qualitativamente o *band gap* dos compostos no estado sólido, os compostos **5(a-c)**, **6** e **8** também foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Os espectros de UV-Vis dos compostos **5(a-c)**, **6** e **8** estão demonstrados nas Figuras 30 e 31 respectivamente.

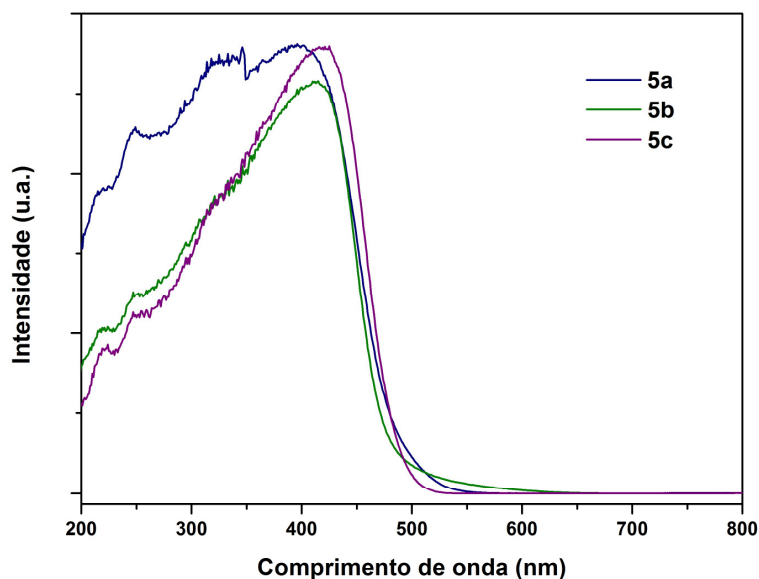


Figura 30. Espectro de absorção dos compostos **5(a-c)** na região do UV-Vis.

O *band gap* obtido para os compostos **5a**, **5b** e **5c** são respectivamente 489 nm (2,54 eV), 483 nm (2,57 eV) e 491 nm (2,53 eV). Os espectros dos compostos **5(a-c)** juntamente com a medida do *band gap* podem ser encontrados nas Figuras D.7 a D.9 do Anexo D. Assim como o observado nos compostos **1(a-c)**, a mudança dos átomos de halogênio nos compostos **5(a-c)** não provoca uma mudança significativa no valor do *band gap*.

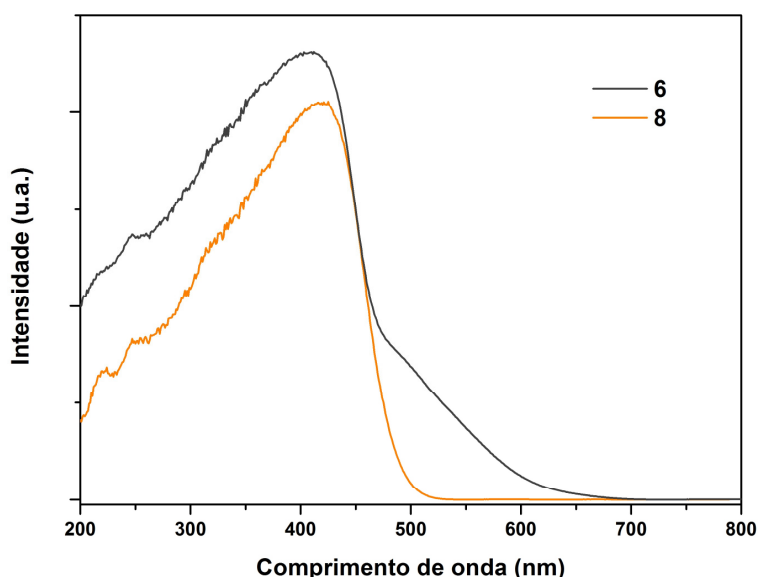


Figura 31. Espectro de absorção dos compostos **6** e **8** na região do UV-Vis.

O *band gap* obtido para os compostos **6** e **8** é o mesmo, e possui um valor de 491 nm (2,53 eV). Os espectros dos compostos **6** e **8**, juntamente com a medida do *band gap*, podem ser encontrados nas Figuras D.10 e D.11 do Anexo D. Assim como o observado nos compostos **5(a-c)**, quando ocorre a mudança dos átomos de halogênio, a mudança do átomo metálico M nos compostos **6** e **8** não provoca uma mudança significativa no valor do *band gap*.

Novamente, uma atribuição detalhada das bandas é complicada, visto que vários processos de absorção são possíveis. Entretanto, a larga banda que ocorre no espectro de absorção do composto **6** (Figura 31) em altos comprimentos de onda, pode ser atribuída às transições d-d permitidas por *spin* do íon Fe²⁺. Por outro lado, as intensas bandas que ocorrem em baixos comprimentos de onda são originadas de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), especialmente a transição Se(4p)→Hg(6s), sobrepostas as bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes [SePh]⁻.¹⁰

A posição da banda das transições d-d permitidas por *spin* dos íons $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ e $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ dos compostos **6** e **8**, segue a regra de Estabilização do Campo Cristalino, em um complexo octaédrico formado por um ligante de campo fraco (DMF), conforme podemos observar na Figura 32.⁶² A Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para os íons $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ e $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ são respectivamente - 4 Dq e - 12 Dq. Desta maneira, a banda de transição d-d para o íon $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ fica em uma região mais energética que a banda de transição d-d para o íon $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$. Portanto, fica sobreposta às intensas bandas que ocorrem em baixos comprimentos de onda. Já para o composto **6**, observamos um ombro no espectro devido às transição d-d para o íon $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$.

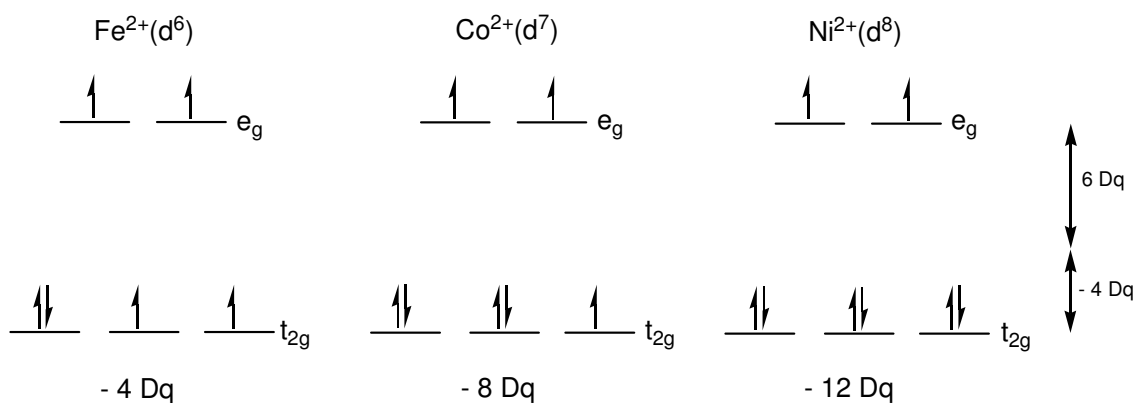
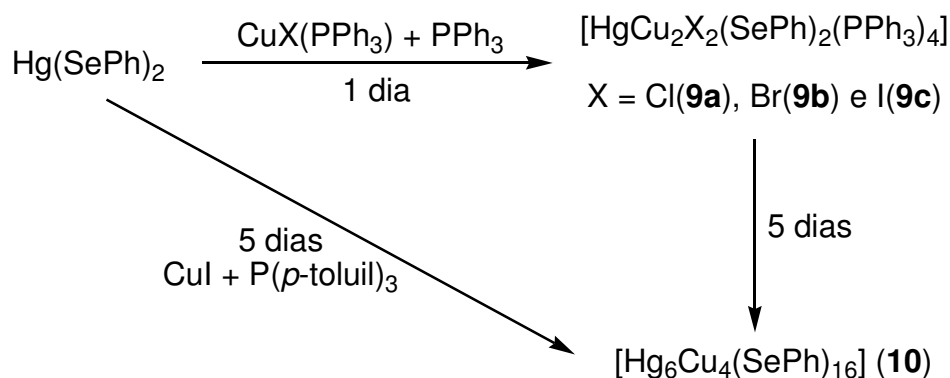


Figura 32. Diagrama evidenciando a Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) para os íons $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$, $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ e $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ dos compostos **6-8**, respectivamente.

5.2.3 Compostos $[\text{HgCu}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ onde $\text{X} = \text{Cl}(\mathbf{9a})$, $\text{Br}(\mathbf{9b})$ e $\text{I}(\mathbf{9c})$ e Composto $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ ($\mathbf{10}$)

Os compostos $\mathbf{9(a-c)}$ e $\mathbf{10}$ foram obtidos através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o respectivo haleto metálico, utilizando-se PPh_3 como ligante, conforme descrito nas seções 4.3.2.13 a 4.3.2.16. Os compostos $\mathbf{9(a-c)}$ podem ser considerados intermediários da síntese de obtenção do composto $\mathbf{10}$, visto que podem ser obtidos interfaceando-se isopropanol no meio reacional após 1 dia. Deixando-se a solução em repouso, após 5 dias começam se formar cristais do composto $\mathbf{10}$. O *cluster* $\mathbf{10}$ pode ser obtido como único produto da reação reagindo-se o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com iodeto de cobre, utilizando-se $\text{P}(\rho\text{-toluol})_3$ como co-ligante, conforme descrito na seção 4.3.2.16 e observado no Esquema 4.



Esquema 4. Reações para obtenção dos compostos $\mathbf{9(a-c)}$ e $\mathbf{10}$.

Os compostos $\mathbf{9(a-c)}$ cristalizam no sistema triclinico, grupo espacial $P(-1)$ ($N^\circ 2 - \text{International Tables for Crystallography}$),⁵⁷ e inclui 1 molécula do composto na cela unitária. A Tabela 5 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos $\mathbf{9(a-c)}$.

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária dos compostos. Realizou-se uma análise das condições de reflexão e não foi possível encontrar uma simetria de Laue superior a (-1) . O grupo

espacial $P(-1)$ é centrossimétrico e apresenta como único operador de simetria centros de inversão.

Os resultados das análises por difração de raios X em monocristal mostram que os compostos **9(a-c)** são isoestruturais. Suas estruturas são formadas por um *cluster* heterometálico, composto pelos metais Hg(II) e Cu(I), conforme pode ser verificado na Figura 33.

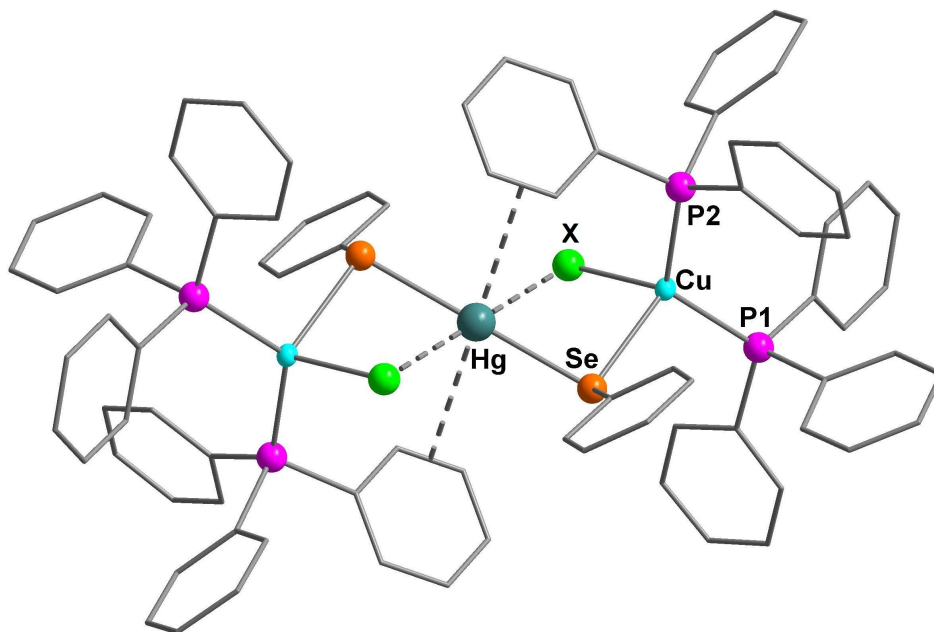


Figura 33. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[\text{HgCu}_2\text{X}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ onde $\text{X} = \text{Cl}(\mathbf{9a})$, $\text{Br}(\mathbf{9b})$ e $\text{I}(\mathbf{9c})$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e a molécula de solvato (**9a**).

Pode-se observar que nos compostos **9(a-c)** o átomo de mercúrio, localizado no centro do composto, é conectado aos átomos de cobre através de duas ligações do tipo $[\mu\text{-SePh}]$. A esfera de coordenação do átomo de mercúrio é completada por mais duas interações do tipo $\eta^2\text{-}\pi\text{-aril}$ com os grupamentos fenila do ligante PPh_3 , e duas interações com os átomos de halogênio, ligados aos átomos de cobre. A esfera de coordenação de cada átomo de cobre é formada por dois ligantes PPh_3 , um átomo de halogênio e um ligante $[\text{SePh}]$.

Para o composto **9a**, podemos observar um ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de mercúrio se levarmos em consideração a existência da interação Hg-Cl igual a 3,1528(6) Å, e a existência da interação Hg-(η^2 -C₆H₅) igual a 3,3623(1) Å. A distância da interação Hg-Cl está acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos.⁶⁶ Já a interação Hg-(η^2 -C₆H₅) está de acordo com os valores encontrados para outros compostos similares descritos na literatura.⁶⁷

Para os átomos de cobre, pode-se observar um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido, se levarmos em consideração que o comprimento de ligação dos ligantes em sua esfera de coordenação variam de 2,2708(6) Å [Cu-P(1)] à 2,5234(3) Å [Cu-Se], e que os ângulos de ligação variam de 89,495(16)° [Cl-Cu-Se] à 122,73(2)° [P(1)-Cu-P(2)]. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **9a** estão selecionados na Tabela 24. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **9a** pode ser observada na Figura A.13 do Anexo A.

Tabela 24. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9a**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu-P(1)	2,2708(6)	P(1)-Cu-P(2)	122,73(2)
Cu-P(2)	2,2742(6)	P(1)-Cu-Cl	113,04(2)
Cu-Cl	2,3586(6)	P(1)-Cu-Se	104,329(17)
Cu-Se	2,5234(3)	P(2)-Cu-Cl	106,27(2)
Hg-Se	2,4737(2)	P(2)-Cu-Se	116,192(18)
Hg-Cl	3,1528(6)	Cl-Cu-Se	89,495(16)
Hg-(η^2 -C ₆ H ₅)	3,3623(1)		

Para o composto **9b**, assim como para o composto **9a**, também podemos observar um ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de mercúrio se levarmos em consideração a existência da interação Hg-Br igual a 3,2194(3) Å, e a existência da interação Hg-(η^2 -C₆H₅) igual a 3,351(2) Å. A distância da interação Hg-Br está acima da soma dos raios covalentes e

abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos.⁶⁶ Já a interação Hg-(η^2 -C₆H₅) está de acordo com os valores encontrados para outros compostos similares descritos na literatura.⁶⁷

Para os átomos de cobre, pode-se observar um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido, se levarmos em consideração que o comprimento de ligação dos ligantes em sua esfera de coordenação variam de 2,2663(8) Å [Cu-P(1)] à 2,5117(5) Å [Cu-Br], e que os ângulos de ligação variam de 88,132(15)° [Br-Cu-Se] à 122,59(3)° [P(1)-Cu-P(2)]. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **9b** estão selecionados na Tabela 25. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **9b** pode ser observada na Figura A.14 do Anexo A.

Tabela 25. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9b**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu-P(1)	2,2663(8)	P(1)-Cu-P(2)	122,59(3)
Cu-P(2)	2,2681(9)	P(1)-Cu-Br	105,00(3)
Cu-Br	2,5117(5)	P(1)-Cu-Se	114,78(3)
Cu-Se	2,4922(5)	P(2)-Cu-Br	110,25(3)
Hg-Se	2,4899(3)	P(2)-Cu-Se	110,26(3)
Hg-Br	3,2194(3)	Br-Cu-Se	88,132(15)
Hg-(η^2 -C ₆ H ₅)	3,351(2)		

Para o composto **9c**, assim como para os compostos **9a** e **9b**, também podemos observar um ambiente de coordenação octaédrico distorcido para o átomo de mercúrio se levarmos em consideração a existência da interação Hg-I igual a 3,2858(2) Å e a existência da interação Hg-(η^2 -C₆H₅) igual a 3,3895(1) Å. A distância da interação Hg-I está acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos.⁶⁶ Já a interação Hg-(η^2 -C₆H₅) está de acordo com os valores encontrados para outros compostos similares descritos na literatura.⁶⁷

Para os átomos de cobre, pode-se observar um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido, se levarmos em consideração que o comprimento de ligação dos ligantes em sua esfera de coordenação variam de 2,2691(9) Å [Cu-P(2)] à 2,6911(5) Å [Cu-I], e que os ângulos de ligação variam de 88,301(15)° [I-Cu-Se] à 122,79(3)° [P(1)-Cu-P(2)]. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **9c** estão selecionados na Tabela 26. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **9c** pode ser observada na Figura A.15 do Anexo A.

Tabela 26. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **9c**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu-P(1)	2,2696(9)	P(1)-Cu-P(2)	122,79(3)
Cu-P(2)	2,2691(9)	P(1)-Cu-I	104,60(3)
Cu-I	2,6911(5)	P(1)-Cu-Se	116,71(3)
Cu-Se	2,4803(5)	P(2)-Cu-I	109,84(3)
Hg-Se	2,5048(3)	P(2)-Cu-Se	108,67(3)
Hg-I	3,2858(2)	I-Cu-Se	88,301(15)
Hg-(η^2 -C ₆ H ₅)	3,3895(1)		

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **9(a-c)** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆],²⁰ [Hg₆(SePh)₁₂(P^tBu₃)₂],²¹ [Hg₁₀Se₄(SePh)₁₂(PPh₂ⁿPr)₄],²² [Hg₄(SePh)₇l(DMF)]_n,³² [Hg₅Cl₃(SePh)₇]_n³⁶ e [Hg₇Br₃(SePh)₁₁]_n.³⁶

Para os compostos **9(a-c)**, os quais se incluem no grupo espacial centrossimétrico *P*(-1), a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede triclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵⁷ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela dos compostos **9(a-c)**, é possível encontrar a relação entre ambas, conforme demonstra a Figura 34. Verifica-se uma molécula do composto na cela unitária

e a presença do elemento de simetria centro de inversão (-1), localizado na origem, no centro da cela, nos vértices e no centro das arestas da cela unitária.

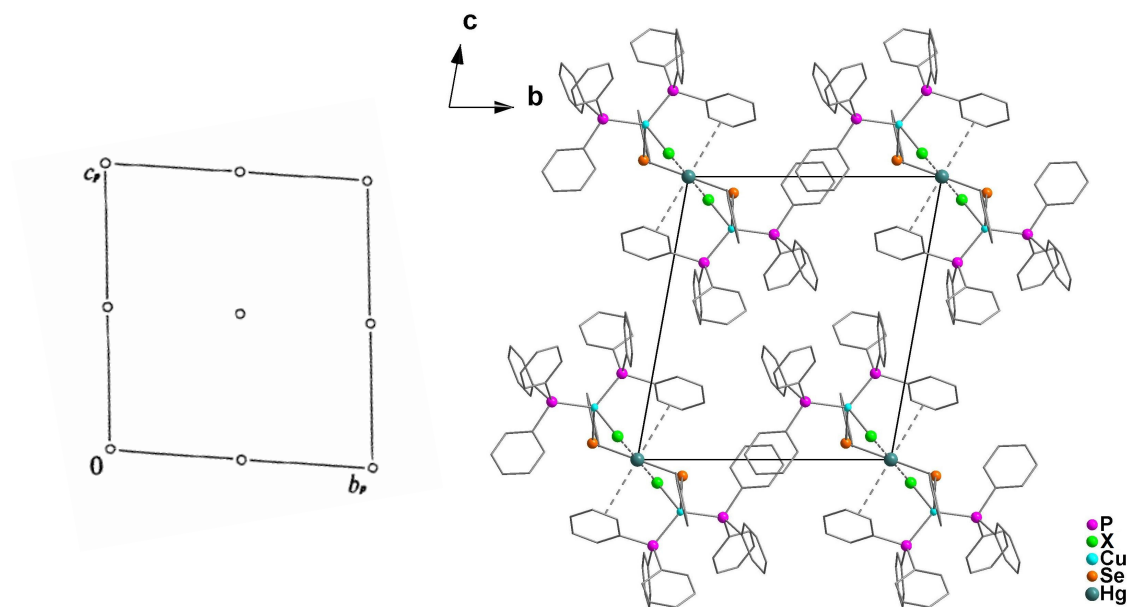


Figura 34. Operador de simetria contido na cela unitária triclinica vinculada ao grupo espacial $P(-1)$ (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária triclinica dos compostos **9(a-c)** na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e a molécula de solvato (**9a**).

O composto **10** cristaliza no sistema cúbico, grupo espacial $F23$ (Nº 196 – *International Tables for Crystallography*),⁵⁷ e inclui 4 moléculas do composto na cela unitária. A Tabela 6 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do composto **10**.

Observando-se a sistemática das condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas, indicou-se um tipo de Bravais F para a cela unitária do respectivo composto. O grupo espacial $F23$ é não-centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $m(-3)$. Na Tabela 27 apresentam-se as condições de reflexão das classes integral (hkl) , zonal $(0kl)$ e serial $(00l)$ vinculados ao tipo de Bravais F e aos operadores de simetria b , c , 2_1 e 4_2 , observadas para este composto.

Tabela 27. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria cúbica do composto **10** pertencentes ao grupo espacial $F23$.

<i>Domínio da condição</i>	<i>Reflexão</i>	<i>Condição de reflexão</i>	<i>Interpretação</i>
Integral	hkl	$h + k, h + l, k + l = 2n$	Tipo de Bravais F
Zonal	$0kl$	$k, l = 2n$	b, c
Serial	$00l$	$l = 2n$	$2_1, 4_2$

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que o composto **10** é formado por um *cluster* heterometálico, composto pelos metais Hg(II) e Cu(I), conforme pode ser verificado na Figura 35.

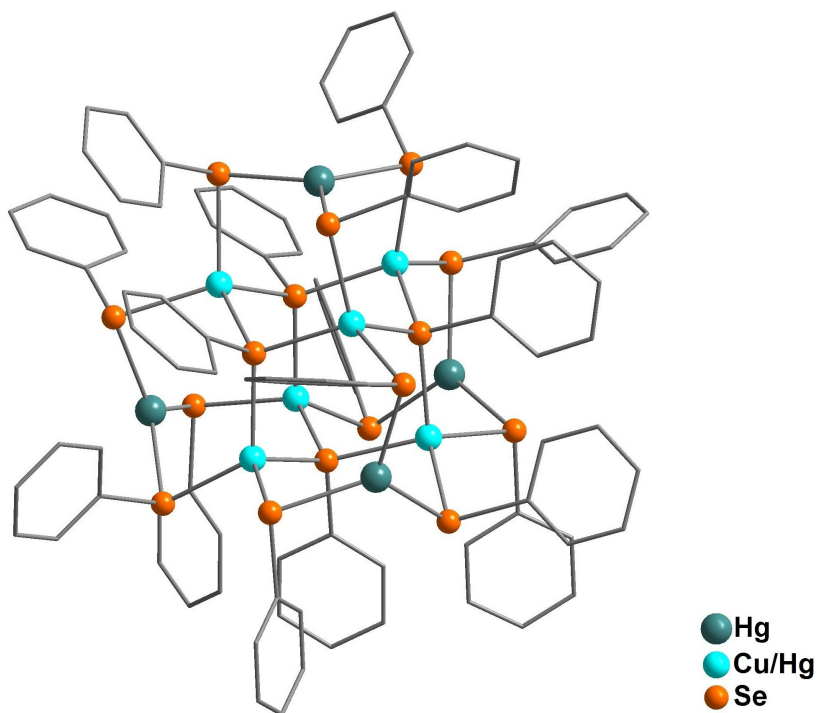


Figura 35. Projeção da estrutura molecular do *cluster* $[Hg_6Cu_4(SePh)_{16}]$ (**10**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

O composto **10** é constituído por um núcleo formado por seis átomos de mercúrio e quatro átomos de cobre. Quatro átomos de mercúrio terminais apresentam um ambiente de coordenação trigonal planar distorcido, e sua esfera de coordenação é formada por três ligantes que atuam em ponte $[\mu\text{-SePh}]^-$. Os outros dois átomos de mercúrio e quatro átomos de cobre estão

desordenados sobre seis posições simetricamente equivalentes, e apresentam uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Sua esfera de coordenação é formada por dois ligantes que atuam em ponte [μ -SePh]⁻, e dois ligantes que atuam em ponte [μ_3 -SePh]⁻. A Figura 36 mostra o núcleo do *cluster* **10** com os principais átomos nomeados, evidenciando os ligantes que atuam de forma [μ -SePh]⁻ e [μ_3 -SePh]⁻, bem como o ambiente de coordenação trigonal planar e tetraédrico distorcidos para os átomos metálicos.

Em 2007, Back e colaboradores publicaram a síntese e análise estrutural do composto [Hg₆Ag₄(TePh)₁₆],⁶⁵ cuja estrutura é muito semelhante à do *cluster* descrito acima. Na estrutura deste composto, quatro átomos de mercúrio terminais também apresentam geometria de coordenação trigonal planar levemente distorcida, além de apresentar um núcleo muito semelhante ao do composto **10** [M₆M'₄(EPh)₁₆].

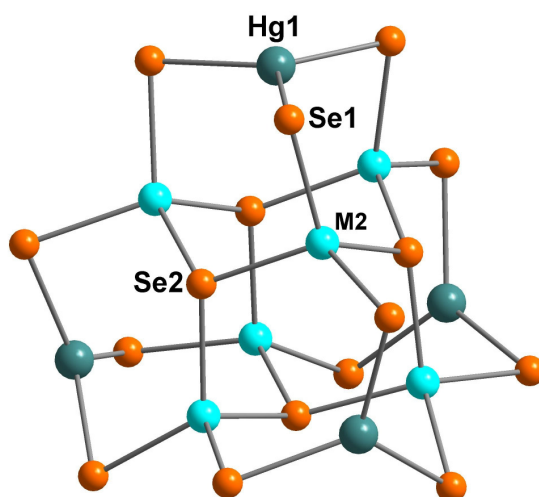


Figura 36. Projeção do núcleo do cluster **10** com os principais átomos nomeados. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio.

Para o composto **10**, podemos observar que o átomo Hg(1) apresenta uma geometria de coordenação trigonal planar distorcida, visto que o ângulo de ligação Se(1)'-Hg(1)-Se(1) é de 119,635(5)°. Já os outros dois átomos de mercúrio e os quatro átomos de cobre, representados por M(2), possuem um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido, se levarmos em consideração que os comprimentos de ligação dos ligantes em sua esfera de coordenação

são de 2,5123(6) Å [M(2)-Se(2)] e 2,5375(11) Å [M(2)-Se(1)], e que os ângulos de ligação variam de 103,14(7)° [Se(2)''-M(2)-Se(2)] à 121,70(3)° [Se(2)''-M(2)-Se(1)]. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **10** estão selecionados na Tabela 28. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **10** pode ser observada na Figura A.16 do Anexo A.

Tabela 28. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **10**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Se(1)	2,5438(11)	Se(1)''-Hg(1)-Se(1)	119,635(5)
M(2)-Se(2)	2,5123(6)	Se(2)''-M(2)-Se(2)	103,14(7)
M(2)-Se(1)	2,5375(11)	Se(2)''-M(2)-Se(1)	121,70(3)
		Se(2)-M(2)-Se(1)	101,94(3)
		Se(1)-M(2)-Se(1)''	107,81(6)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para o composto **10** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$,²⁰ $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$,²¹ $[\text{Hg}_{10}\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}(\text{PPh}_2^n\text{Pr})_4]$,²² $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$,⁴⁴ e $[\text{Hg}_6\text{Ag}_4(\text{TePh})_{16}]$.⁶⁵

Para o composto **10**, o qual se inclui no grupo espacial não-centrossimétrico $F23$, a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede cúbica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵⁷ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela do composto (Figura 37), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se quatro moléculas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação (2_1), eixos de rotação-translação (3_1), eixos de rotação-translação (3_2), eixos de rotação (2) e eixos de rotação (3).

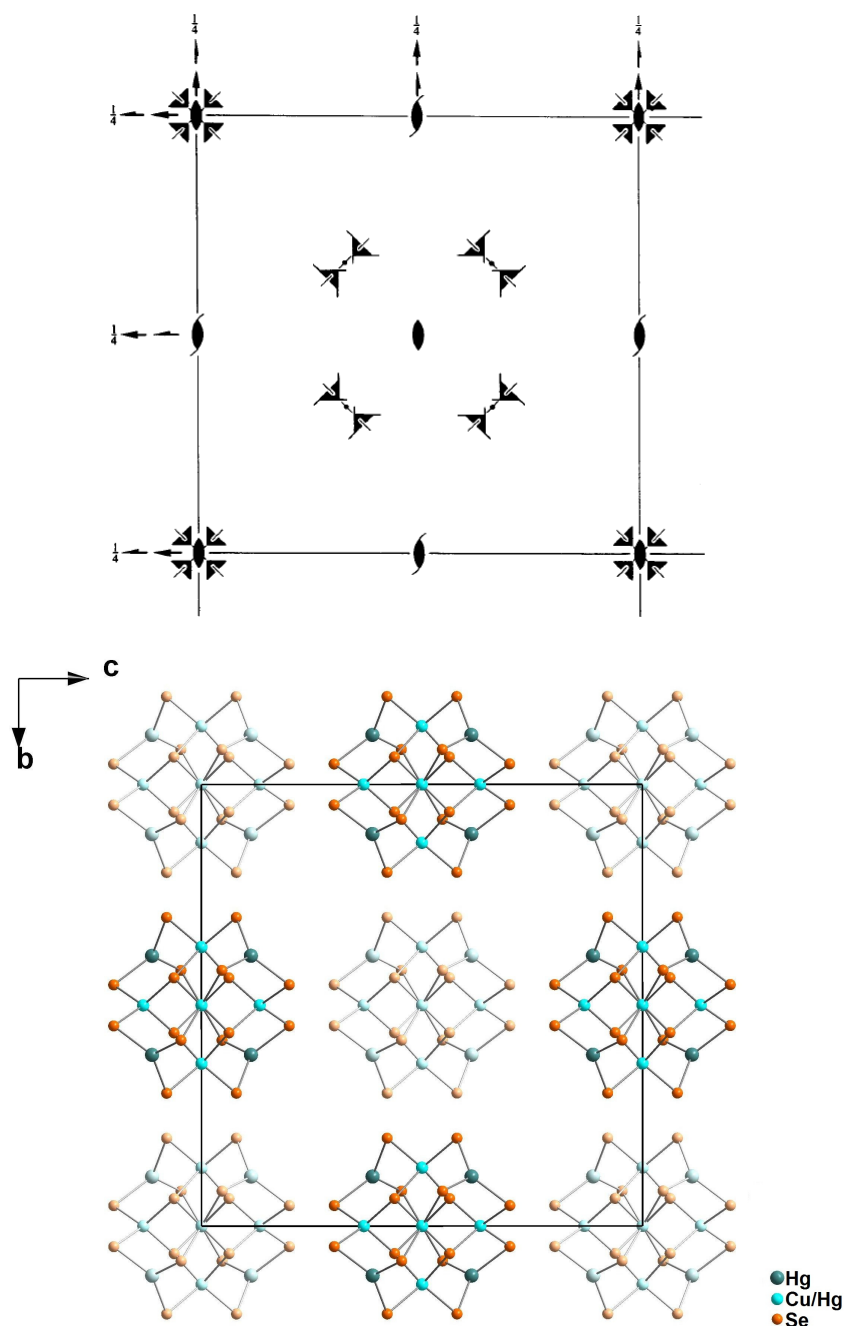


Figura 37. Operadores de simetria contidos na cela unitária cúbica vinculada ao grupo espacial F_{23} (acima) e projeção do conteúdo da cela unitária cúbica do composto **10** na direção cristalográfica $[1\ 0\ 0]$ (abaixo). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e carbono.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, os compostos **9(a-c)** e **10** também foram analisados por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para a caracterização dos mesmos. Os espectros de infravermelho para os compostos

9(a-c) e **10** foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 38 mostra o espectro de infravermelho do composto **9a**, onde ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila dos ligantes $[\text{SePh}]^-$ e PPh_3 , e às moléculas de DMF de solvato.^{59,60} A Tabela 29 reúne as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho dos compostos **9(a-c)** e **10**. Devido à semelhança entre os espectros, apenas o espectro do composto **9a** está sendo apresentado. Os demais espectros podem ser encontrados nas Figuras B.10 a B.12 do Anexo B.

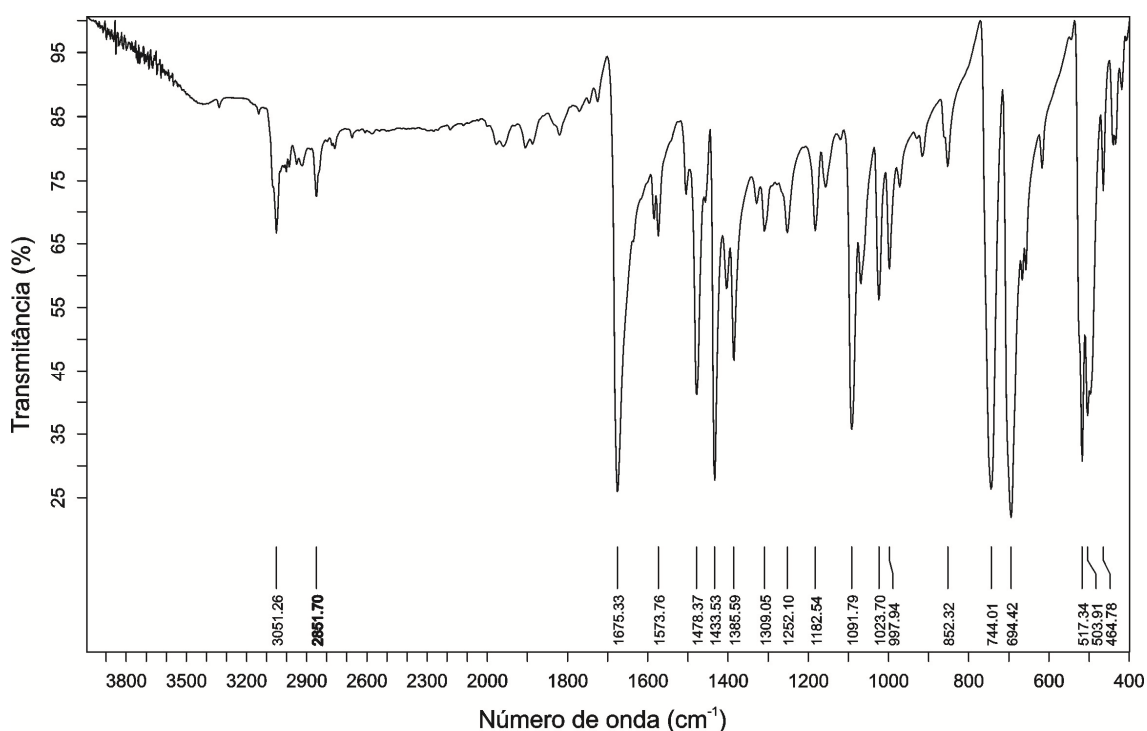


Figura 38. Espectro de infravermelho do composto **9a**.

Tabela 29. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos **9(a-c)** e **10**.

	9a	9b	9c	10
$\nu_s(\text{C-H})$	3051	3051	3050	3050
$\nu(\text{C=O})$	1675	-	-	-
$\nu_s(\text{C=C})$	1573	1573	1572	1572
	1478	1478	1478	1472

	1433	1433	1433	1434
$\delta_{ip}(C=C-H)$	1091	1092	1092	1066
	1023	1022	1020	1019
$\delta_{op}(C=C-H)$	744	740	742	731
	694	694	692	688
$\nu(C-P)$	517	517	516	-
$\delta_{op}(C=C-C)$	464	463	466	463

ν_s = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação for a do plano;

A principal diferença observada no espectro de infravermelho dos descritos acima é o desaparecimento da banda de estiramento C=O do composto **9a** para os compostos **9(b-c)** e **10**, visto que não há a presença de moléculas de DMF de solvato nestes compostos. Podemos observar ainda o desaparecimento da banda de aproximadamente 517 cm^{-1} dos compostos **9(a-c)** para o composto **10**. Esta banda pode ser atribuída ao estiramento C-P.^{59,60} Como na estrutura do *cluster* **10** não há ligantes PPh₃, não encontramos a banda de estiramento C-P no espectro de infravermelho deste composto.

Os compostos **9(a-c)** e **10** também foram analisados por difração de raios X em pó. A técnica de difração de raios X em pó, juntamente com a análise elementar, é de fundamental importância para a comprovação da pureza da amostra. A partir dos dados obtidos pela coleta da difração de raios X em monocristal, foi possível, através do programa PLATON,⁵⁵ simular o padrão de difração de raios X em pó para os compostos. As Figuras 39 e 40 mostram o difratograma de pó obtido experimentalmente para os compostos **9a** e **10** respectivamente, juntamente com difratograma simulado pelo PLATON.⁵⁵ Desta forma, é possível observar a presença da mesma fase cristalina no monocristal e na amostra. Os difratogramas dos compostos **9b** e **9c** podem ser encontrados nas Figuras C.6 e C.7 do Anexo C.

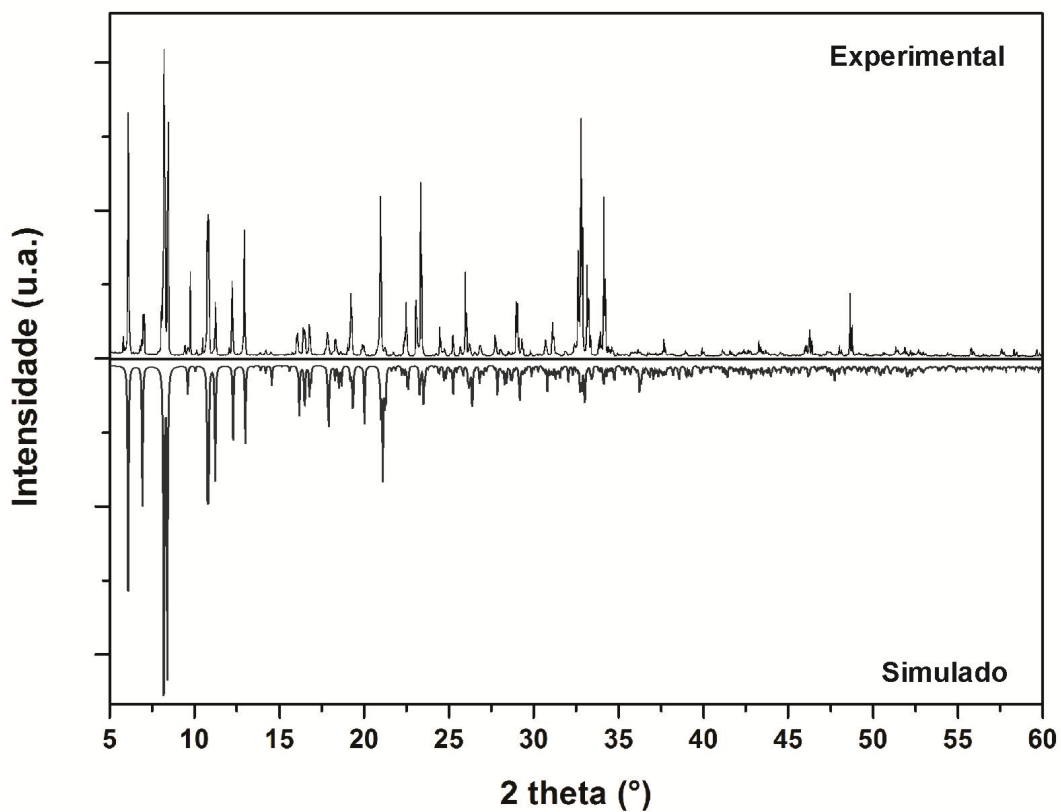


Figura 39. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 9a.

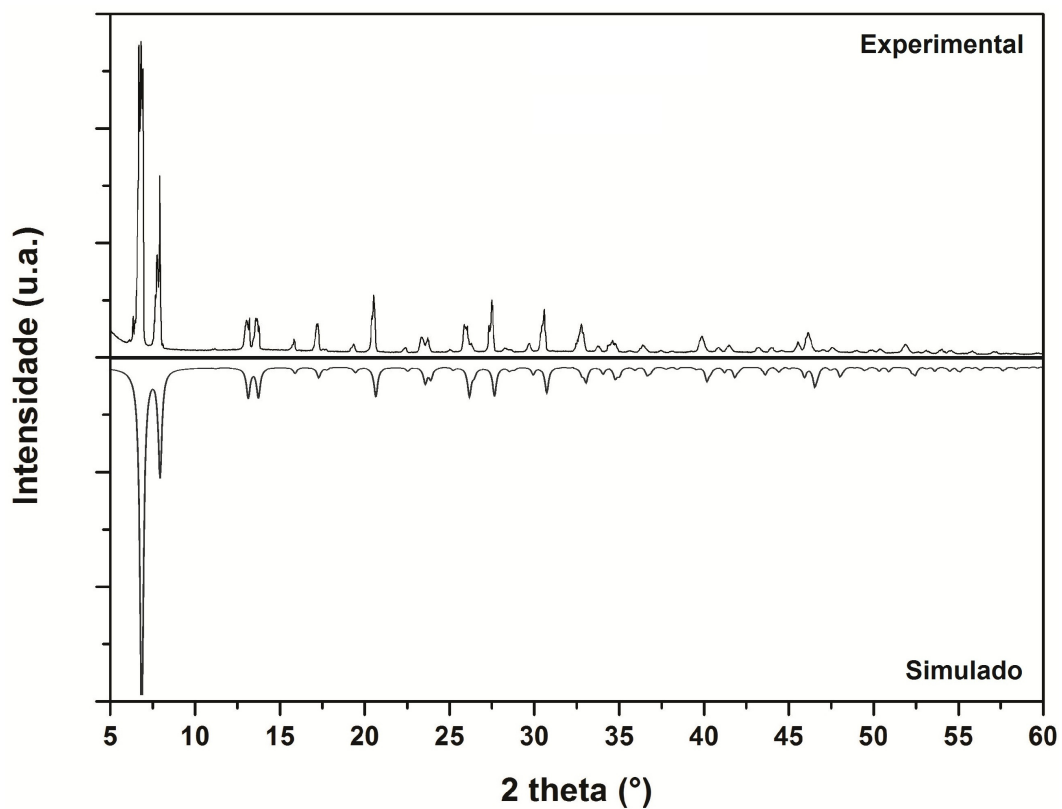


Figura 40. Difratoograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 10.

Com o objetivo de estimar qualitativamente o *band gap* dos *clusters* no estado sólido, os compostos **9(a-c)** e **10** também foram analisados por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Os espectros de UV-Vis dos compostos **9(a-c)** e **10** estão demonstrados na Figura 41.

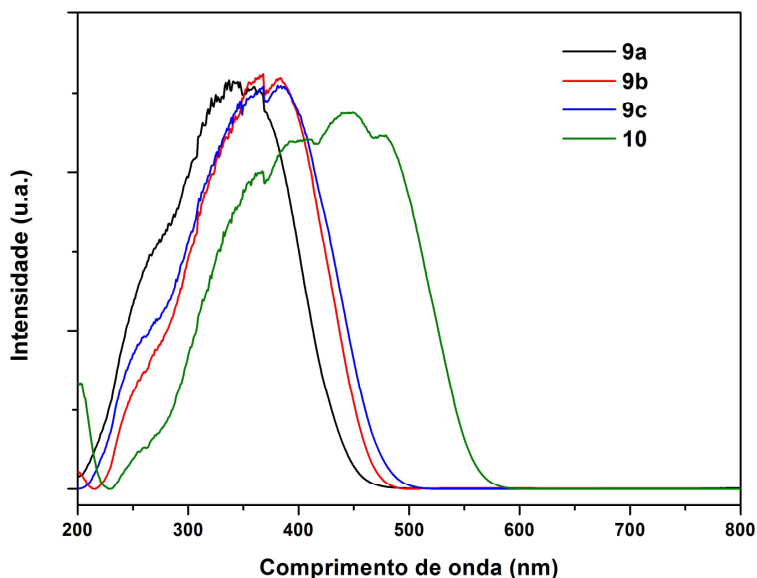


Figura 41. Espectro de absorção dos compostos **9(a-c)** e **10** na região do UV-Vis.

O *band gap* obtido para os compostos **9a**, **9b**, **9c** e **10** são respectivamente 443 nm (2,80 eV), 467 nm (2,66 eV), 478 nm (2,60 eV) e 560 nm (2,22 eV). Os espectros dos compostos **9(a-c)** e **10**, juntamente com a medida do *band gap* podem ser encontrados nas Figuras D.12 a D.15 do Anexo D.

Assim como o observado nos compostos **1(a-c)** e **5(a-c)**, a mudança dos átomos de halogênio nos compostos **9(a-c)** não provoca uma mudança significativa no valor do *band gap*. Além disto, nota-se que a banda de absorção do *cluster* **10** se desloca para uma região menos energética em relação aos compostos **9(a-c)**. Isto pode ser explicado pelo efeito de confinamento quântico encontrado nestes compostos, o que faz com que a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução diminua. Para *clusters* derivados de organocalcogenetos metálicos uma relação bem definida é observada: quanto maior o núcleo do *cluster*, menor é o *band gap* do composto.¹³⁻¹⁵

5.2.4 Compostos $[M(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ onde $M = \text{Co}(\mathbf{11})$ e $\text{Ni}(\mathbf{12})$

Os compostos **11** e **12** foram obtidos através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o respectivo tiociano-complexo $\text{Hg}[M(\text{SCN})_4]$, conforme descrito nas seções 4.3.2.17 e 4.3.2.18.

Os compostos **11** e **12** cristalizam no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$ (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*),⁵⁷ e inclui 2 unidades mínimas do composto na cela unitária. A Tabela 7 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **11** e **12**.

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária dos respectivos compostos. O grupo espacial $P2_1/c$ é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Na Tabela 30 apresentam-se as condições de reflexão das classes integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($0k0$) vinculados ao tipo de Bravais P e aos operadores de simetria c e 2_1 , observadas para estes compostos.

Tabela 30. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos **11** e **12** pertencentes ao grupo espacial $P2_1/c$.

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

Os resultados das análises por difração de raios X em monocristal mostram que os compostos **11** e **12** são isoestruturais, e suas estruturas são formadas por um polímero de coordenação heterometálico, conforme pode ser verificado na Figura 42.

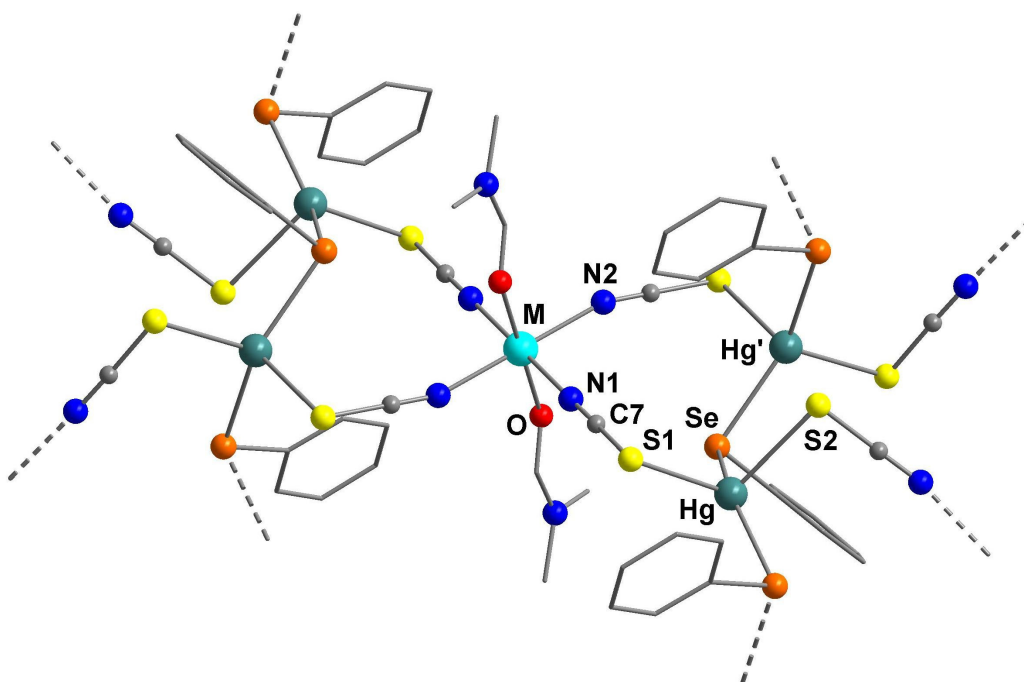


Figura 42. Projeção da estrutura molecular dos compostos $[M(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ onde $M = \text{Co}(\mathbf{11})$ e $\text{Ni}(\mathbf{12})$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Pode-se observar que nos compostos **11** e **12** os átomos M (onde $M = \text{Co}(\mathbf{11})$ e $\text{Ni}(\mathbf{12})$) apresentam geometria de coordenação octaédrica distorcida. As posições apicais de suas esferas de coordenação são ocupadas por moléculas de DMF que atuam como ligantes, enquanto as quatro posições axiais são ocupadas por ligantes $[\text{SCN}]^-$. Os átomos de mercúrio presentes na estrutura dos compostos apresentam geometria de coordenação tetraédrica distorcida, e sua esfera de coordenação é formada por dois ligantes $[\text{SCN}]^-$ e dois ligantes $[\text{SePh}]^-$.

Verifica-se ainda, conforme Figura 43, que os compostos **11** e **12** formam um polímero de coordenação bidimensional ao longo do plano cristalográfico *bc*. Pode-se observar nesta figura, que os ligantes $[\text{SePh}]^-$ atuam conectando os átomos de mercúrio presentes na estrutura, formando uma cadeia linear $\text{Hg}-(\mu\text{-SePh})\text{-Hg}$ ao longo do eixo cristalográfico *b*. Percebe-se também, que as cadeias $\text{Hg}-(\mu\text{-SePh})\text{-Hg}$ conectam-se aos átomos M através dos ligantes $[\text{SCN}]^-$, onde os átomos de enxofre (base mole) se ligam aos átomos de mercúrio (ácido mole), e os átomos de nitrogênio (base dura) se ligam aos átomos M (ácido duro).

A estrutura dos compostos **11** e **12** é muito semelhante ao derivado de fenilteluroolato de mercúrio $[\text{Co}(\text{DMSO})_2(\text{NCS})_4(\text{HgTePh})_2]_n$ descrito por Lang e colaboradores em 2004.⁶⁸

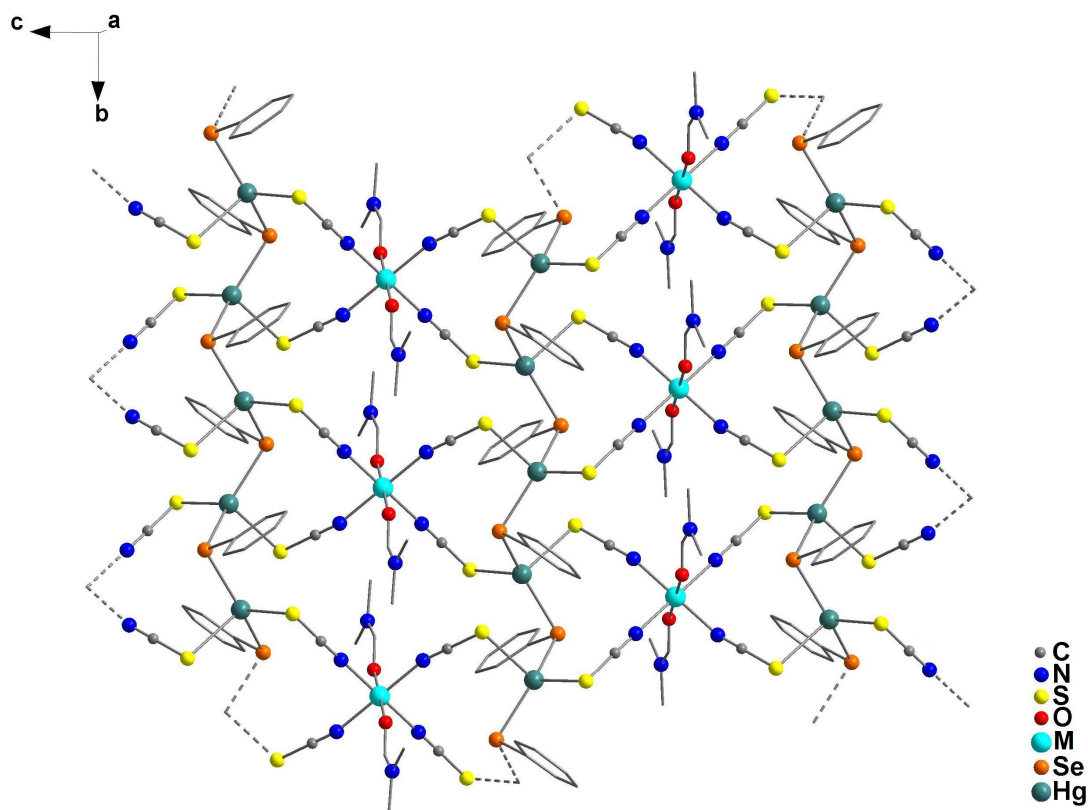


Figura 43. Projeção da cadeia polimérica dos compostos **11** e **12** ao longo do plano cristalográfico *bc*. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Para o composto **11**, os comprimentos de ligação dos ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio se encontram na faixa de 2,5882(16) Å [Hg-Se] à 2,813(2) Å [Hg-S(2)], e os ângulos de ligação na faixa 95,35(7)° [Se'''-Hg-S(2)] à 145,85(2)° [Se-Hg-Se'''], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Já para o átomo de cobalto, os comprimentos de ligação dos ligantes em sua esfera de coordenação variam de 2,086(6) Å [Co-O] à 2,121(5) Å [Co-N(1)], e os ângulos de ligação na faixa 87,1(2)° [O-Co-N(2)] à 92,9(2)° [O-Co-N(2)'''], confirmando a geometria de coordenação octaédrica distorcida para este átomo. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **11** estão selecionados

na Tabela 31. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **11** pode ser observada na Figura A.17 do Anexo A.

Tabela 31. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Co-N(1)	2,121(5)	O-Co-N(2)	87,1(2)
Co-N(2)	2,113(5)	O-Co-N(1)"	88,0(2)
Co-O	2,086(6)	O-Co-N(1)	92,0(2)
Hg-S(1)	2,607(2)	O-Co-N(2)"	92,9(2)
Hg-S(2)	2,813(2)	Se ^{'''} -Hg-S(2)	95,35(7)
Hg-Se	2,5882(16)	S(1)-Hg-S(2)	101,30(8)
Hg ['] -Se	2,5884(17)	Se-Hg-S(1)	104,48(6)
		Se-Hg-Se ^{'''}	145,85(2)

Operações de simetria: (') - $x + 2, y + 0,5, - z + 0,5$; (") - $x + 2, - y + 2, - z$; (''') - $x + 2, y - 0,5, - z + 0,5$.

Para o composto **12**, os comprimentos de ligação dos ligantes na esfera de coordenação dos átomos de mercúrio se encontram na faixa de 2,5711(3) Å [Hg-Se^{'''}] à 2,8004(10) Å [Hg-S(2)], e os ângulos de ligação na faixa 95,08(2)° [Se^{'''}-Hg-S(2)] à 146,399(8)° [Se^{'''}-Hg-Se], confirmando a geometria de coordenação tetraédrica distorcida. Já para o átomo de níquel, os comprimentos de ligação dos ligantes em sua esfera de coordenação variam de 2,048(4) Å [Ni-O] à 2,066(3) Å [Ni-N(1)], e os ângulos de ligação na faixa 86,83(16)° [O^{'''}-Ni-N(2)] à 93,17(16)° [O-Ni-N(2)], confirmando a geometria de coordenação octaédrica distorcida para este átomo. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **12** estão selecionados na Tabela 32. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **12** pode ser observada na Figura A.18 do Anexo A.

Tabela 32. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Ni-N(1)	2,066(3)	O ^{'''} -Ni-N(2)	86,83(16)
Ni-N(2)	2,060(4)	N(2)-Ni-N(1) ^{'''}	90,20(14)
Ni-O	2,048(4)	O-Ni-N(1)	92,14(16)
Hg-S(1)	2,5930(10)	O-Ni-N(2)	93,17(16)
Hg-S(2)'	2,8004(10)	Se ^{''} -Hg-S(2)'	95,08(2)
Hg-Se	2,5753(3)	S(1)-Hg-S(2)'	101,10(4)
Hg-Se ^{''}	2,5711(3)	Se-Hg-S(1)	104,38(2)
		Se ^{''} -Hg-Se	146,399(8)

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

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **11** e **12** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos $[\text{Hg}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}]$,²⁰ $[\text{Hg}_6(\text{SePh})_{12}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]$,²¹ $[\text{Hg}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$,⁴⁴ $[\text{Hg}_4(\text{SePh})_7\text{I}(\text{DMF})_n]$,³² e $[\text{Co}(\text{dmsO})_2(\text{NCS})_4(\text{HgTePh})_2]_n$.⁶⁸

Para os compostos **11** e **12**, os quais se incluem no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/c$, a reprodução sistemática do conteúdo da cela unitária pode ser prevista a partir da análise dos operadores de simetria contidos na rede monoclinica, segundo dados da *International Tables for Crystallography*.⁵⁷ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela dos compostos (Figura 44), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se duas unidades mínimas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: plano de espelhamento-deslizamento (c) na direção cristalográfica $[0\ 0\ 1]$, plano de espelhamento-deslizamento (n) na direção cristalográfica $[1\ 0\ 1]$, eixos de rotação-translação (2_1) paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ e centros de inversão (-1).

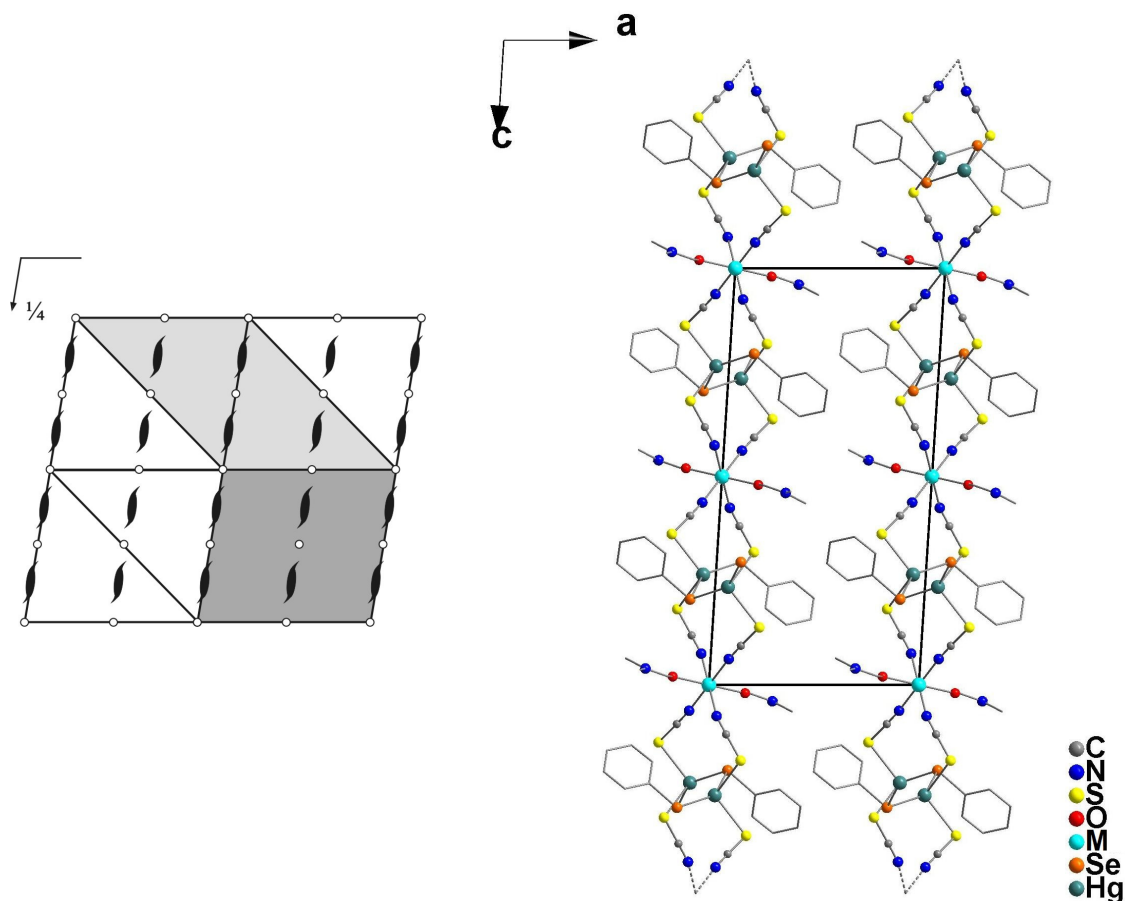


Figura 44. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/c$ (cinza escuro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica dos compostos **11** e **12** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, os compostos **11** e **12** também foram analisados por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para a caracterização dos mesmos. Os espectros de infravermelho para os compostos **11** e **12** foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 45 mostra o espectro de infravermelho do composto **11**, onde ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila e aos ligantes tiocianatos.^{59,60} A Tabela 33 reúne as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho dos compostos **11** e **12**. Devido à semelhança entre eles, apenas o espectro do composto **11** está sendo apresentado. O espectro do composto **12** pode ser encontrado na Figura B.13 do Anexo B.

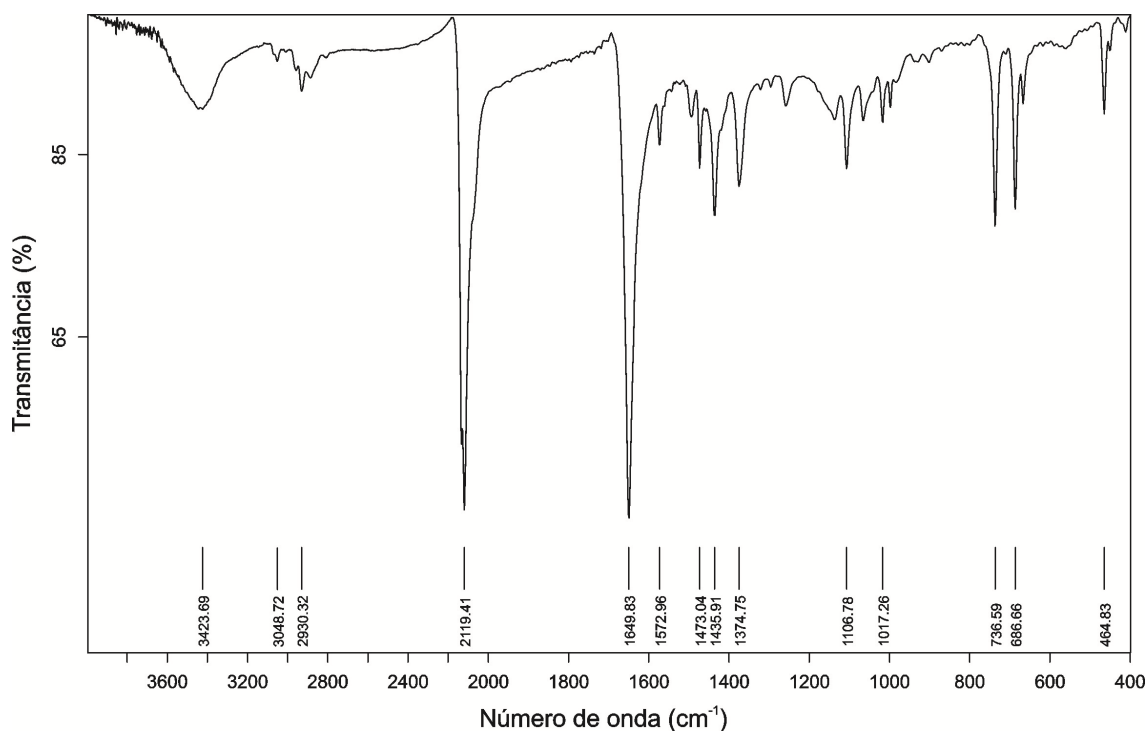


Figura 45. Espectro de infravermelho do composto 11.

Tabela 33. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho dos compostos 11 e 12.

	11	12
$\nu_s(\text{C-H})$	3049	3053
$\nu(\text{SCN})$	2119	2128
$\nu(\text{C=O})$	1650	1650
$\nu_s(\text{C=C})$	1573	1573
	1473	1473
	1436	1436
$\delta_{ip}(\text{C=C-H})$	1087	1066
	1007	1018
$\delta_{op}(\text{C=C-H})$	737	737
	687	688
$\delta_{op}(\text{C=C-C})$	465	465

ν_s = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano;

O composto **11** também foi analisado por difração de raios X em pó. A técnica de difração de raios X em pó, juntamente com a análise elementar, é de fundamental importância para a comprovação da pureza da amostra. A partir dos dados obtidos pela coleta da difração de raios X em monocristal, foi possível, através do programa PLATON,⁵⁵ simular o padrão de difração de raios X em pó para o composto. A Figura 46 mostra o difratograma de pó obtido experimentalmente para o composto **11**, juntamente com difratograma simulado pelo programa PLATON.⁵⁵ Assim, podemos observar a presença da mesma fase cristalina no monocristal e na amostra.

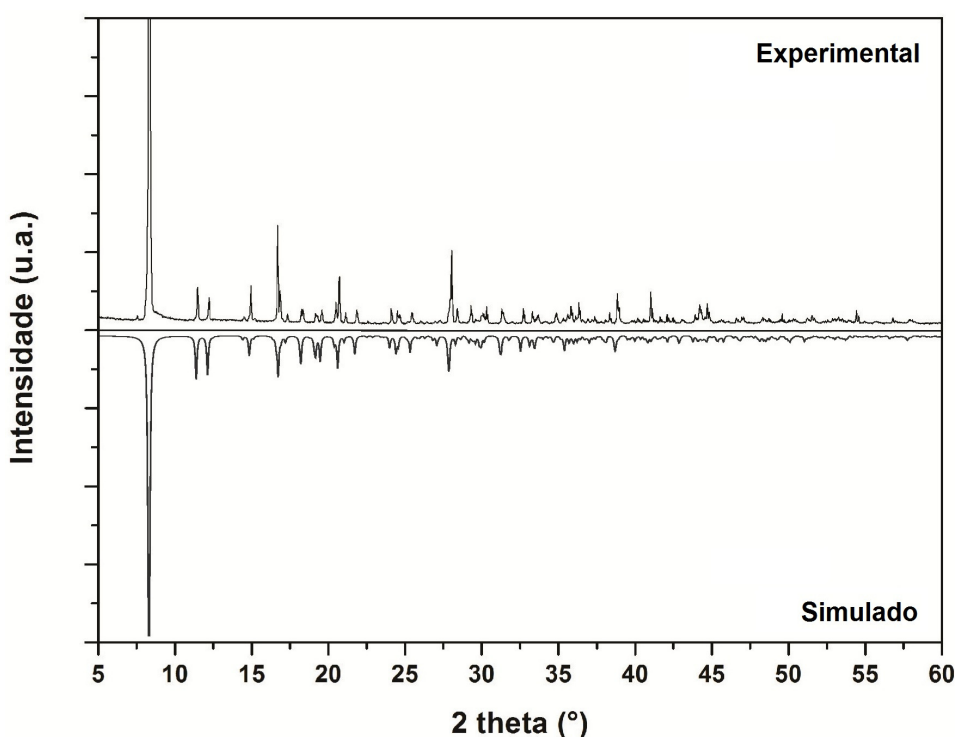


Figura 46. Difratograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto 11.

5.2.5 Composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (**13**)

O composto **13** foi obtido através da reação entre o *bis*(fenilselenolato) de mercúrio com o ácido fenilselenínico, conforme descrito na seção 4.3.2.18.

O *cluster* **13** cristaliza no sistema monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$ (Nº 14 – *International Tables for Crystallography*),⁵⁷ e inclui 4 moléculas do composto na cela unitária. A Tabela 7 (Capítulo 4 – Parte Experimental) reúne as informações complementares sobre a coleta de dados e refinamento da estrutura cristalina do composto **13**.

A ausência de uma sistemática nas condições de reflexão da classe integral (hkl) das reflexões coletadas indicou um tipo de Bravais P para a cela unitária do composto **13**. O grupo espacial $P2_1/n$ é centrossimétrico e apresenta uma simetria de Laue $2/m$. Na Tabela 34 apresentam-se as condições de reflexão das classes integral (hkl), zonal ($h0l$) e serial ($0k0$) vinculados ao tipo de Bravais P e aos operadores de simetria n e 2_1 , observadas para este composto.

Tabela 34. Condições de reflexão observadas para a rede com simetria monoclinica dos compostos **13** pertencentes ao grupo espacial $P2_1/n$.

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

O resultado da análise por difração de raios X em monocristal mostra que a estrutura do composto **13** é um *cluster* formado por três átomos de mercúrio, cinco ligantes $[\text{SePh}]^-$ e um ligante $[\text{O}_2\text{SePh}]^-$. A Figura 47 evidencia a estrutura do composto **13** com os principais átomos nomeados.

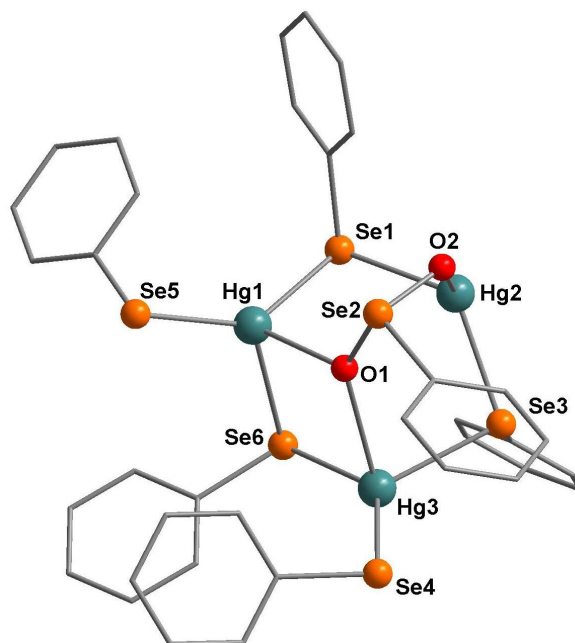


Figura 47. Projeção da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (**13**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio.

Pode-se observar na Figura 48 que as unidades $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]$ encontram-se conectadas umas as outras através de ligações do tipo $\text{Hg}-(\mu\text{-SePh})\text{-Hg}$, formando uma estrutura polimérica ao longo do eixo cristalográfico *b*.

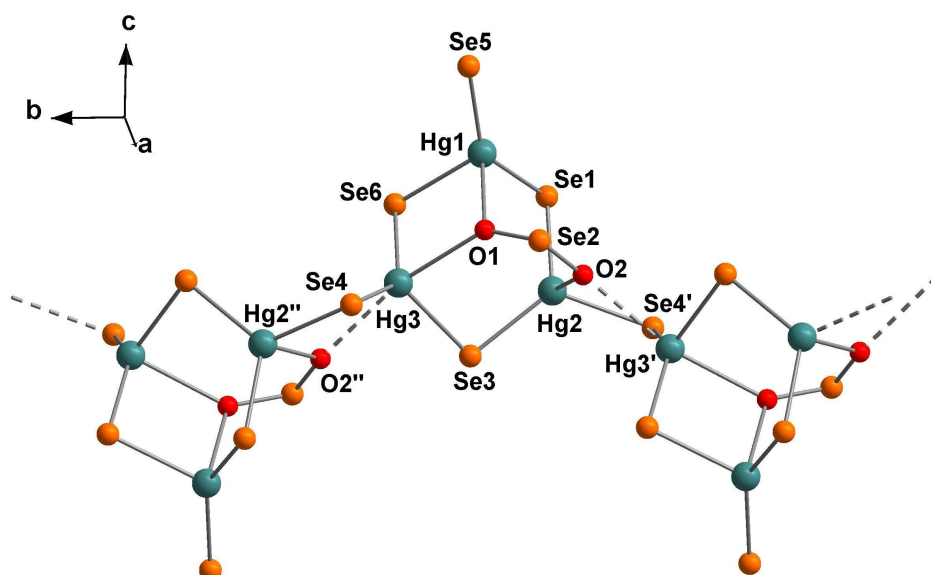


Figura 48. Projeção da cadeia polimérica unidimensional do composto **13** ao longo do eixo cristalográfico *b*. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio. Operações de simetria: (') $1,5 - x, -0,5 + y, 0,5 - z$; (") $1,5 - x, 0,5 + y, 0,5 - z$.

Pode-se observar através da Figura 48, que no composto **13** os átomos de Hg(1) e Hg(2) possuem uma geometria de coordenação tetraédrica distorcida, e suas esferas de coordenação são formadas por três ligantes [SePh]⁻ e um ligante [O₂SePh]⁻. O átomo de Hg(3) possui uma geometria de coordenação penta-coordenada, se levarmos em conta a fraca interação com o átomo de O(2). Esta interação está acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos.⁶⁶ Logo, sua esfera de coordenação é formada por três ligantes [SePh]⁻ e dois ligantes [O₂SePh]⁻.

Para o composto **13**, os comprimentos de ligação Hg-Se se encontram na faixa de 2,434(2) Å [Hg(1)-Se(5)] à 2,7285(17) Å [Hg(1)-Se(6)]. Os comprimentos de ligação Hg-O se encontram na faixa de 2,381(8) Å [Hg(2)-O(2)] à 2,803(9) Å [Hg(3)-O(2)]. Os comprimentos de ligação Se-O são de 1,662(9) Å [Se(2)-O(2)] e 1,692(9) Å [Se(2)-(O1)]. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **13** estão selecionados na Tabela 35. A Projeção ORTEP⁴⁸ do composto **13** pode ser observada na Figura A.19 do Anexo A.

Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação encontrados para os compostos **11** e **12** estão de acordo com os dados existentes na literatura, como nos compostos [Hg₃₂Se₁₄(SePh)₃₆],²⁰ [Hg₂(SePh)₄(PPh₃)₂],⁴⁴ [Hg₆(SePh)₁₂(P^tBu₃)₂],²¹ [Hg₁₀Se₄(SePh)₁₂(PPh₂ⁿPr)₄]²² e [Hg₄(SePh)₇I(DMF)]_n.³²

Tabela 35. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **13**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Hg(1)-Se(1)	2,6071(18)	Se(1)-Hg(1)-Se(5)	139,24(8)
Hg(1)-Se(5)	2,434(2)	Se(1)-Hg(1)-Se(6)	90,14(5)
Hg(1)-Se(6)	2,7285(17)	Se(1)-Hg(1)-O(1)	96,8(2)
Hg(1)-O(1)	2,478(9)	Se(5)-Hg(1)-Se(6)	119,56(8)
Hg(2)-Se(1)	2,6013(15)	Se(5)-Hg(1)-O(1)	111,0(2)
Hg(2)-Se(3)	2,5729(14)	Se(6)-Hg(1)-O(1)	87,0(2)
Hg(2)-Se(4)'	2,6632(14)	Se(1)-Hg(2)-Se(3)	123,20(5)
Hg(2)-O(2)	2,381(8)	Se(1)-Hg(2)-Se(4)'	105,33(5)
Hg(3)-Se(3)	2,6605(15)	Se(1)-Hg(2)-O(2)	107,7(2)
Hg(3)-Se(4)	2,5505(14)	Se(3)-Hg(2)-Se(4)'	121,84(5)
Hg(3)-Se(6)	2,5594(15)	Se(3)-Hg(2)-O(2)	105,4(2)
Hg(3)-O(1)	2,7044(90)	Se(3)-Hg(3)-Se(4)	116,78(5)
Hg(3)'-O(2)	2,803(9)	Se(3)-Hg(3)-Se(6)	107,68(5)
Se(2)-(O1)	1,692(9)	Se(4)-Hg(3)-Se(6)	135,55(5)
Se(2)-O(2)	1,662(9)	Se(4)'-Hg(2)-O(2)	86,1(2)

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

O *cluster 13* se inclui no grupo espacial centrossimétrico $P2_1/n$. 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*.⁵⁷ Observa-se que, ao comparar o diagrama com a projeção do conteúdo da cela do composto (Figura 49), é possível encontrar a relação entre ambas. Verificam-se quatro moléculas do composto na cela unitária e a presença dos elementos de simetria: eixos de rotação-translação (2_1) paralelos a direção cristalográfica [0 1 0], plano de espelhamento-deslizamento (n) e centros de inversão (-1).

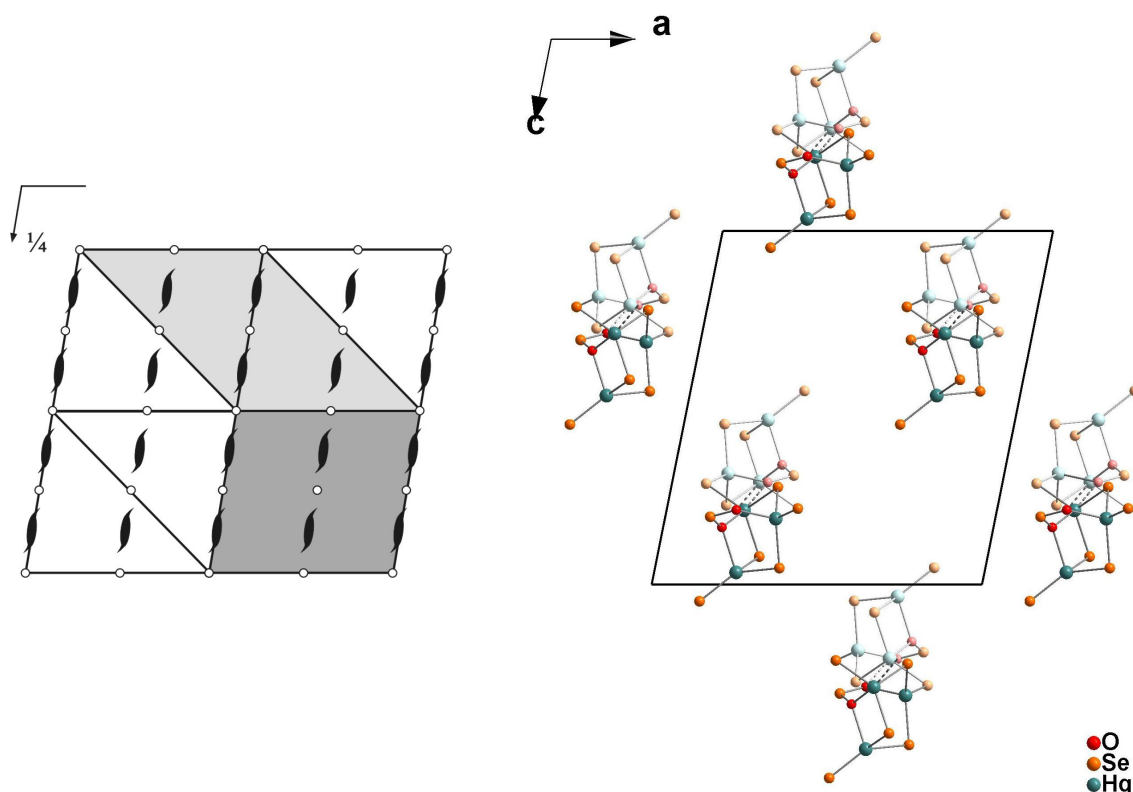


Figura 49. Operadores de simetria contidos na cela unitária monoclinica vinculada ao grupo espacial $P2_1/n$ (cinza claro) (esquerda) e projeção do conteúdo da cela unitária monoclinica do composto **13** na direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$ (direita). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e carbono.

A Figura 50 evidencia a projeção de duas cadeias poliméricas do composto **13** na cela unitária, onde podemos verificar que as unidades $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]$ encontram-se relacionadas umas às outras através de um eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Verifica-se ainda que as duas cadeias poliméricas relacionam-se entre-si através de um centro de inversão, localizado no centro da cela unitária.

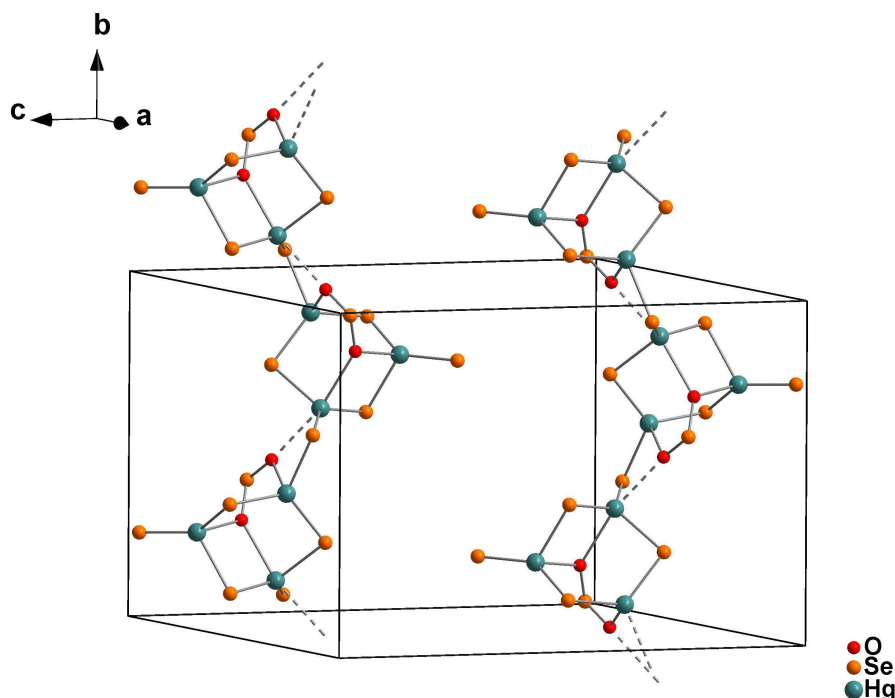


Figura 50. Projeção de duas cadeias poliméricas do composto **13** na célula unitária, evidenciando o eixo de rotação-translação 2_1 paralelo a direção cristalográfica $[0\ 1\ 0]$. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e carbono.

Além da análise estrutural feita através da difração de raios X em monocristal, o composto **13** também foi analisado por espectroscopia de infravermelho, como ferramenta complementar para a caracterização do mesmo. O espectro de infravermelho para o composto **13** foi registrado na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 51 mostra o espectro de infravermelho do *cluster*, onde ficam evidentes as bandas pertinentes aos grupamentos fenila e ao ligante $[\text{O}_2\text{SePh}]^-$.^{59,60} A Tabela 36 reúne as principais bandas encontradas no espectro de infravermelho do composto **13**.

A principal diferença observada no espectro de infravermelho do composto **13** para os espectros dos demais compostos discutidos anteriormente, é o surgimento da banda de estiramento assimétrico Se-O do ligante $[\text{O}_2\text{SePh}]^-$.⁶⁹ O surgimento desta banda pode ser um indício para o acompanhamento da formação de subprodutos no meio reacional devido a oxidação do ligante $[\text{SePh}]^-$.

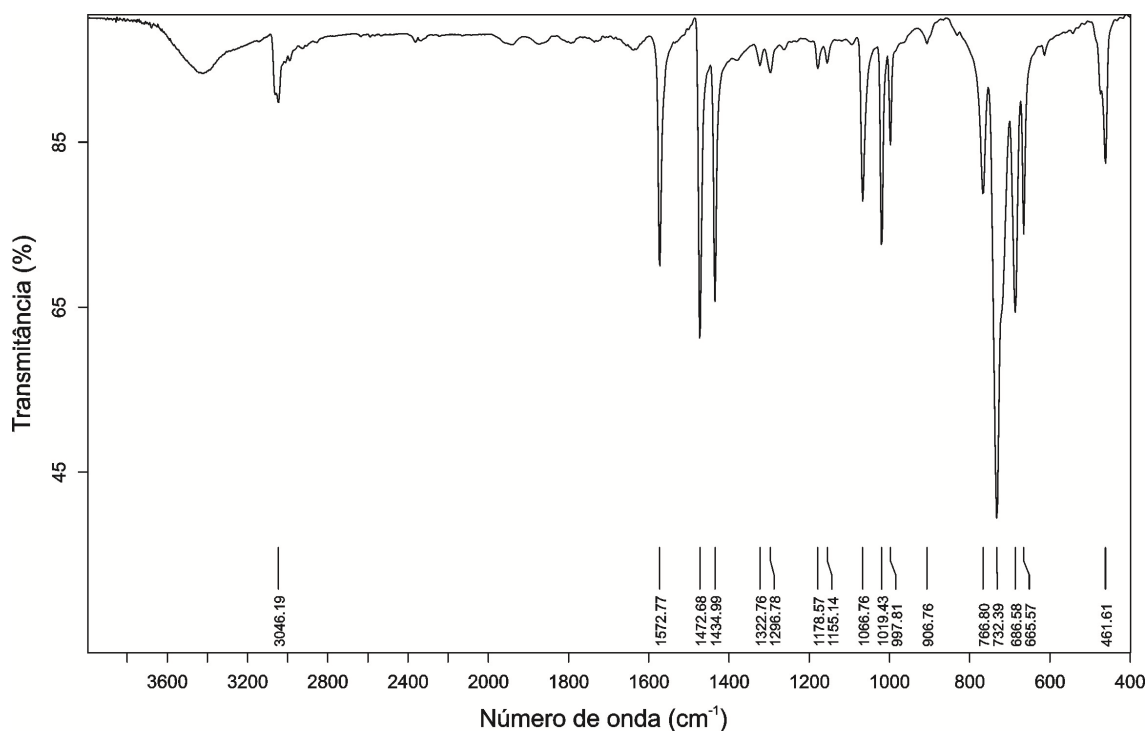


Figura 51. Espectro de infravermelho do composto 13.

Tabela 36. Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro de infravermelho do composto 13.

	13
$\nu_s(\text{C-H})$	3046
$\nu_s(\text{C=C})$	1573
	1473
	1435
$\delta_{ip}(\text{C=C-H})$	1067
	1019
$\nu_{as}(\text{Se-O})$	767
$\delta_{op}(\text{C=C-H})$	732
	687
$\delta_{op}(\text{C=C-C})$	462

ν_s = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico; δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano;

Para comprovar a pureza da amostra, o composto **13** também foi analisado por difração de raios X em pó. A partir dos dados obtidos pela coleta da difração de raios X em monocristal, foi possível, através do programa PLATON,⁵⁵ simular o padrão de difração de raios X em pó para o composto. A Figura 52 mostra o difratograma de pó obtido experimentalmente para o composto **13**, juntamente com difratograma simulado pelo programa PLATON.⁵⁵ Desta forma, é possível observar a presença da mesma fase cristalina no monocristal e na amostra.

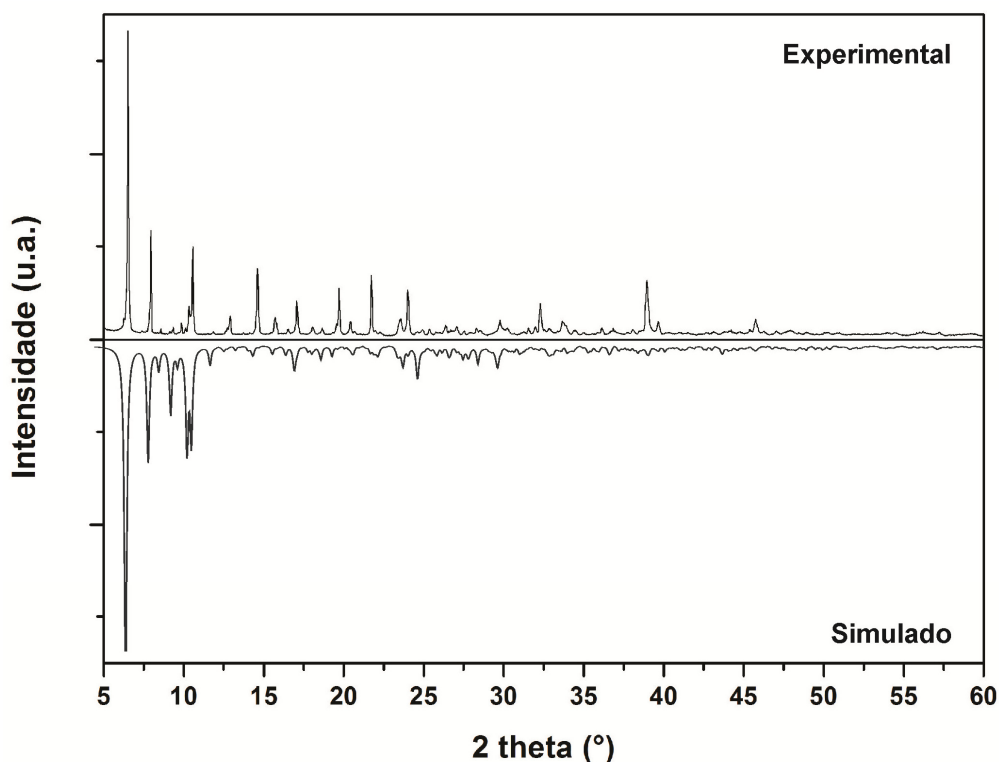


Figura 52. Difratograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto **13**.

Capítulo 6

Conclusões

Capítulo 6 - Conclusões

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

- As metodologias de síntese utilizadas proporcionaram a obtenção de dezenove novos compostos derivados de fenilselenolato de mercúrio. Destes, treze são *clusters* binários (HgSe), quatro são *clusters* ternários (HgCuSe) e dois são polímeros de coordenação heterometálicos.
- Ficou demonstrado que as rotas sintéticas utilizadas levam à formação de uma série de compostos isoestruturais, tornando as sínteses dos compostos sistemáticas para os sais metálicos utilizados.
- Observou-se que metais duros como Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} não possuem afinidade com o ligante fenilselenolato e conseqüentemente, não são incorporados na estrutura do *cluster*, conforme descrito para os compostos **1-8**. Entretanto, metais moles como Cu^{1+} possuem uma maior afinidade com o ligante fenilselenolato, possibilitando a obtenção de compostos heterometálicos, conforme descrito para os compostos **9(a-c)** e **10**.
- A utilização de diferentes coligantes interfere diretamente na formação do produto final, conforme descrito para a obtenção dos produtos **9(a-c)** e **10**.
- Através dos resultados obtidos experimentalmente, pode-se verificar que a transição eletrônica de menor energia envolvida no *band gap* dos *clusters* **1-10** é a transição eletrônica $\text{Se}(4p) \rightarrow \text{Hg}(6s)$. Isto pode ser comprovado porque tanto a mudança do átomo de halogênio, demonstrada nos compostos **1(a-c)**, **5(a-c)** e **9(a-c)**, como a mudança do metal M nos compostos **2-4**, **6** e **8** não causaram uma mudança significativa no valor do *band gap* dos compostos.

- Verificou-se que os *clusters* binários **5(a-c)**, **6** e **8**, que apresentam um núcleo maior que os *clusters* binários **1(a-c)** e **2-4**, possuem um *band gap* menor, corroborando com o efeito de confinamento quântico; o mesmo pode ser verificado quando comparado o *band gap* dos compostos heterometálicos **9(a-c)** e **10**.
- Embora a determinação por via óptica do *band gap* de *clusters* derivados de fenilselenolato de mercúrio (HgSePh) seja inédito na literatura, os resultados obtidos demonstraram importantes correlações que servirão de base para o estudo futuro desta classe de compostos.
- A utilização de complexos metálicos como blocos de montagem básicos pode levar à formação de polímeros de coordenação heterometálicos, conforme descrito para os compostos **11** e **12**.
- A determinação da estrutura cristalina por difração de raios X em monocrystal do composto **13** levou à compreensão de um dos principais subprodutos formados nas reações de obtenção dos *clusters*.
- A síntese sistemática de novos *clusters* é fator extremamente importante para a compreensão das propriedades e dos mecanismos de obtenção destes compostos.

Capítulo 7

Referências Bibliográficas

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

1. Feng, P.; Bu, X.; Zheng, N. *Acc. Chem. Res.* 293, 38, **2005**.
2. Zhu, N.; Fenske, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1067, **1999**.
3. Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* 4639, 22, **2003**.
4. Klabunde, K. J.; Richards, R. M. *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons, **2001**.
5. Yu, S.; Watson, A. D.; *Chem. Rev.* 2353, 99, **1999**.
6. Klein, D. L.; Roth, R.; Lim, A. K. L.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* 699, 389, **1997**.
7. Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* 1217, 3, **1964**.
8. Fehlner, T. P.; Halet, J.; Saillard, J. *Molecular Clusters: A Bridge to Solid-State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2007**.
9. Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Brucker, C. F.; Pretzer, W. R. *Chem. Rev.* 91, 79, **1979**.
10. Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Olkowska-Oetzel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 74, **2007**.
11. Ahlrichs, R.; Crawford, N. R. M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Hampe, O.; Kappes, M. M.; Olkowska-Oetzel, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* 345, **2006**.
12. Bag, S.; Arachchige, I. U.; Kanatzidis, M. G. *J. Mater. Chem.* 3628, 18, **2008**.
13. Corrigan, J. F.; Fuhr, O.; Fenske, D. *Adv. Mater.* 1867, 21, **2009**.
14. Eichkorn, K.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* 235, 288, **1998**.
15. DeGroot, M. W.; Taylor, N. J.; Corrigan, J. F. *Inorg. Chem.* 5447, 44, **2005**.
16. Interrante, V.; Casper, L. A.; Ellis, A. B. *Materials Chemistry: an emerging discipline*, American Chemical Society, Washington, DC, **1995**.
17. Henkel, G.; Krebs, B. *Chem. Rev.* 801, 104, **2004**.
18. Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Eichhöfer, A.; Fenske, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2797, 36, **1997**.
19. Eichhöfer, A.; Aharoni, A.; Banin, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2415, 628, **2002**.

20. Behrens, S.; Bettenhausen, M.; Deveson, A. C.; Eichhöfer, A.; Fenske, D.; Lohde, A.; Woggon, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2215, 35, **1996**.
21. Bettenhausen, M.; Fenske, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1245, 624, **1998**.
22. Eichhöfer, A.; Tröster, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2253, **2002**.
23. Eichhöfer, A.; Deglmann, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 349, **2004**.
24. Roof, L. C.; Kolis, J. W. *Chem. Rev.* 1037, 93, **1993**.
25. Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Stuczynsky, S. M.; Steigerwald, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 9233, 112, **1990**.
26. Brennan, J. G.; Siegrist, T.; Stuczynsky, S. M.; Steigerwald, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 9240, 111, **1989**.
27. Steigerwald, M. L.; Siegrist, T.; Stuczynsky, S. M. *Inorg. Chem.* 4940, 30, **1991**.
28. Lee, G. S. H.; Fisher, K. J.; Craig, D. C.; Scudder, M. L.; Dance, I. G. *J. Am. Chem. Soc.* 6435, 112, **1990**.
29. Vittal, J. J.; Dean, P. A. W.; Payne, N. C. *Can. J. Chem.* 792, 70, **1992**.
30. Lang, E. S.; Zan, R. A.; Gatto, C. C.; Burrow, R. A.; Vázquez-López, E. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 331, **2002**.
31. Casagrande, G. A.; Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Hörner, M.; Broch, F. *Inorg. Chim. Acta* 1776, 360, **2007**.
32. Lang, E. S.; Tirloni, B.; Oliveira, G. M.; Villetti, M. A. *Inorg. Chim. Acta* 3114, 362, **2009**.
33. Lang, E. S.; Burrow, R. A.; Stieler, R.; Villetti, M. A. *J. Organomet. Chem.* 3039, 694, **2009**.
34. Lang, E. S.; Stieler, R.; Oliveira, G. M. *Polyhedron* 1760, 29, **2010**.
35. Lang, E. S.; Back, D. F.; Oliveira, G. M. *J. Organomet. Chem.* 1966, 695, **2010**.
36. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Lago, A. B.; Vázquez-López, E. M. *J. Clust. Sci.* 467, 20, **2009**.
37. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Villetti, M. A. *J. Clust. Sci.* 459, 19, **2008**.
38. Fenske, D.; Hachgenei, J.; Rogel, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 982, 23, **1984**.
39. Housecroft, C. E. *Cluster Molecules of the p-Block Elements*, Oxford University Press, New York, **1994**.

40. Berardini, M.; Emge, T.; Brennan, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 6941, 116, **1994**.
41. Berardini, M.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *Inorg. Chem.* 5327, 34, **1995**.
42. Kornienko, A.; Banerjee, S.; Kumar, G. A.; Riman, R. E.; Emge, T. J.; Brennan, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* 14008, 127, **2005**.
43. Lang, E. S.; Dias, M. M.; Abram, U.; Vázquez-Lopez, E. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 784, 626, **2000**.
44. Lang, E. S.; Dias, M. M.; Santos, S. S.; Vázquez-López, E. M.; Abram, U. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462, 630, **2004**.
45. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th ed., Pergamon Press, Oxford, EUA, **1988**.
46. Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* 112, A64, **2008**.
47. Branderburg, K.; Berndt, M. *J. Appl. Cryst.* 1028, 32, **1999**.
48. Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* 565, 30, **1997**.
49. Lang, E. S. *Dissertação (Mestrado em Química)* - Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, **1987**.
50. Jardine, F. H.; Rule, L.; Vohra, A. G. *J. Chem. Soc.* 238, **1970**.
51. Udupa, M. R.; Krebs, B. *Inorg. Chim. Acta* 37, 42, **1980**.
52. Rosenheim, A.; Cohn, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 280, 27, **1901**.
53. Peng, W.; Shreeve, J. M. *J. Fluorine Chem.* 1054, 126, **2005**.
54. McCullough, J. D.; Gould, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* 674, 71, **1949**.
55. Spek, A. L. *J. Appl. Cryst.* 7, 36, **2003**.
56. Müller, P.; Herbst-Irmer, R.; Spek, A. L.; Schneider, T. R.; Sawaya, M. R. *Crystal Structure Refinement: A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, **2007**.
57. Hahn, T. *International Tables for Crystallography, Vol. A Space-Group Symmetry*, 5th ed., The International Union of Crystallography, Springer, Dordrecht, Holland, **1987**.
58. Dean, P. A. W.; Vittal, J. J.; Payne, N. C. *Inorg. Chem.* 1683, 26, **1987**.
59. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press, New York, **1975**.
60. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6^a ed., LTC, Rio de Janeiro, **2000**.

61. Fu, M.; Fenske, D.; Weinert, B.; Fuhr, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1098, **2010**.
62. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. *Química Inorgânica*, 4^a ed., Bookman, São Paulo-SP, **2006**.
63. Behrens, S.; Fenske, D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1588, 101, **1997**.
64. Eichhöfer, A.; Hampe, O.; Blom, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1307, **2003**.
65. Back, D. F.; Oliveira, G. N. M.; Burrow, R. A.; Castellano, E. E.; Abram, U.; Lang, E. S. *Inorg. Chem.* 2356, 46, **2007**.
66. *Periodic Table of the Elements*, VCH, Weinheim, **1986**.
67. Tikhonova, I. A.; Gribanyov, D. A.; Tugashov, K. I.; Dolgushin, F. M.; Peregudov, A. S.; Antonov, D. Y.; Rosenberg, V. I.; Shur, V. B. *J. Organomet. Chem.* 1949, 695, **2010**.
68. Lang, E. S.; Oliveira, G. M.; Back, D. F.; Santos, S. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 730, 630, **2004**.
69. Preti, C.; Tosi, G.; Zannini, P. *J. Coord. Chem.* 143, 10, **1980**.

Anexo A
Projeções ORTEP

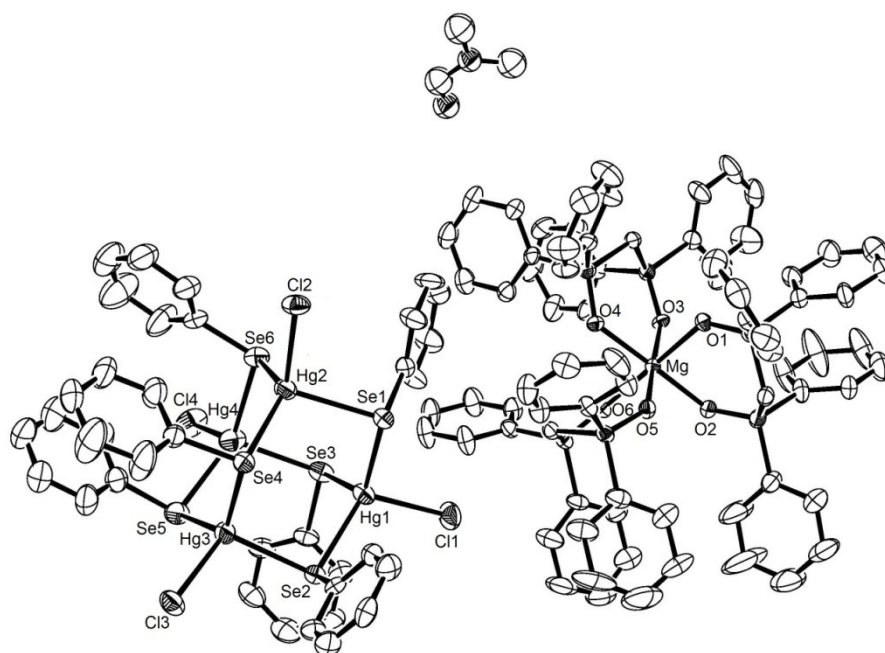


Figura A.1. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1a**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

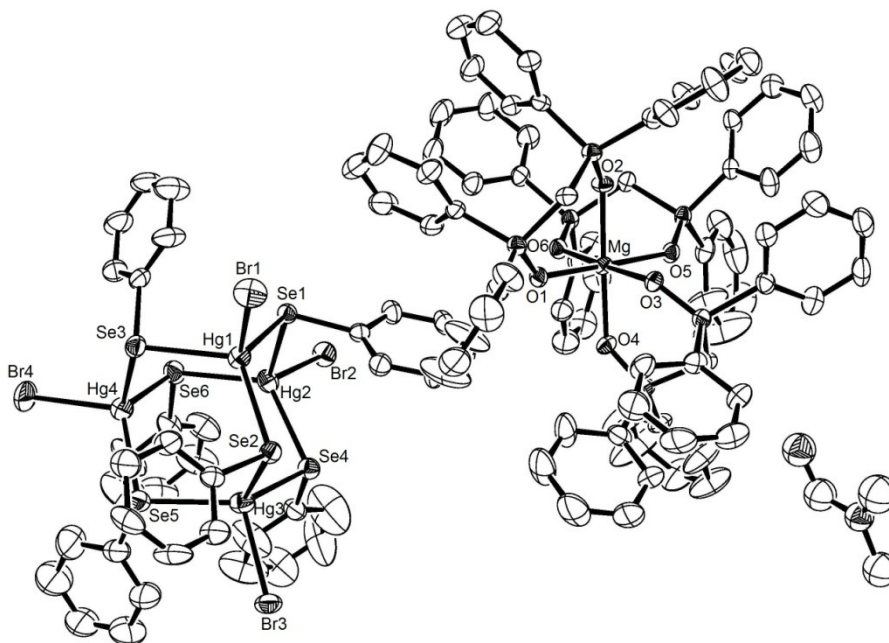


Figura A.2. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1b**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

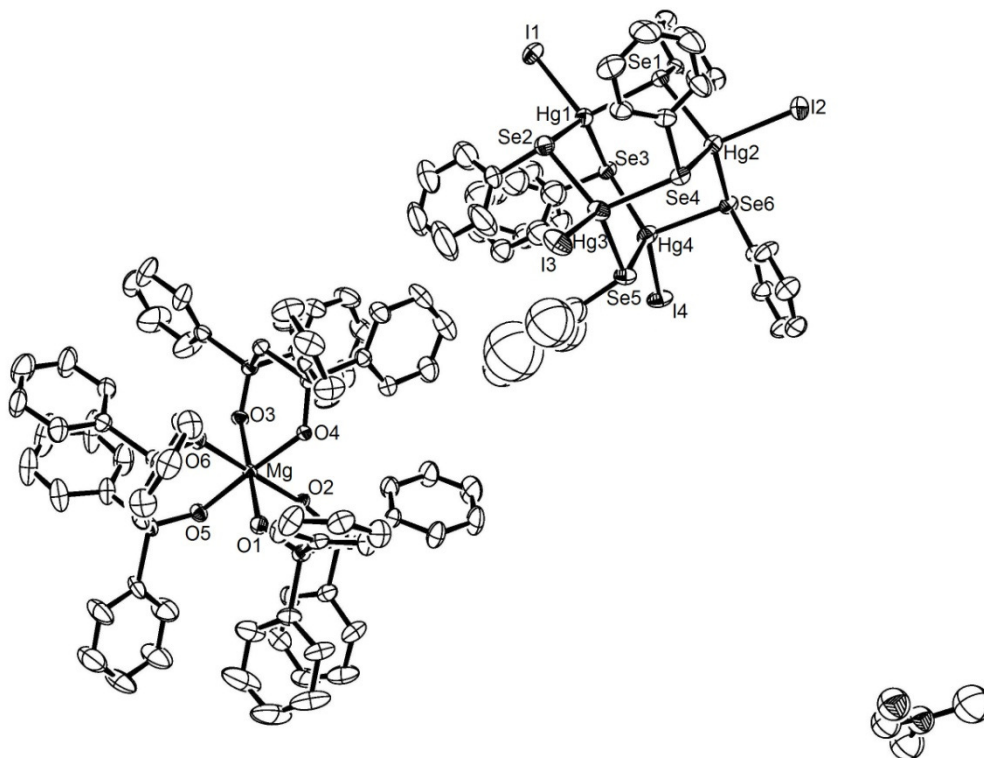


Figura A.3. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1c**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

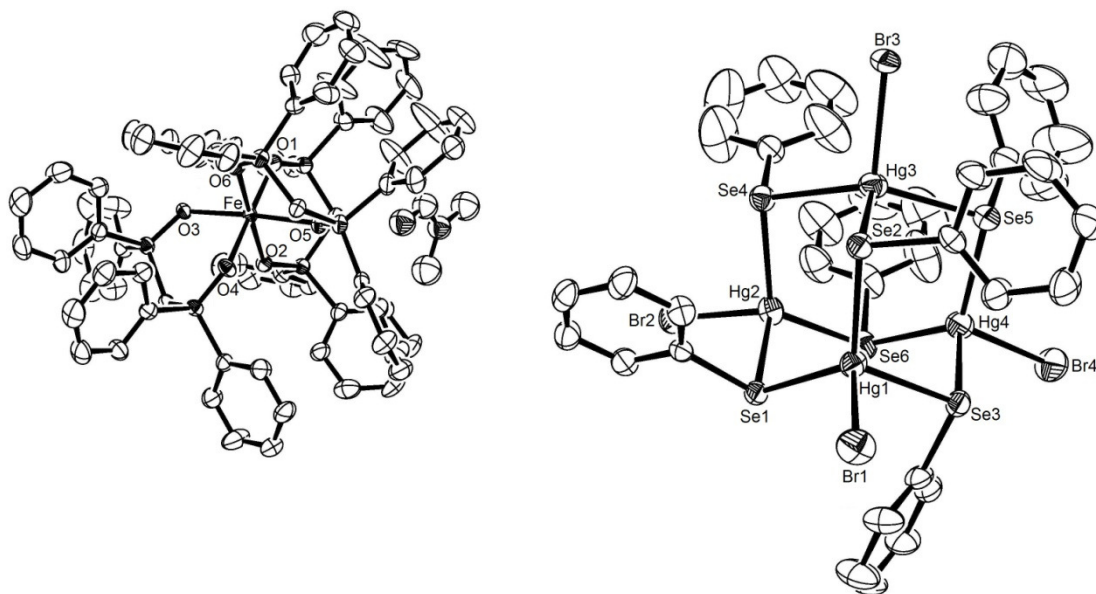


Figura A.4. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Fe}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

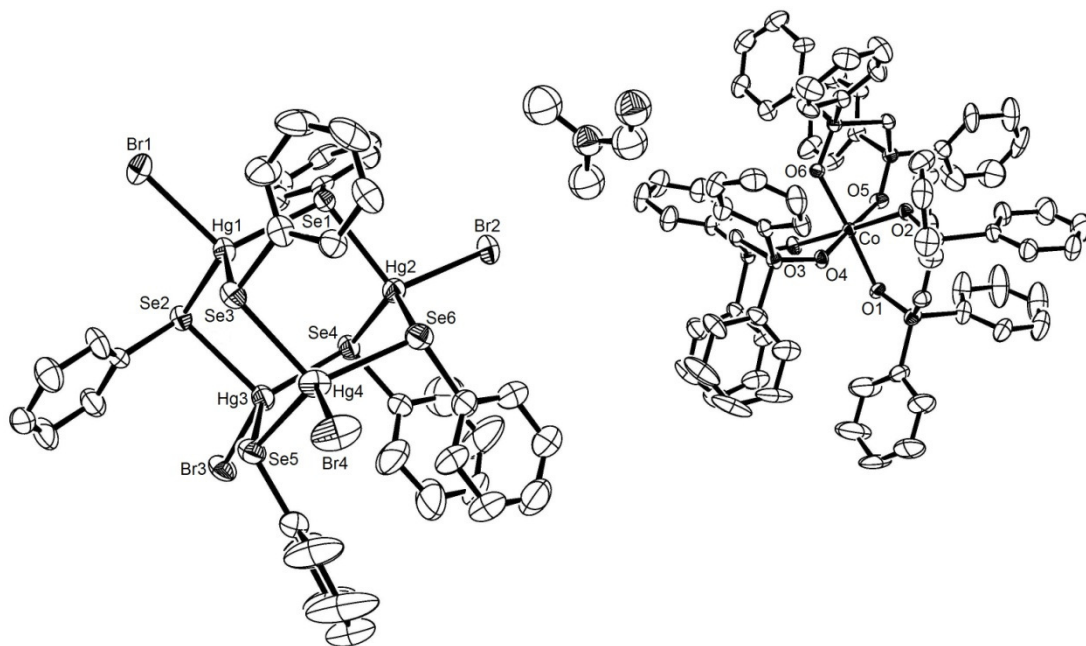


Figura A.5. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Co}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

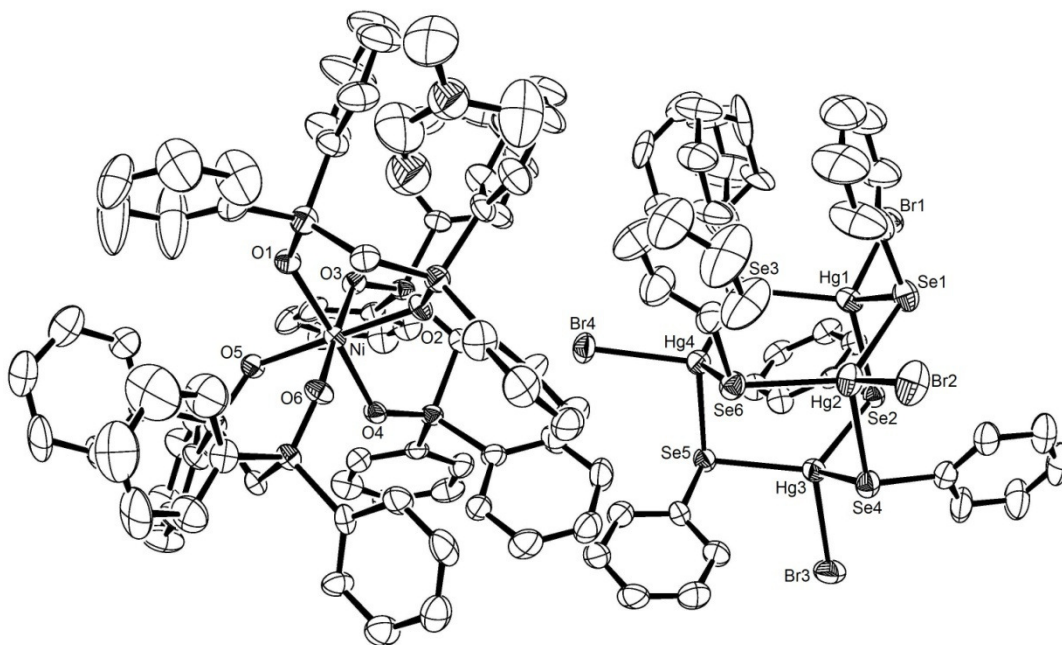


Figura A.6. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Ni}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

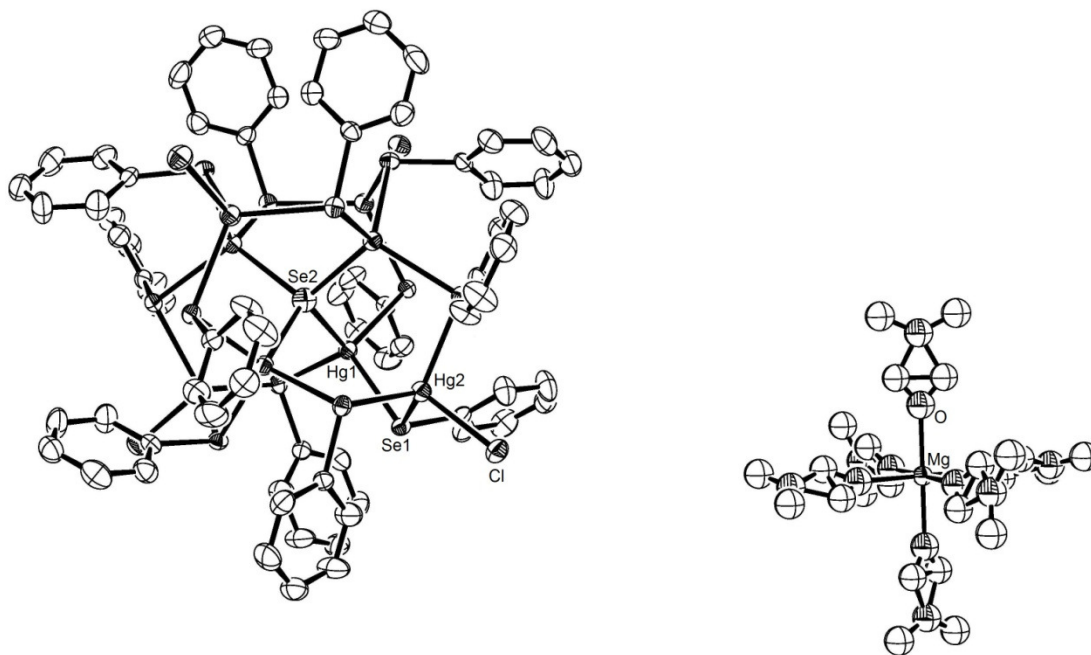


Figura A.7. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5a**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

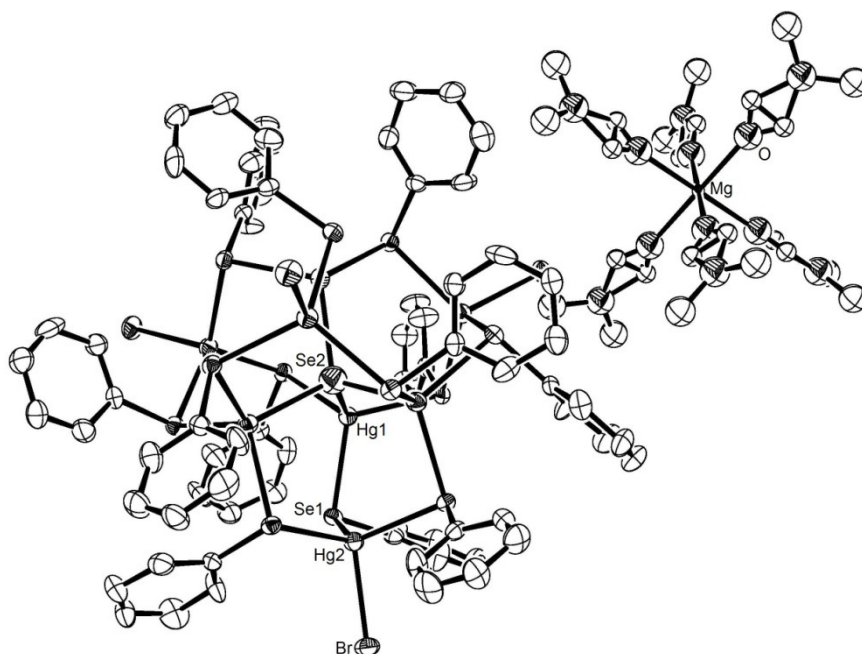


Figura A.8. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeBr}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5b**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

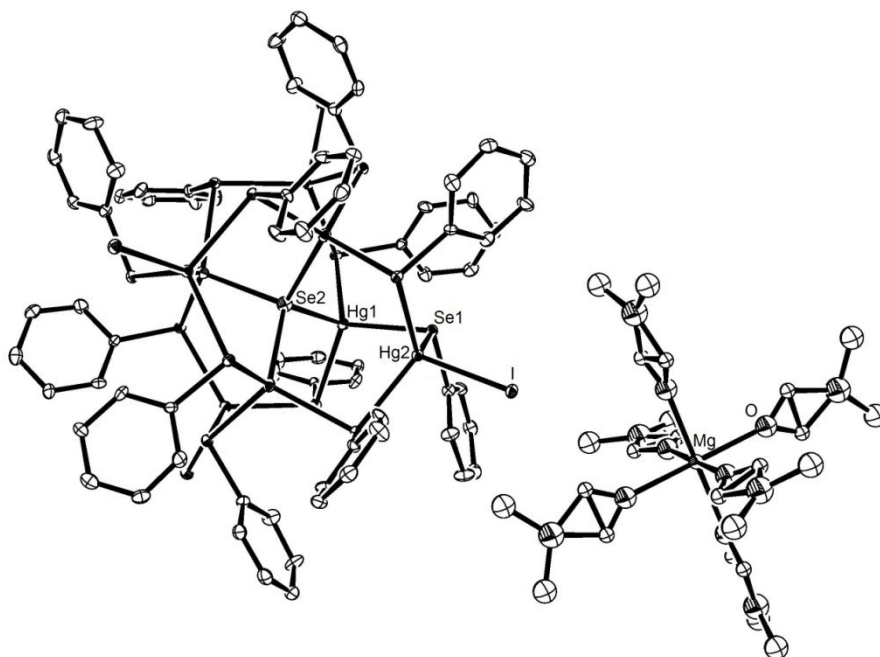


Figura A.9. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeI}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5c**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

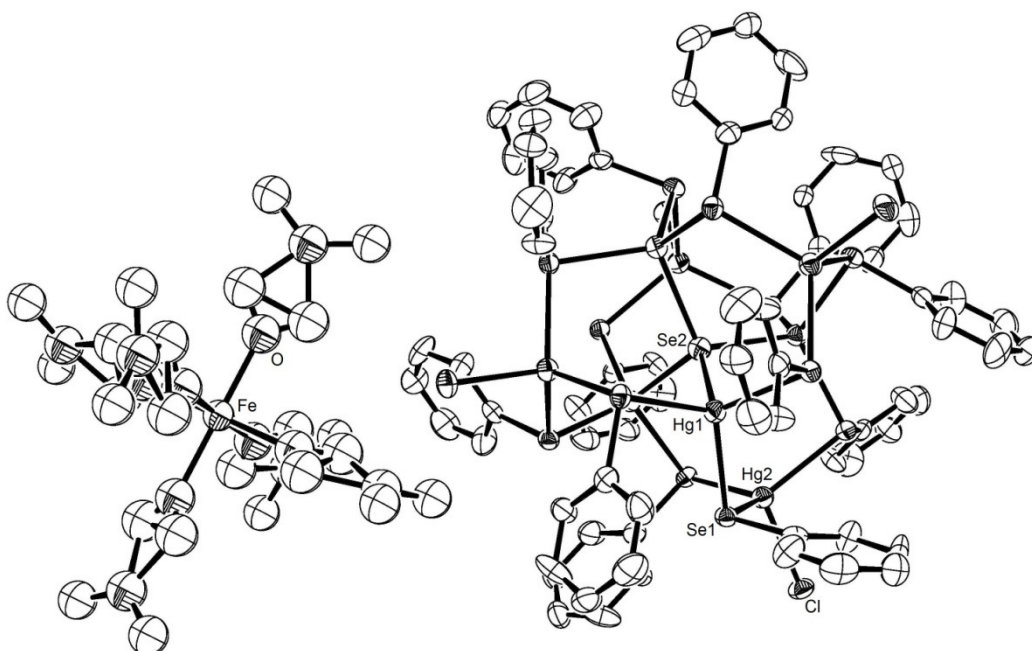


Figura A.10. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**6**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

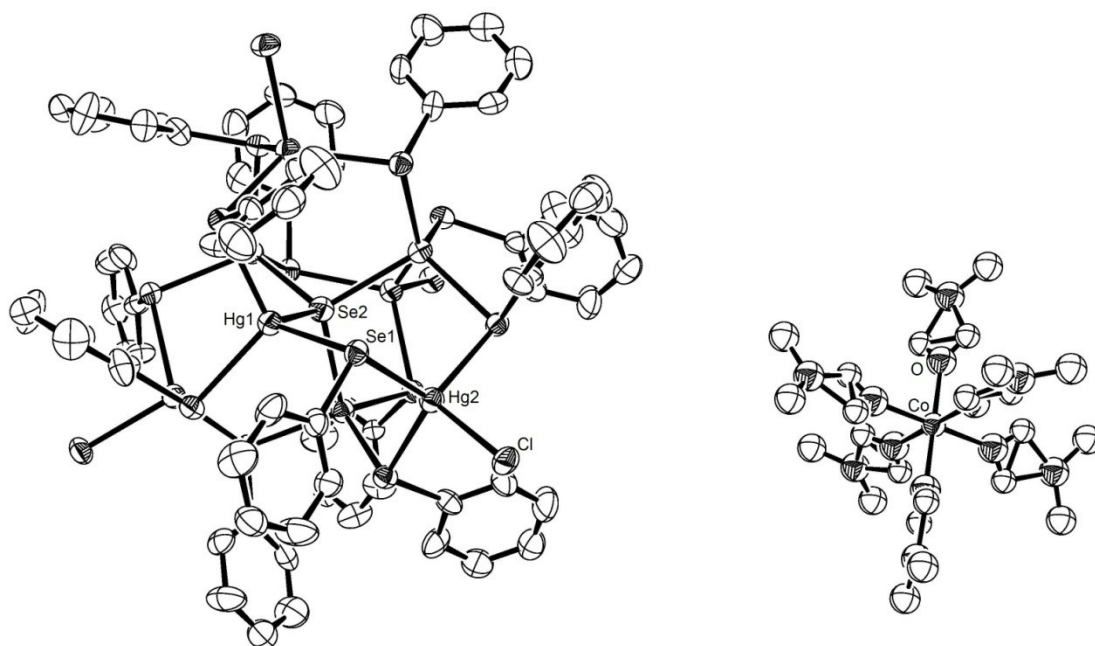


Figura A.11. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Co}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**7**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

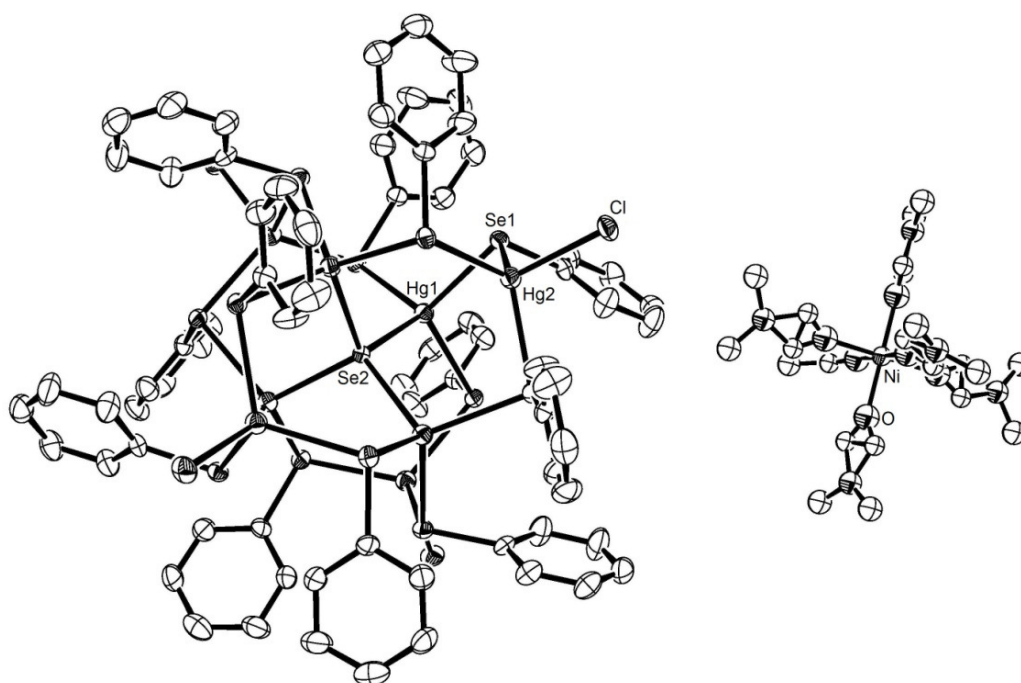


Figura A.12. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**8**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

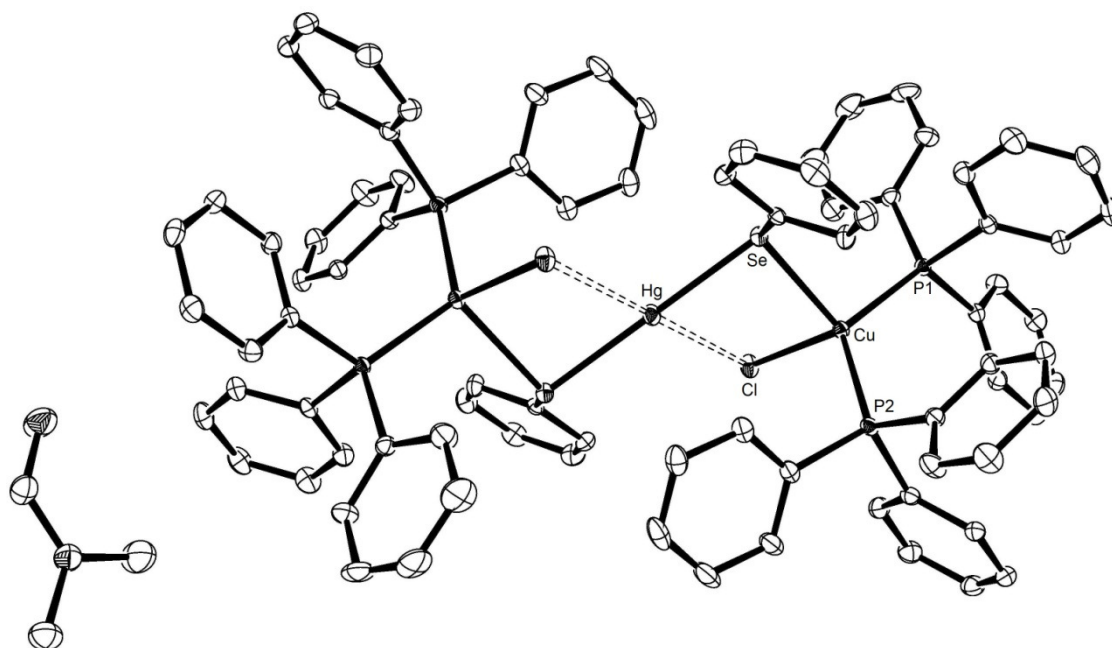


Figura A.13. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{HgCu}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{DMF}$ (**9a**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

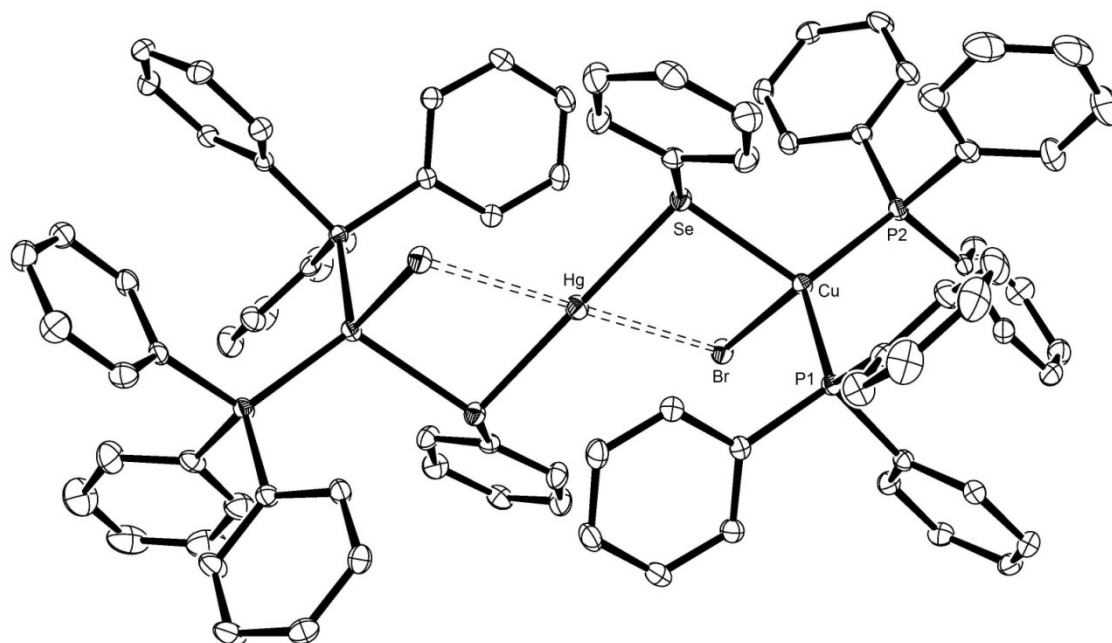


Figura A.14. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{HgCu}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9b**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

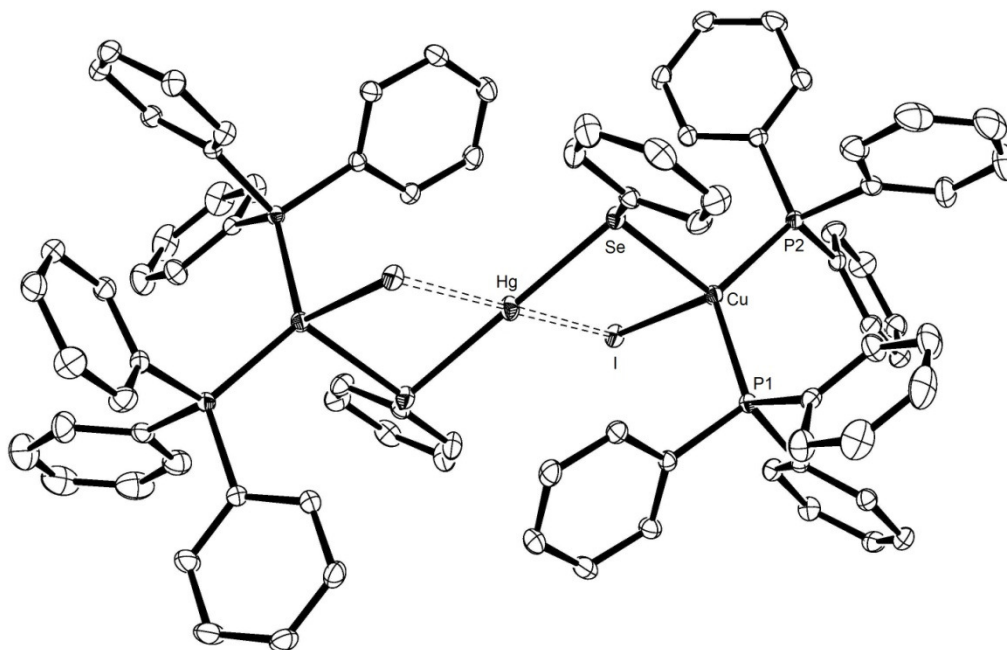


Figura A.15. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{HgCu}_2\text{I}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9c**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

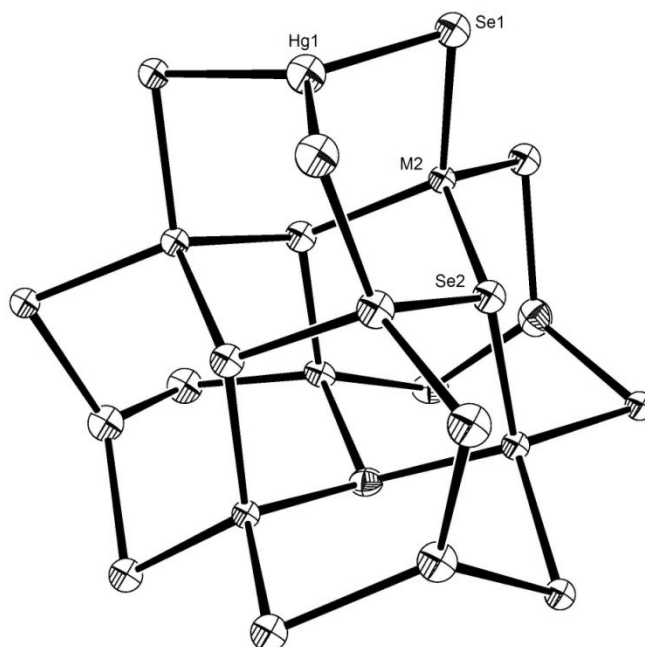


Figura A.16. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ (**10**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de carbono e hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

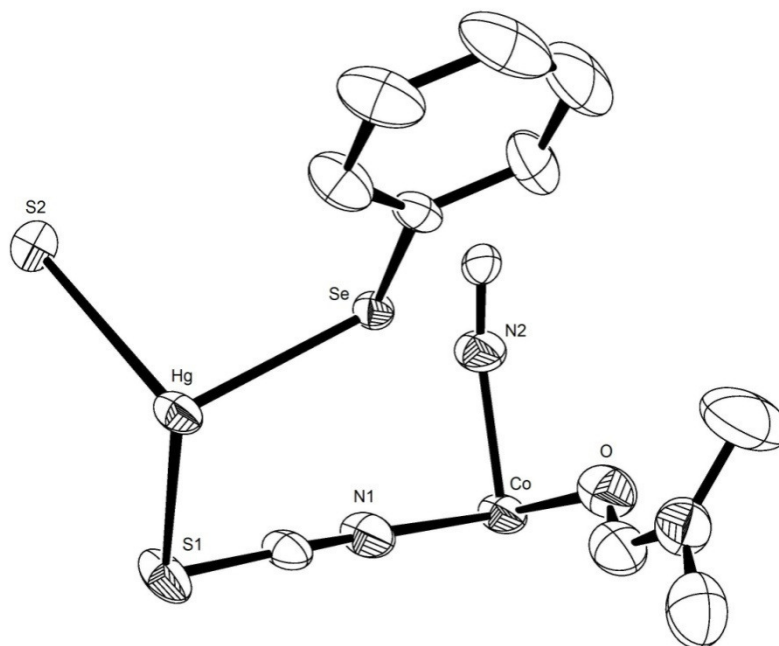


Figura A.17. Projeção ORTEP⁴⁸ da unidade assimétrica do composto $[\text{Co}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ (**11**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

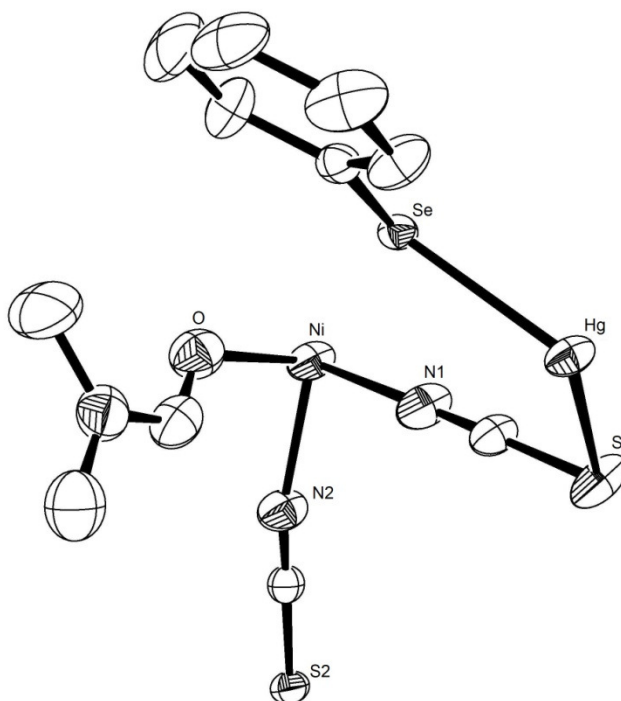


Figura A.18. Projeção ORTEP⁴⁸ da unidade assimétrica do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ (**12**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

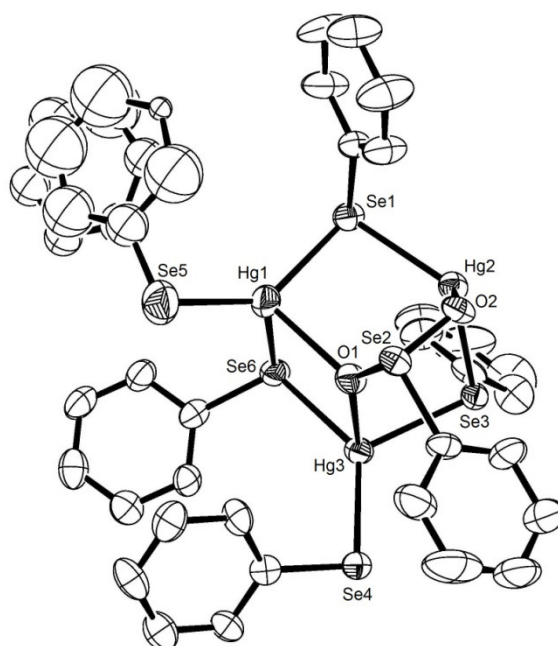


Figura A.19. Projeção ORTEP⁴⁸ da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_3(\text{SePh})_5(\text{O}_2\text{SePh})]_n$ (13). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 30% de probabilidade ocupacional.

Anexo B

Espectros de Infravermelho

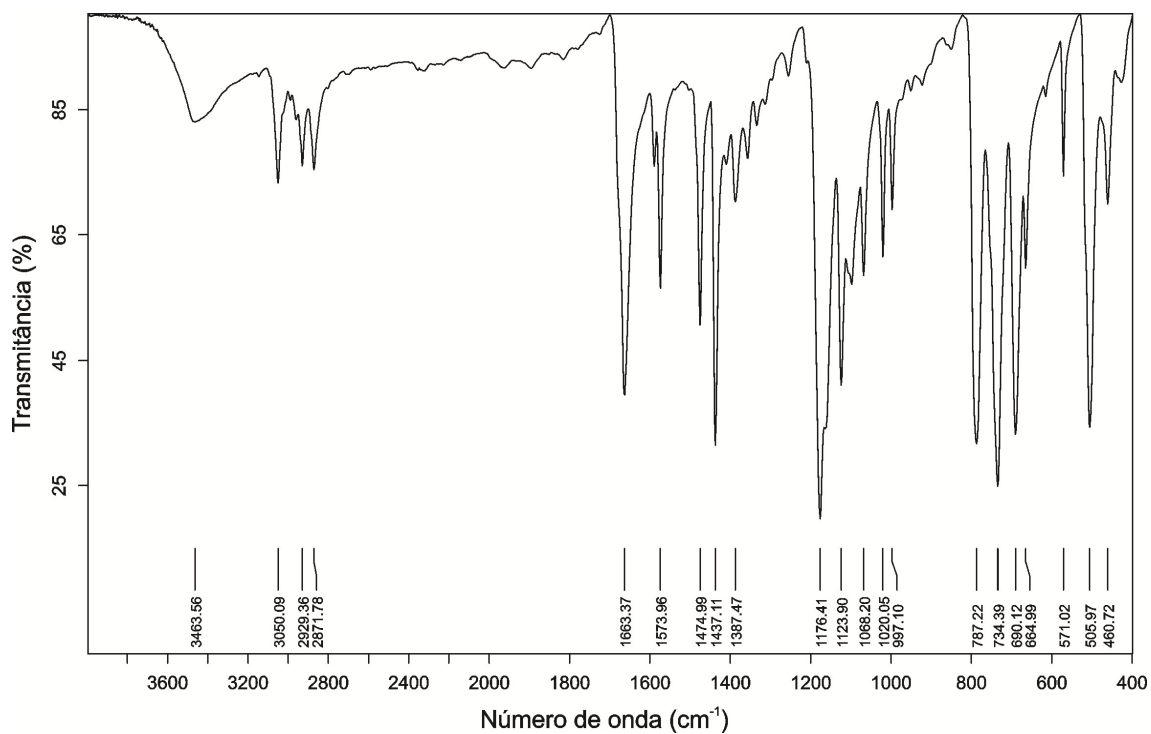


Figura B.1. Espectro de infravermelho do composto [Mg(DPPMO₂)₃][Hg₄Br₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O (**1b**).

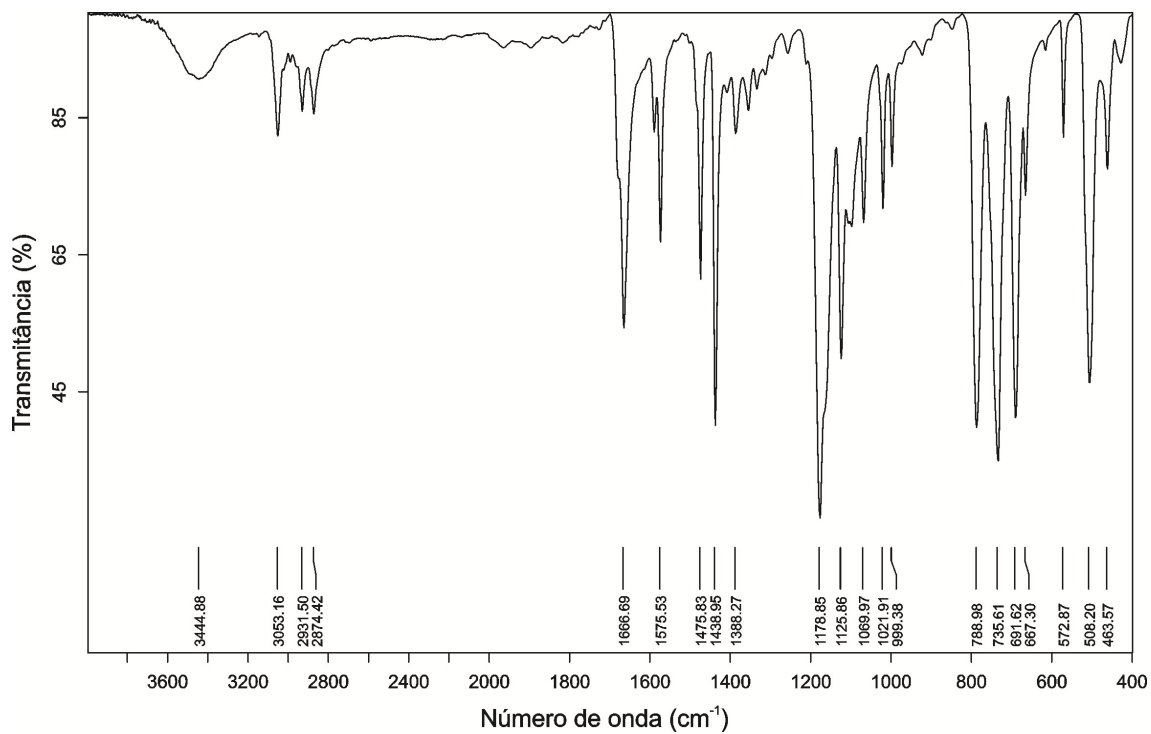


Figura B.2. Espectro de infravermelho do composto [Mg(DPPMO₂)₃][Hg₄I₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O (**1c**).

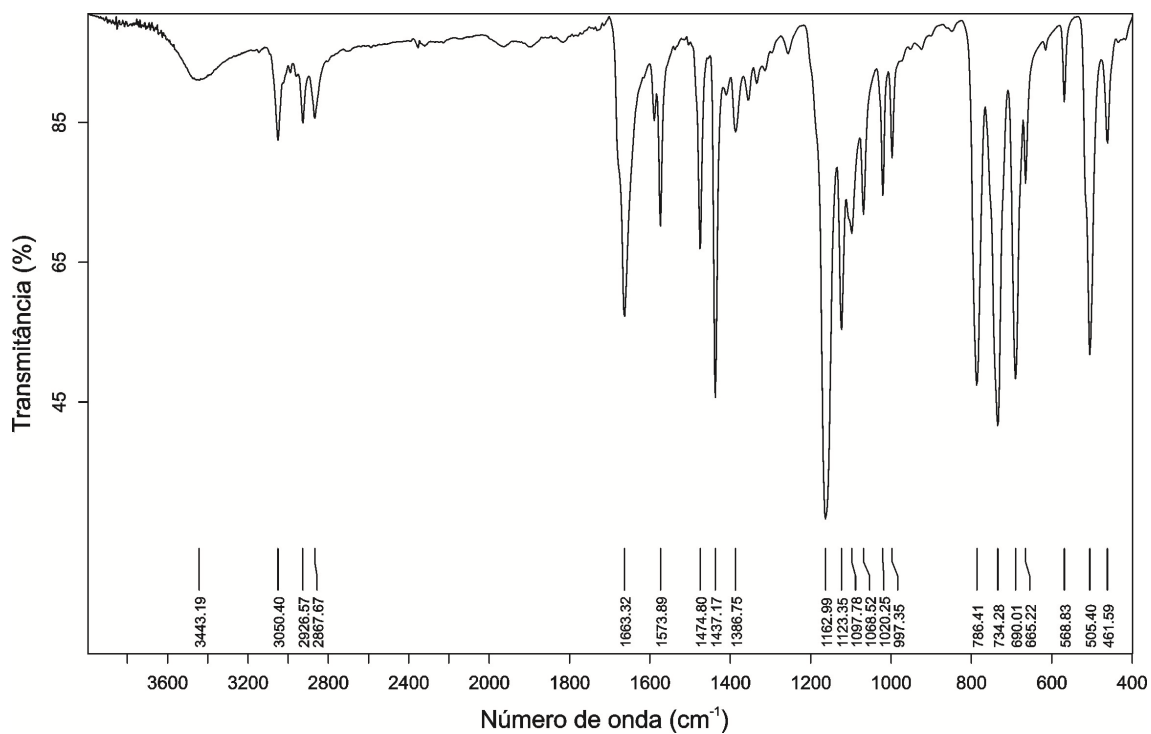


Figura B.3. Espectro de infravermelho do composto [Fe(DPPMO₂)₃][Hg₄Br₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O (2).

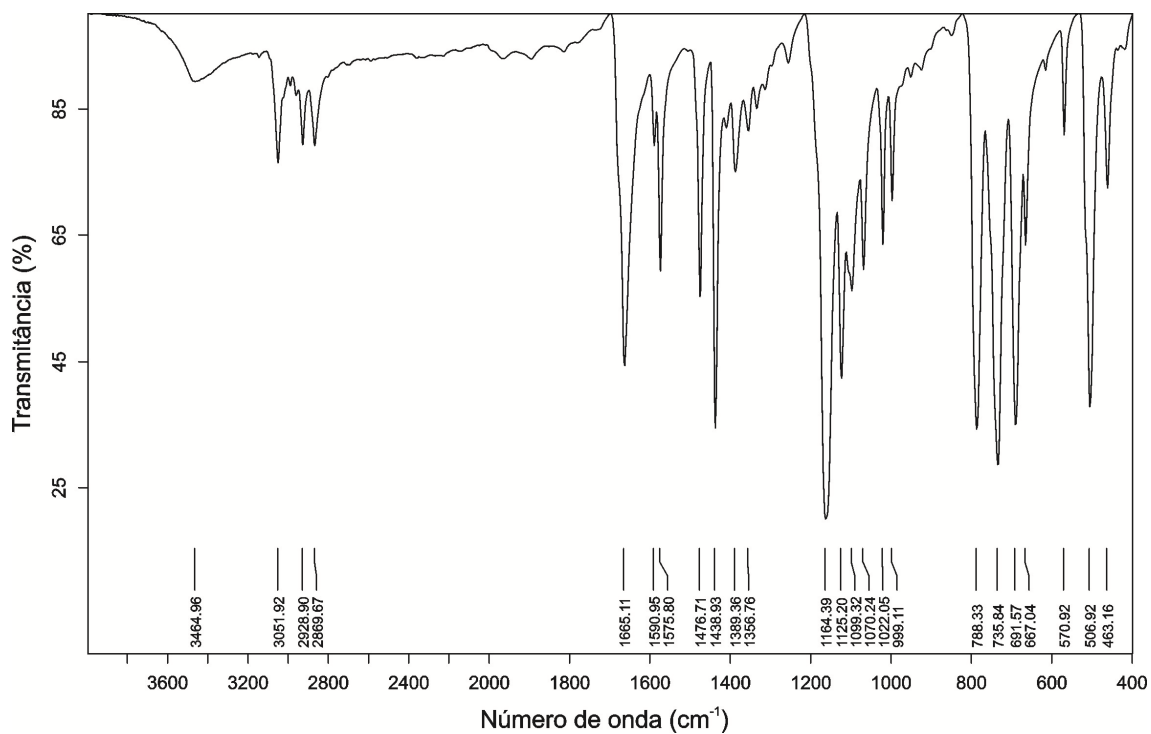


Figura B.4. Espectro de infravermelho do composto [Co(DPPMO₂)₃][Hg₄Br₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O (3).

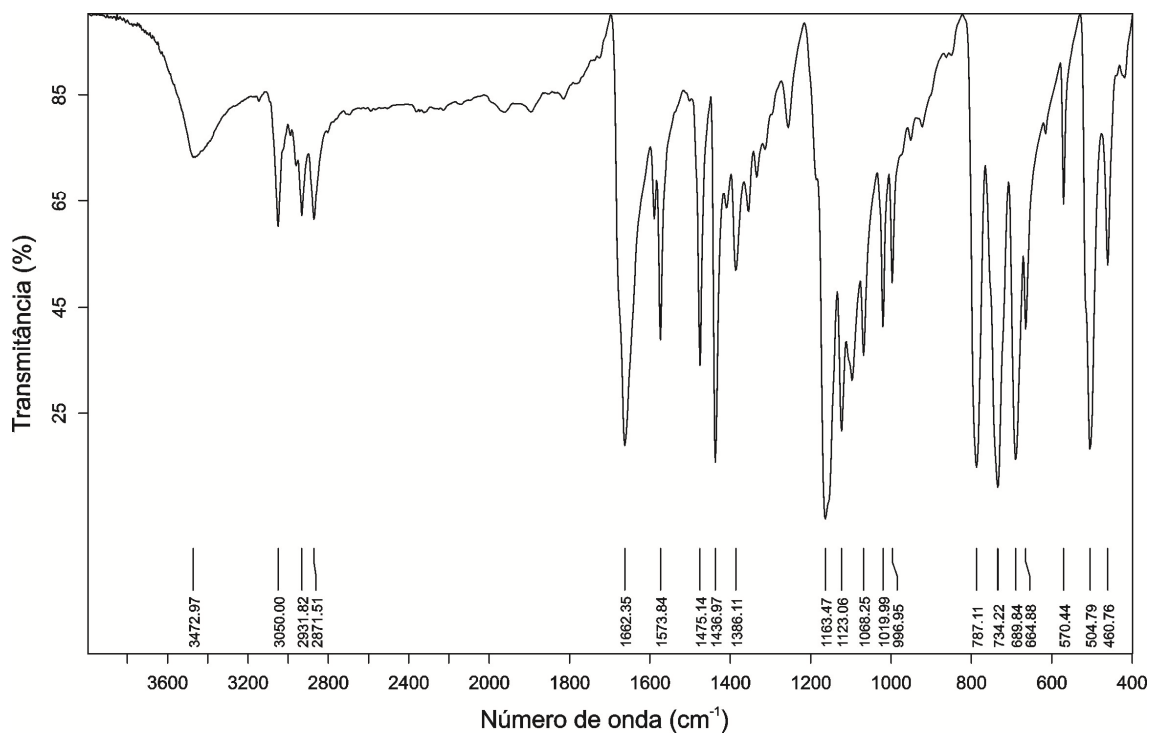


Figura B.5. Espectro de infravermelho do composto [Ni(DPPMO₂)₃][Hg₄Br₄(SePh)₆]·4DMF·H₂O (**4**).

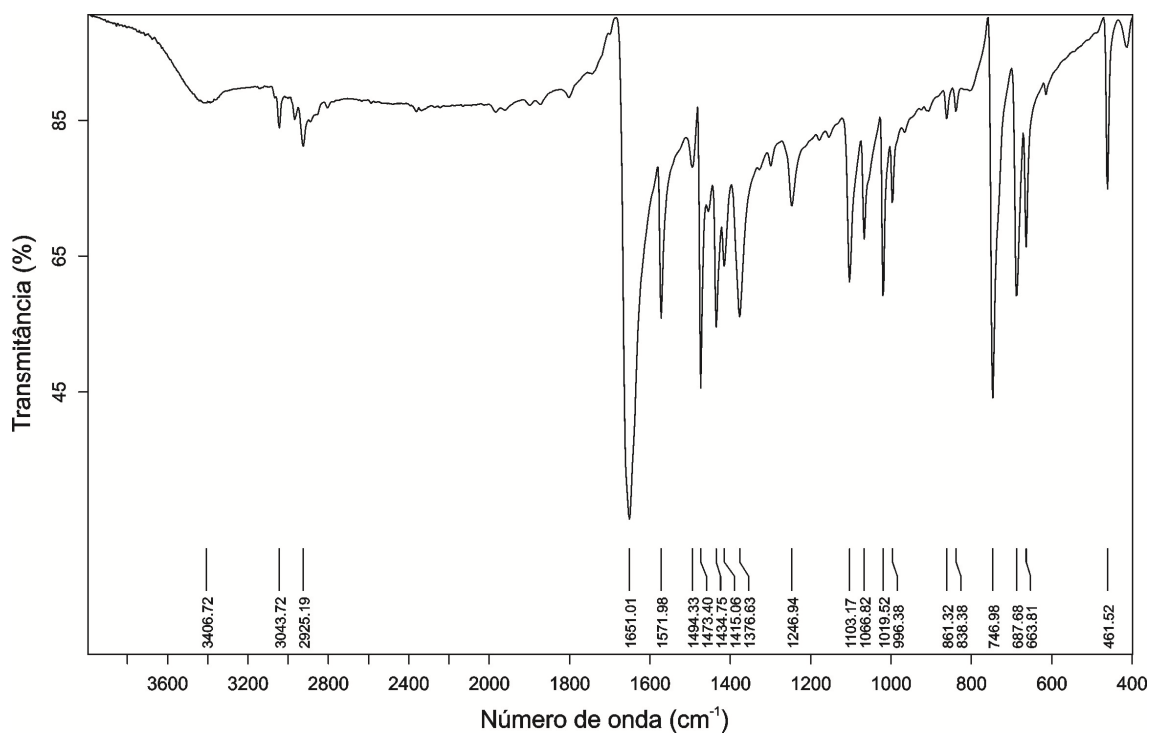


Figura B.6. Espectro de infravermelho do composto [Mg(DMF)₆][Hg₈SeBr₄(SePh)₁₂] (**5b**).

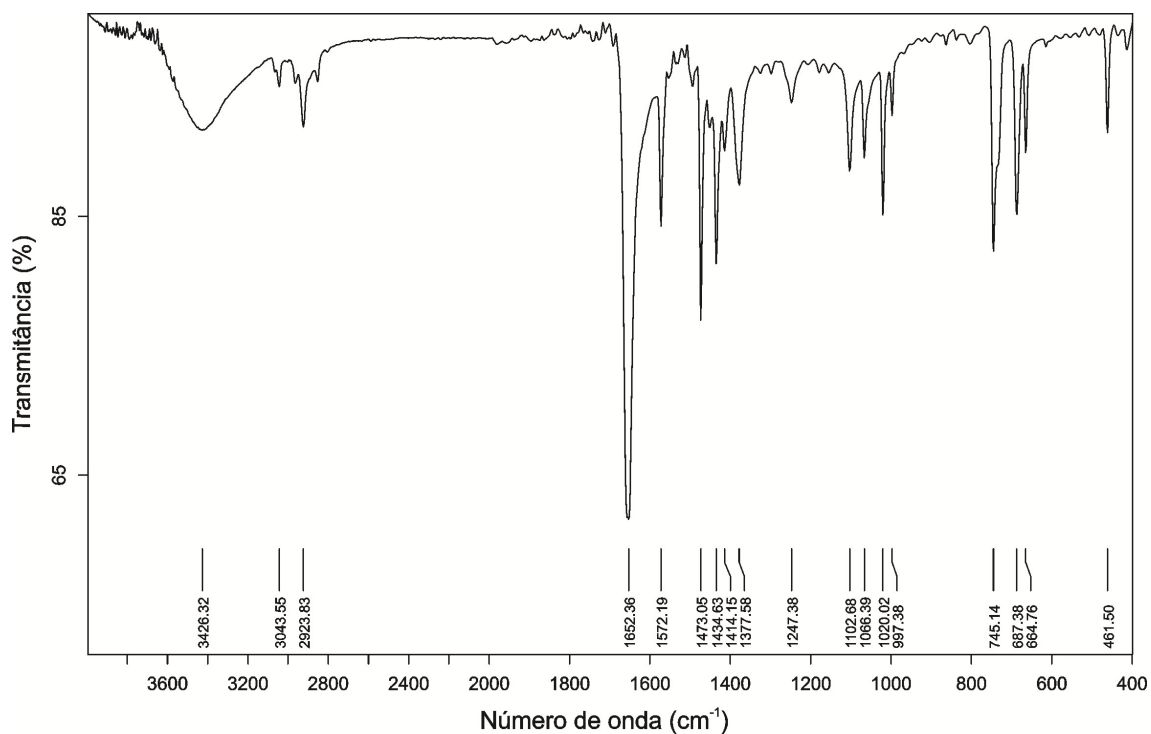


Figura B.7. Espectro de infravermelho do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{Se}_4(\text{SePh})_{12}]$ (5c).

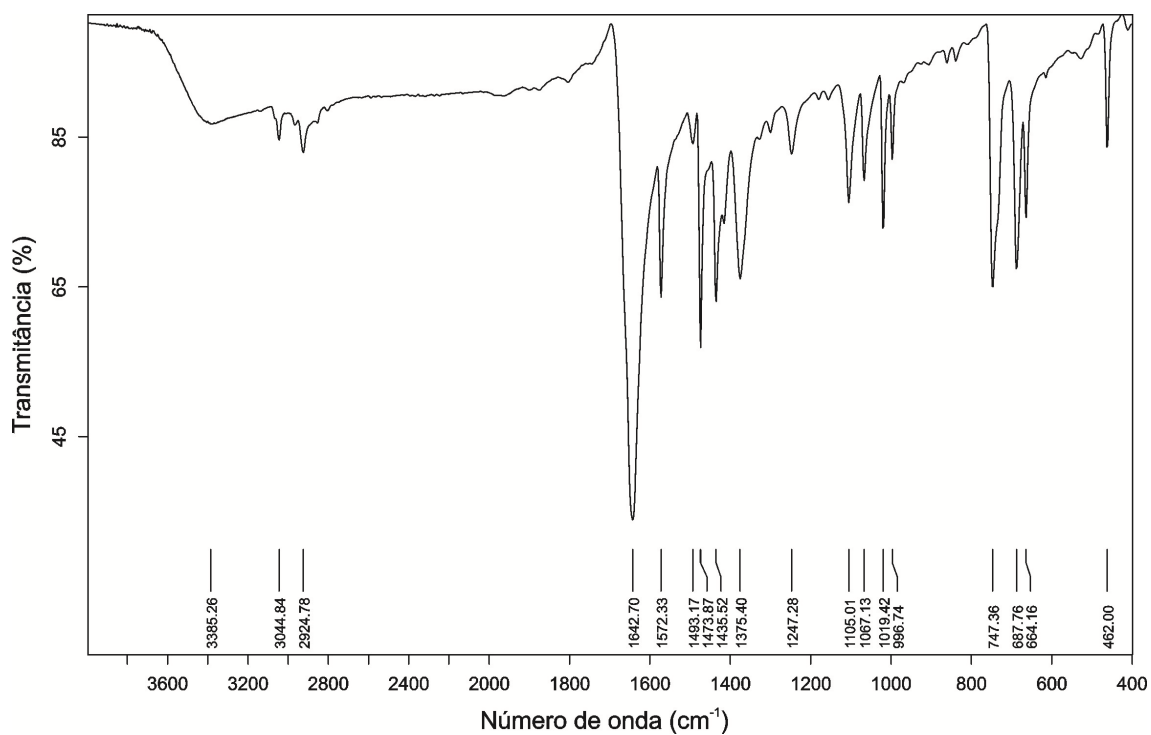


Figura B.8. Espectro de infravermelho do composto $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (6).

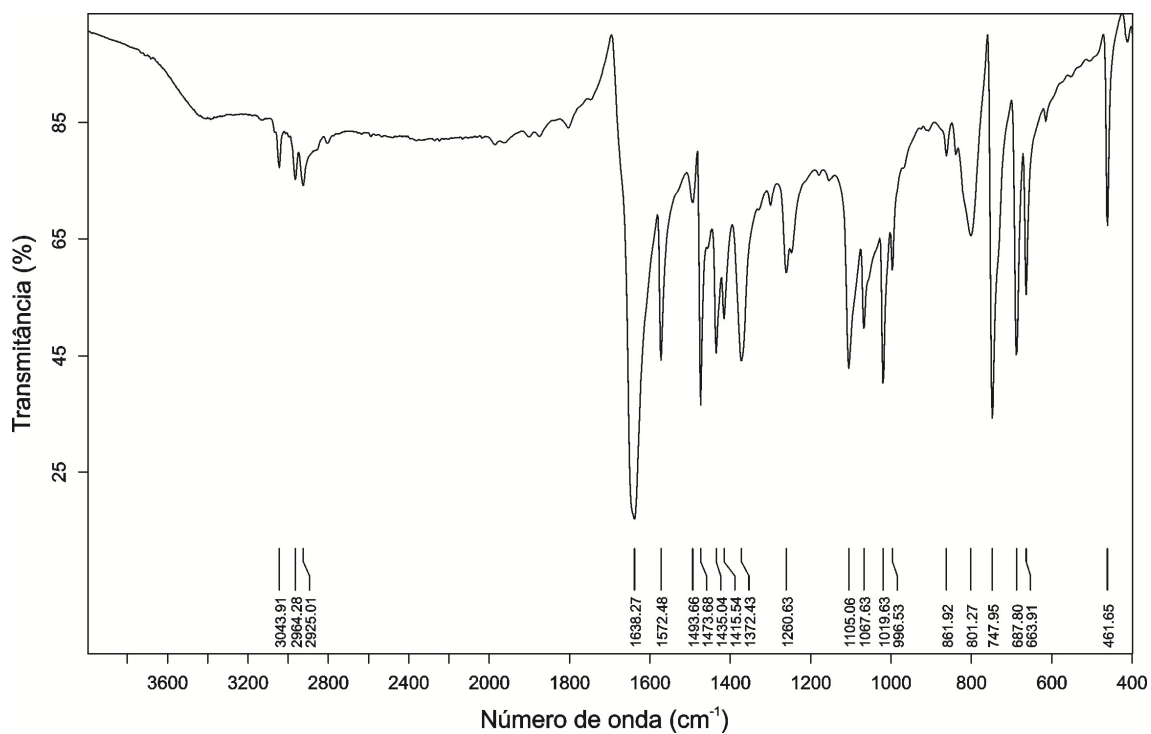


Figura B.9. Espectro de infravermelho do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (8).

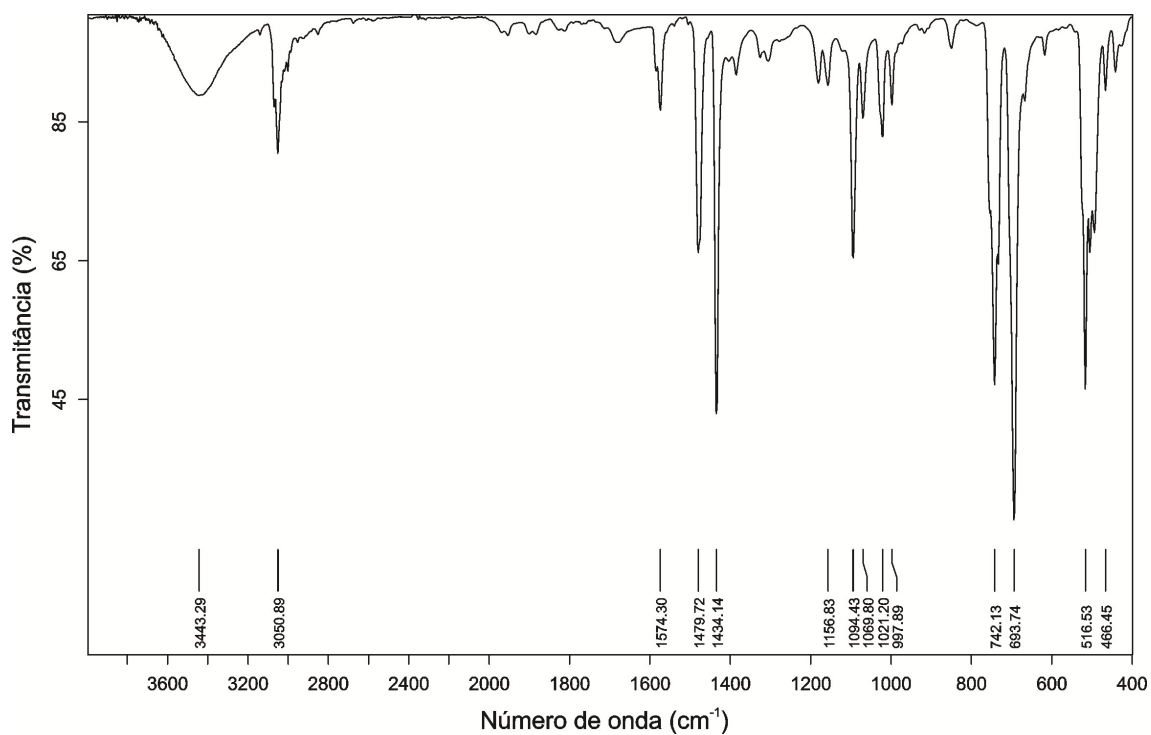


Figura B.10. Espectro de infravermelho do composto $[\text{HgCu}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (9b).

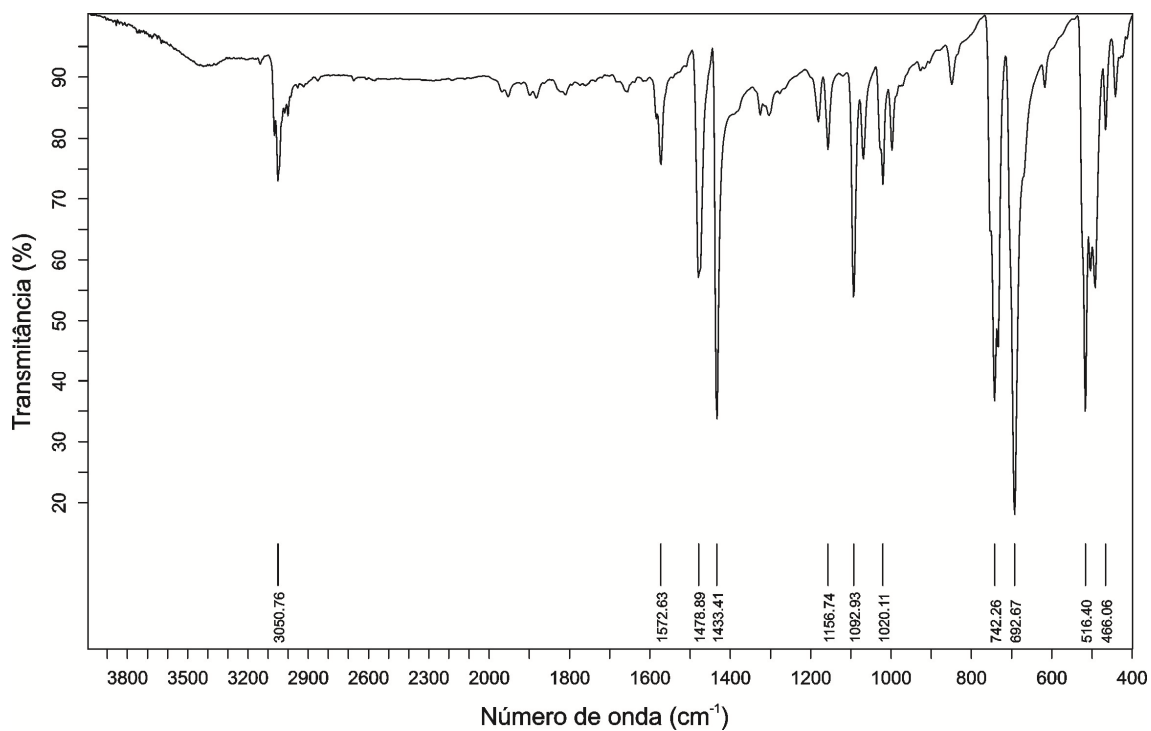


Figura B.11. Espectro de infravermelho do composto [HgCu₂I₂(SePh)₂(PPh₃)₄] (9c).

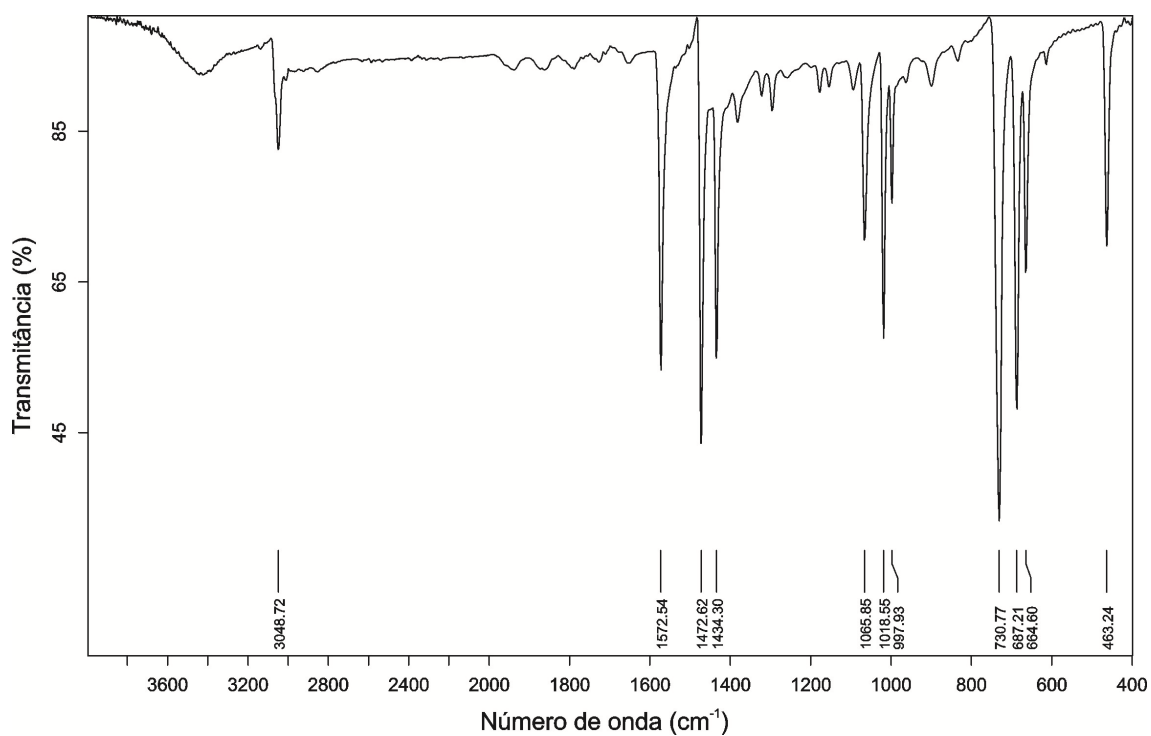


Figura B.12. Espectro de infravermelho do composto [Hg₆Cu₄(SePh)₁₆] (10).

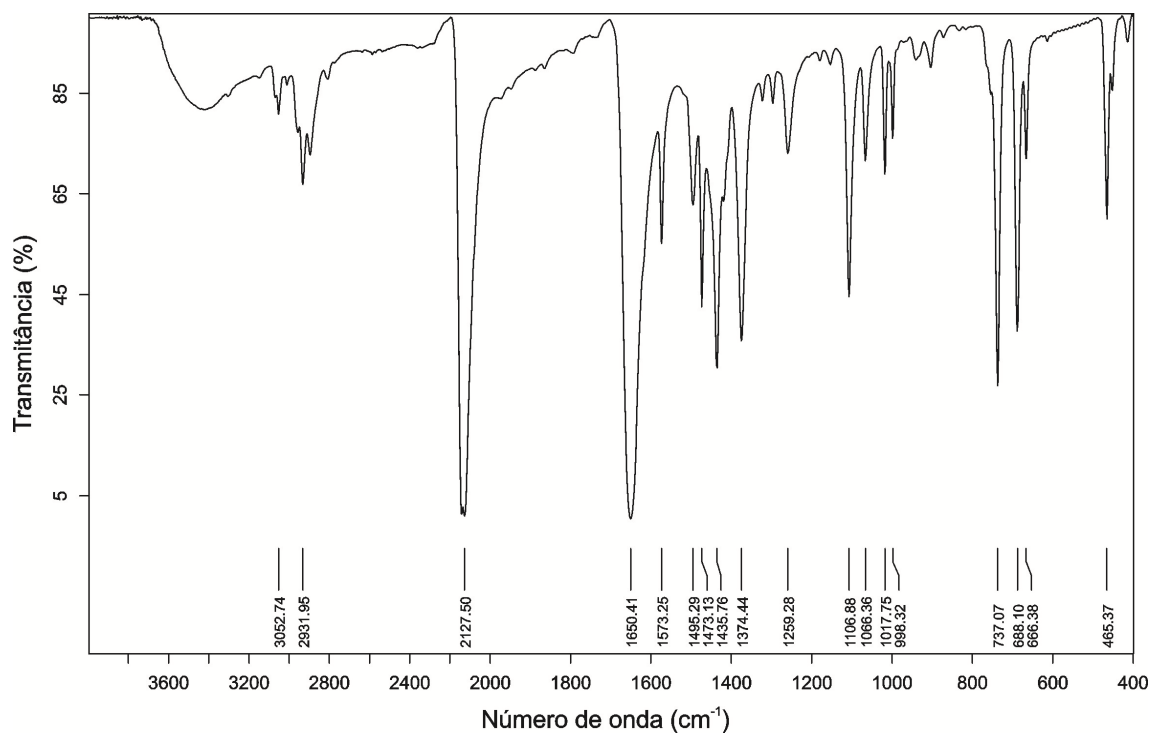


Figura B.13. Espectro de infravermelho do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_2(\text{NCS})_4(\text{HgSePh})_2]_n$ (12).

Anexo C
Difratogramas de Raios X em Pó

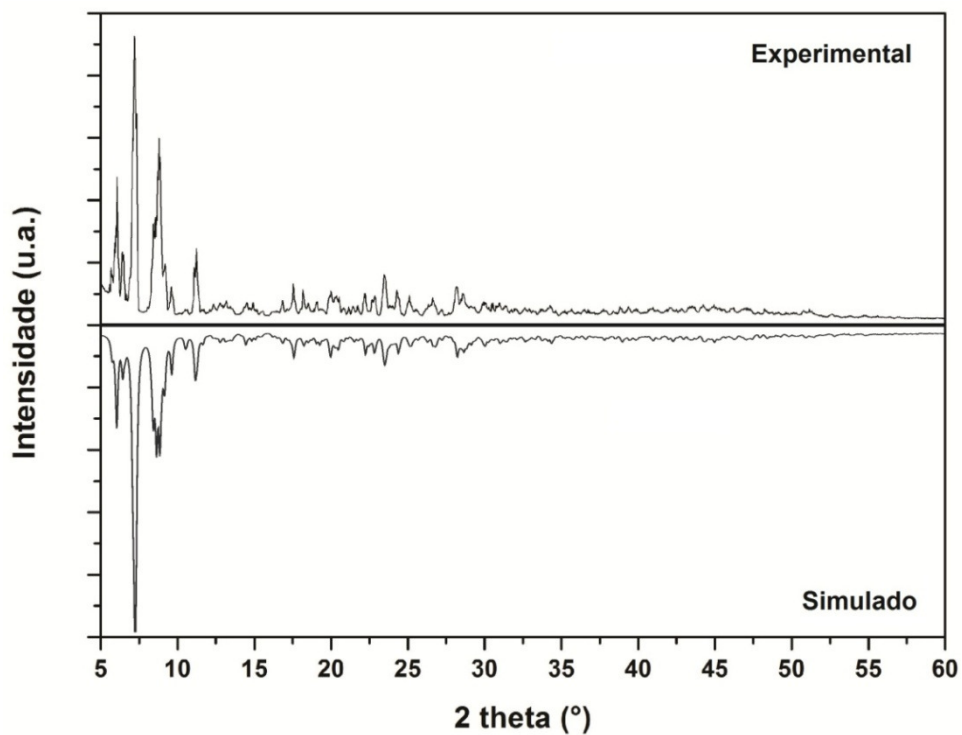


Figura C.1. Difractograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1b**).

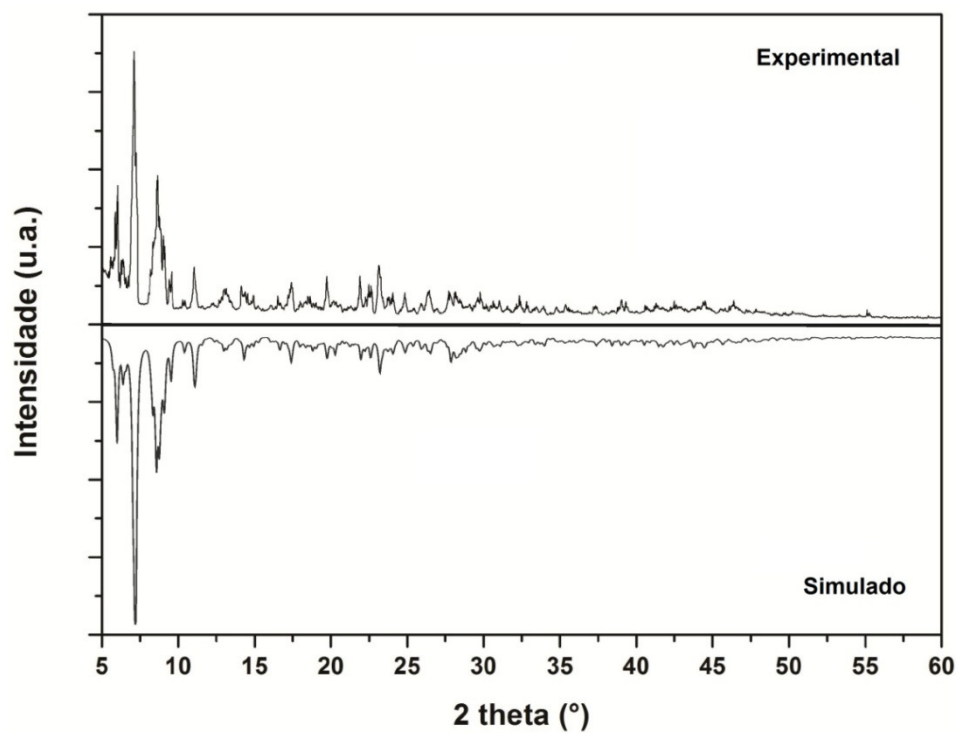


Figura C.2. Difractograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1c**).

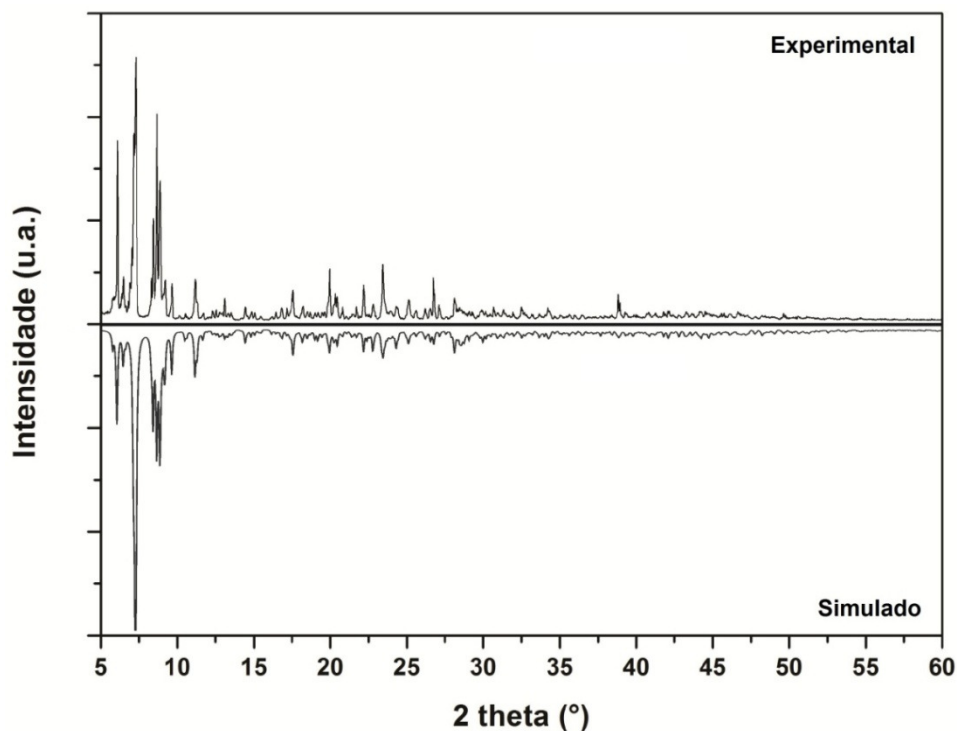


Figura C.3. Difrátograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{Fe}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**).

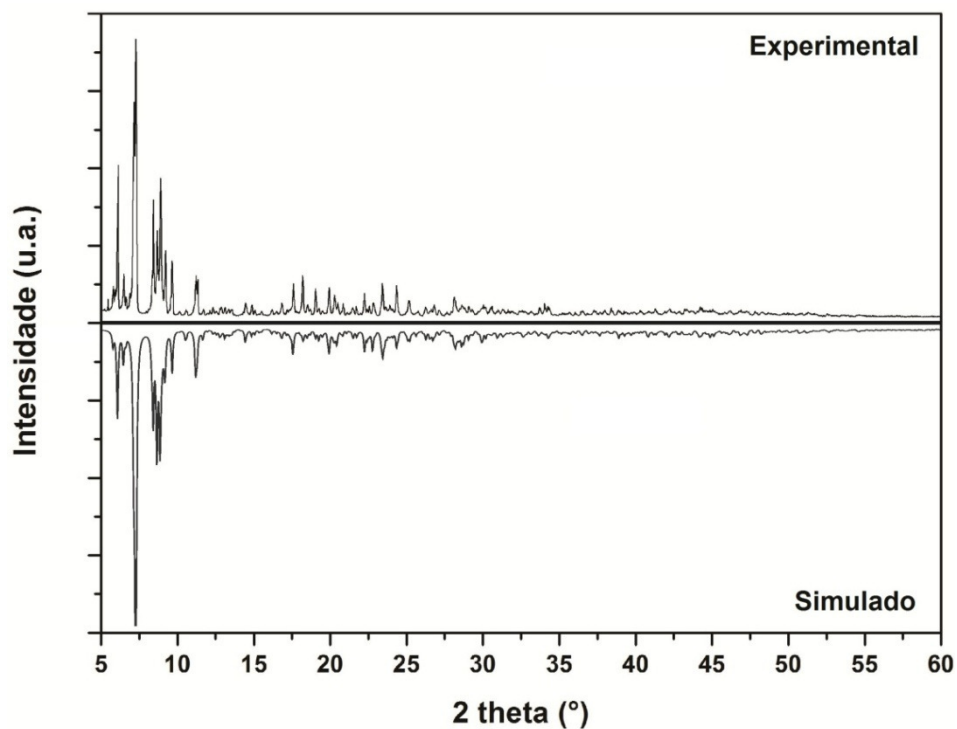


Figura C.4. Difrátograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{Co}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**).

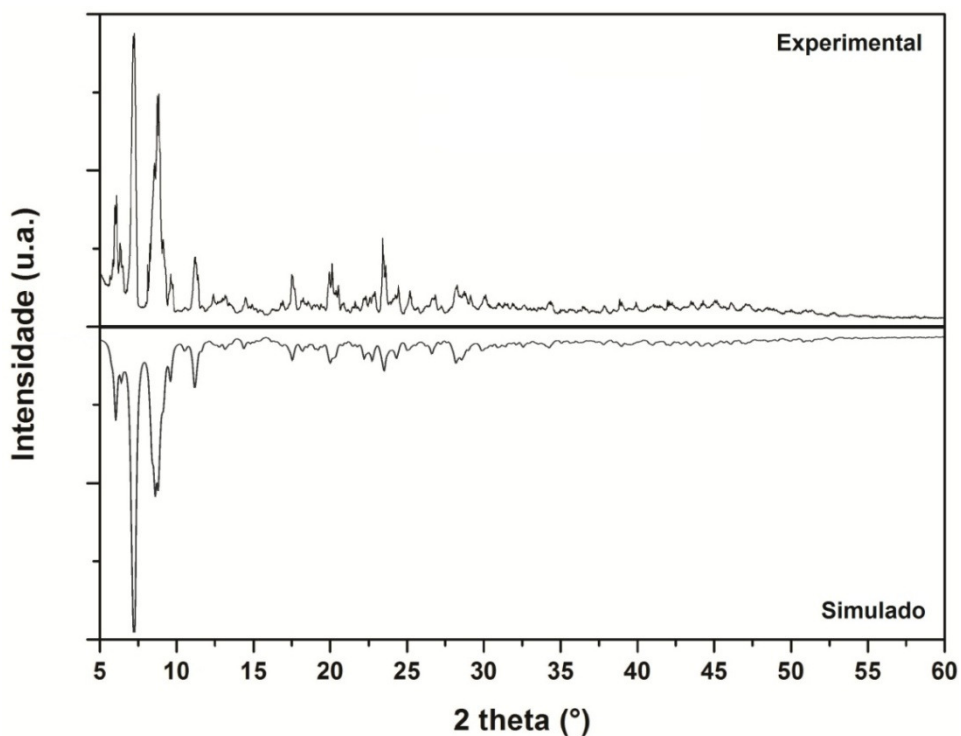


Figura C.5. Difractograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{Ni}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6]\cdot 4\text{DMF}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (**4**).

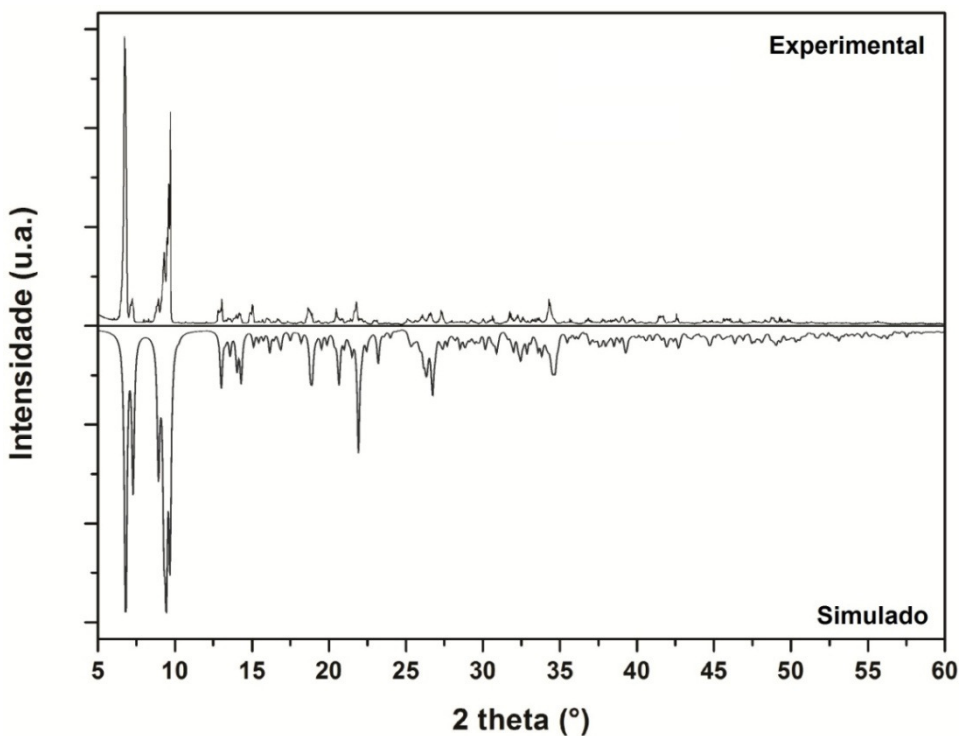


Figura C.6. Difractograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{HgCu}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9b**).

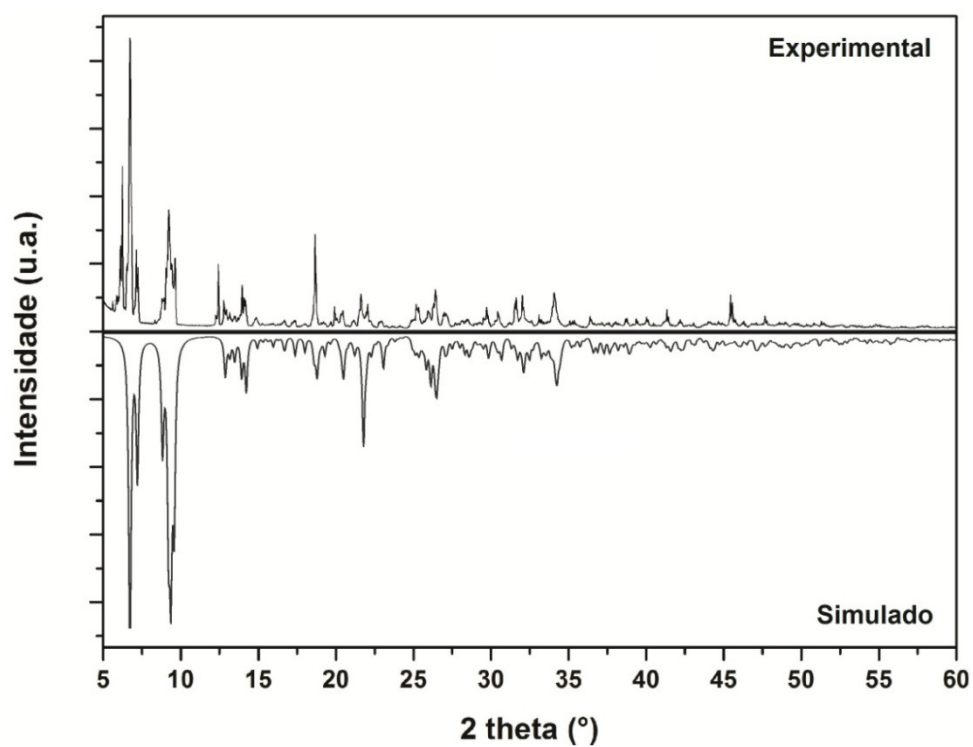


Figura C.7. Difractograma de raios X em pó experimental e simulado para o composto $[\text{HgCu}_2]_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4$ (**9c**).

Anexo D

Espectros de UV-Vis

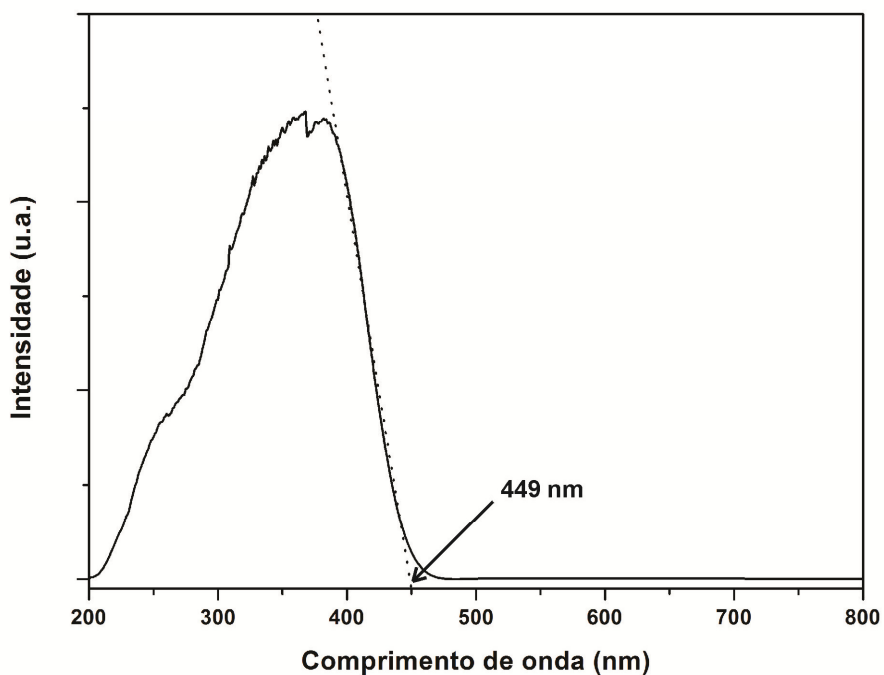


Figura D.1. Espectro de absorção do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Cl}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1a) na região do UV-Vis.

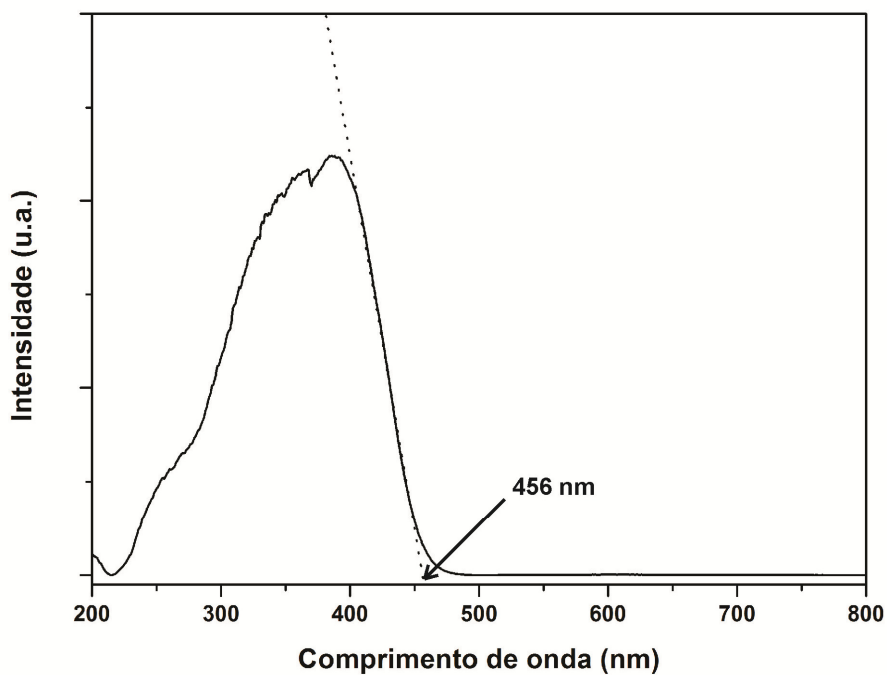


Figura D.2. Espectro de absorção do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1b) na região do UV-Vis.

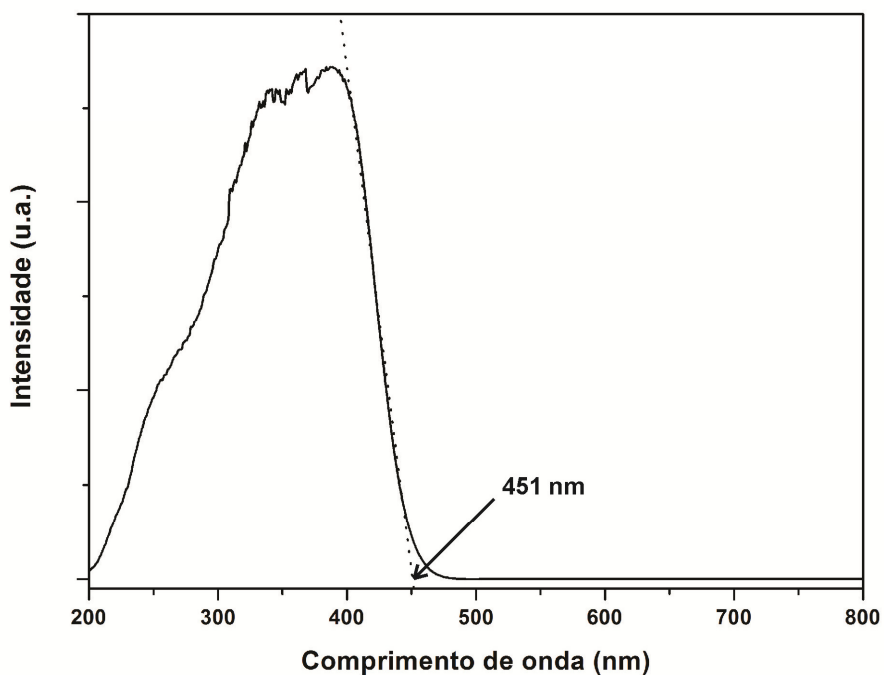


Figura D.3. Espectro de absorção do composto $[\text{Mg}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{I}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1c**) na região do UV-Vis.

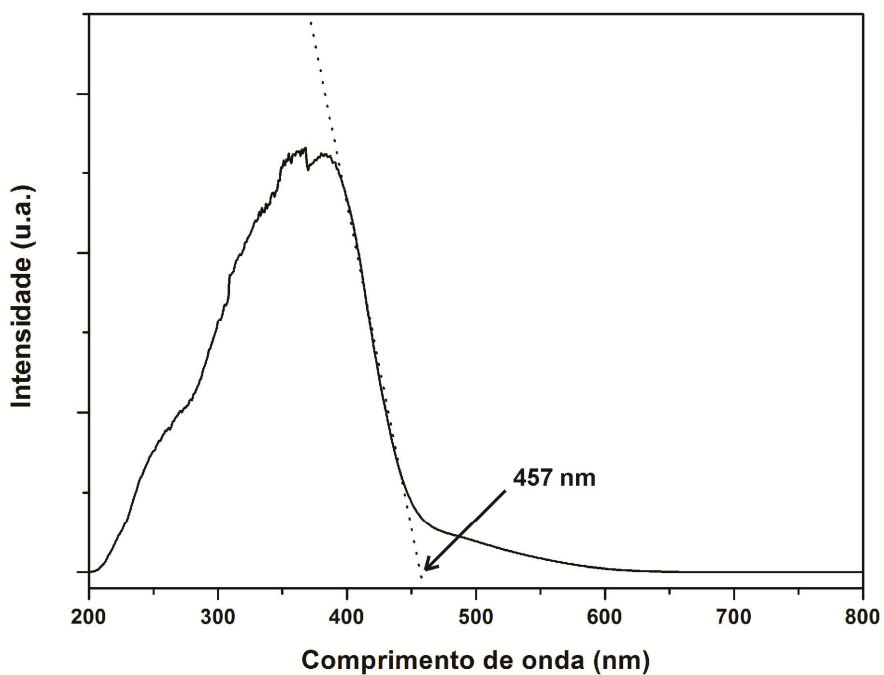


Figura D.4. Espectro de absorção do composto $[\text{Fe}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) na região do UV-Vis.

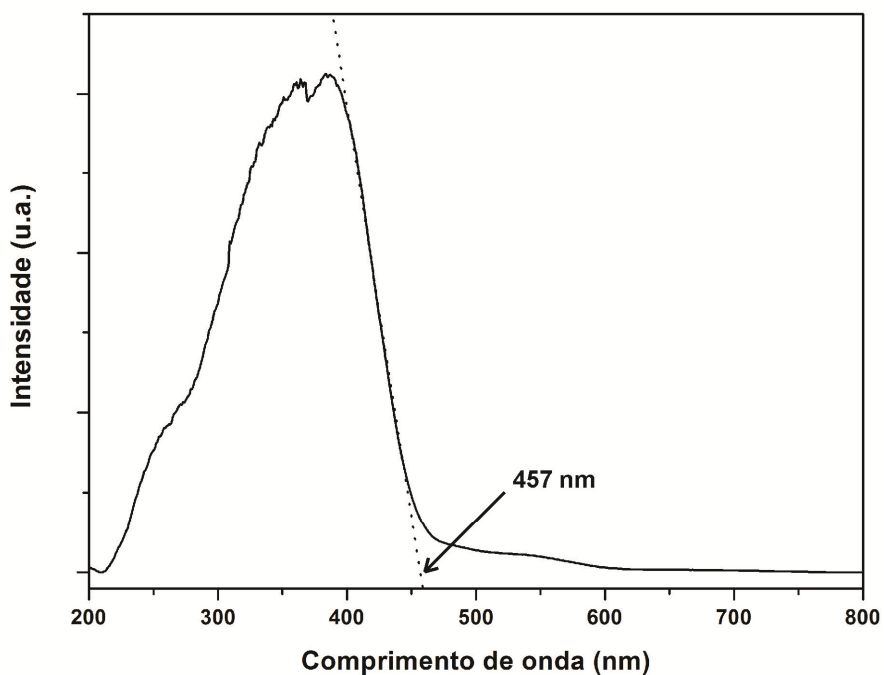


Figura D.5. Espectro de absorção do composto $[\text{Co}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3) na região do UV-Vis.

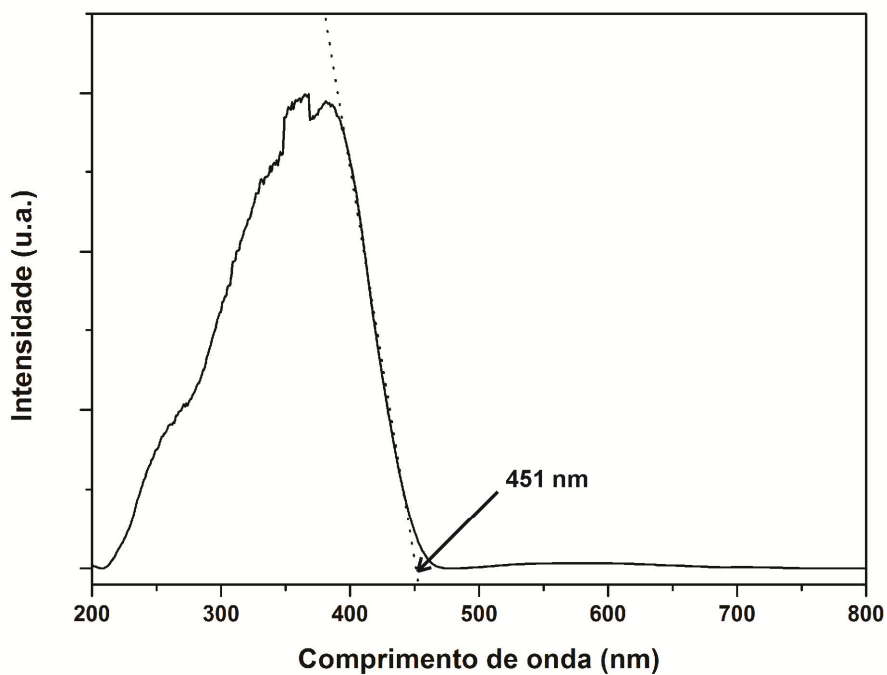


Figura D.6. Espectro de absorção do composto $[\text{Ni}(\text{DPPMO}_2)_3][\text{Hg}_4\text{Br}_4(\text{SePh})_6] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4) na região do UV-Vis.

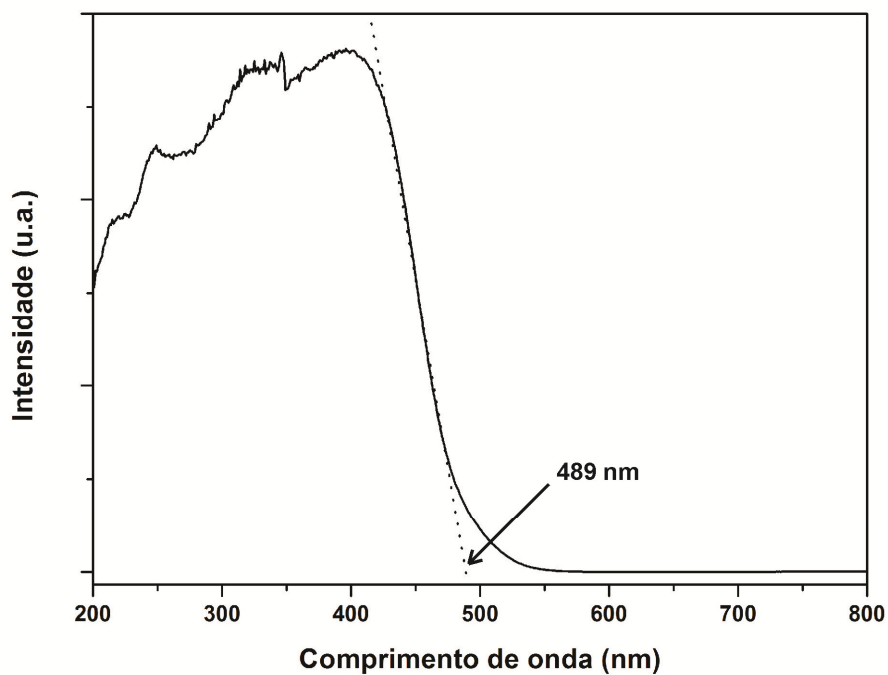


Figura D.7. Espectro de absorção do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5a**) na região do UV-Vis.

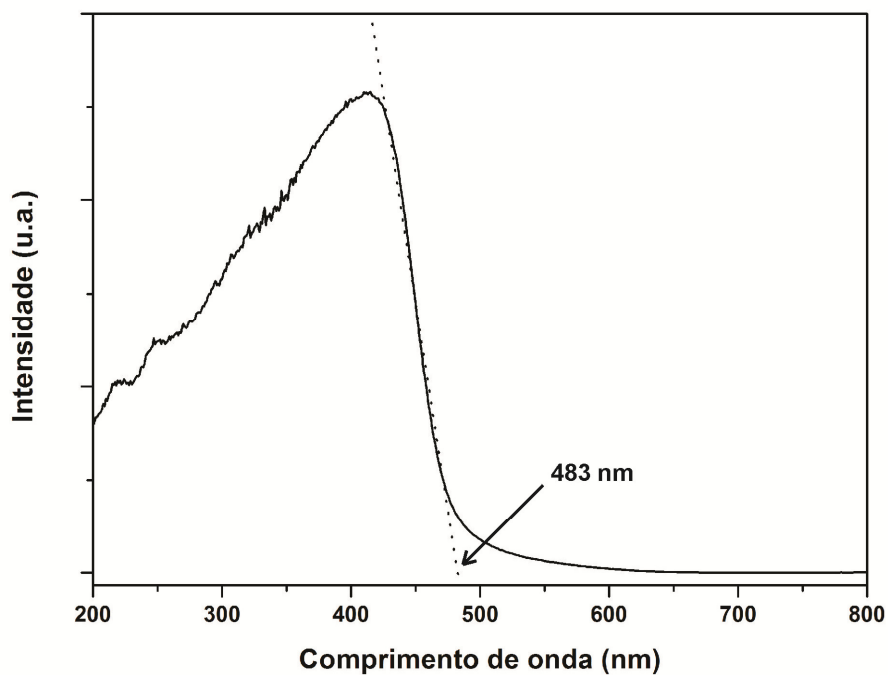


Figura D.8. Espectro de absorção do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeBr}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5b**) na região do UV-Vis.

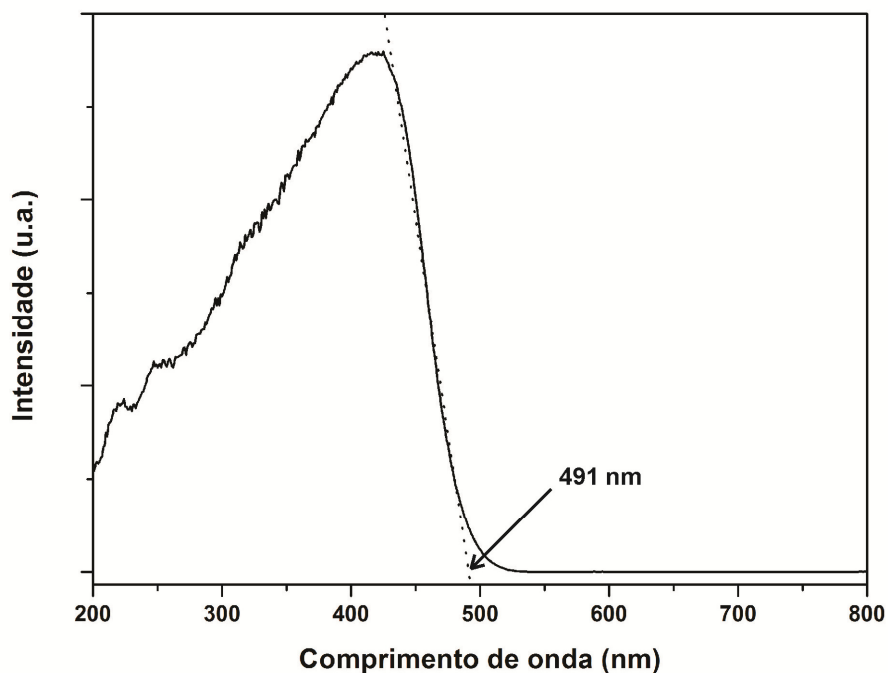


Figura D.9. Espectro de absorção do composto $[\text{Mg}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeI}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**5c**) na região do UV-Vis.

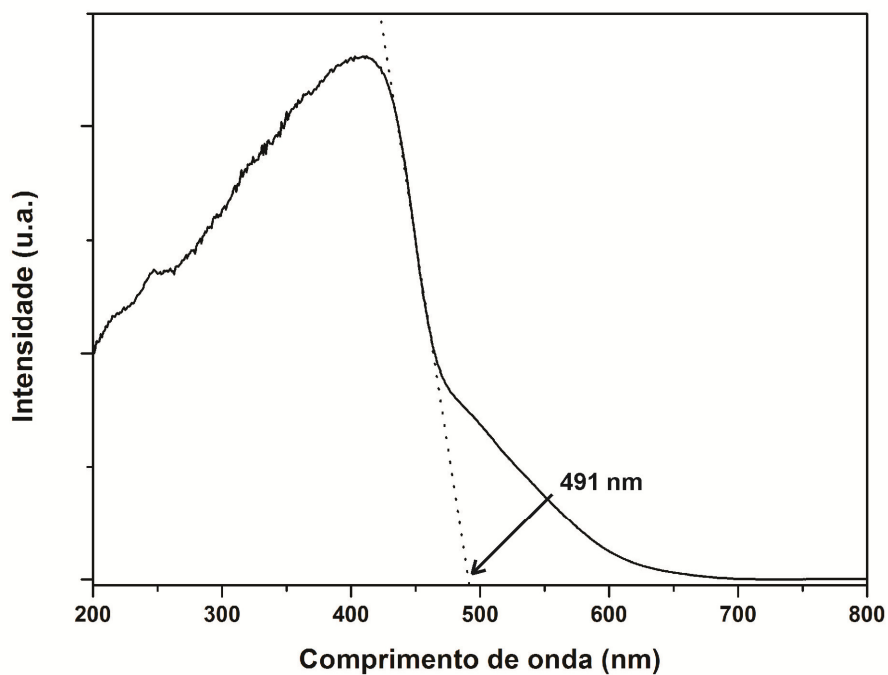


Figura D.10. Espectro de absorção do composto $[\text{Fe}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**6**) na região do UV-Vis.

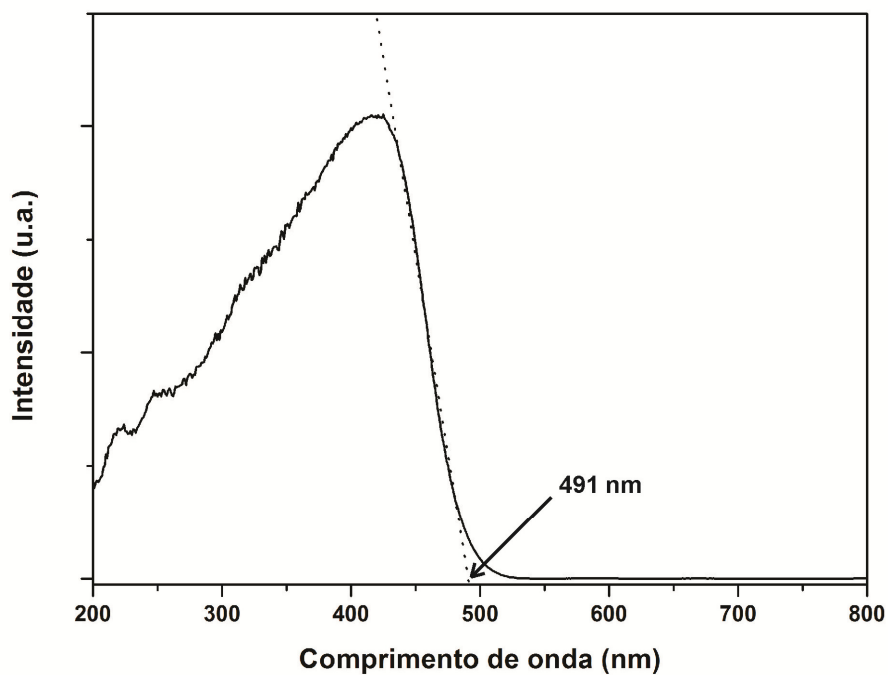


Figura D.11. Espectro de absorção do composto $[\text{Ni}(\text{DMF})_6][\text{Hg}_8\text{SeCl}_4(\text{SePh})_{12}]$ (**8**) na região do UV-Vis.

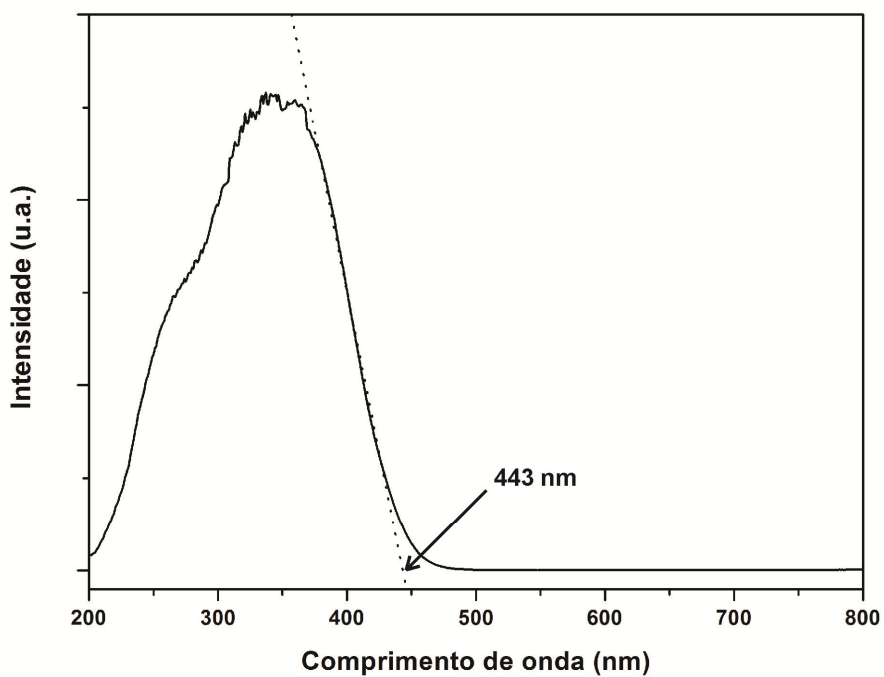


Figura D.12. Espectro de absorção do composto $[\text{HgCu}_2\text{Cl}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4] \cdot 2\text{DMF}$ (**9a**) na região do UV-Vis.

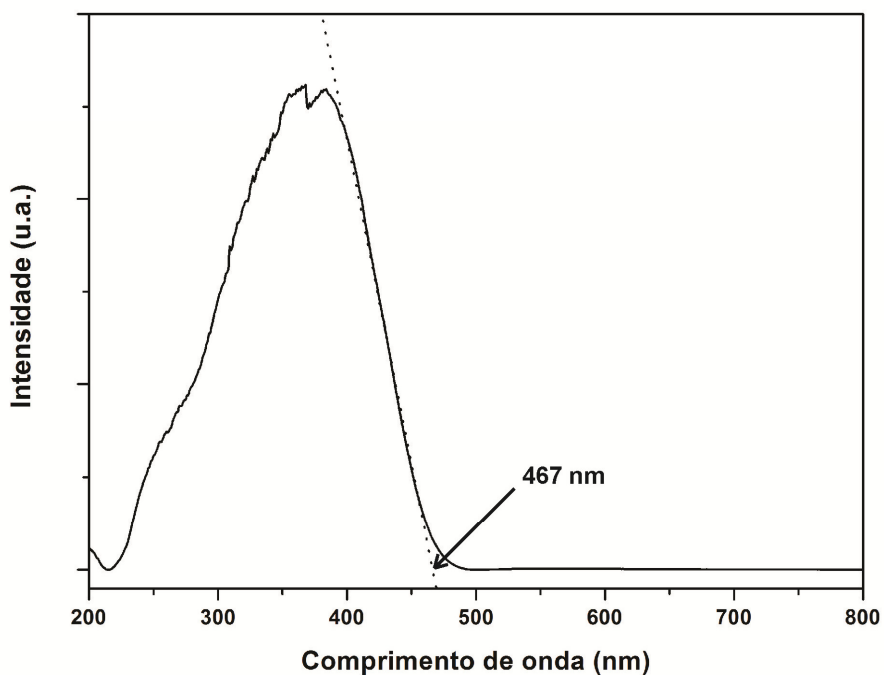


Figura D.13. Espectro de absorção do composto $[\text{HgCu}_2\text{Br}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9b**) na região do UV-Vis.

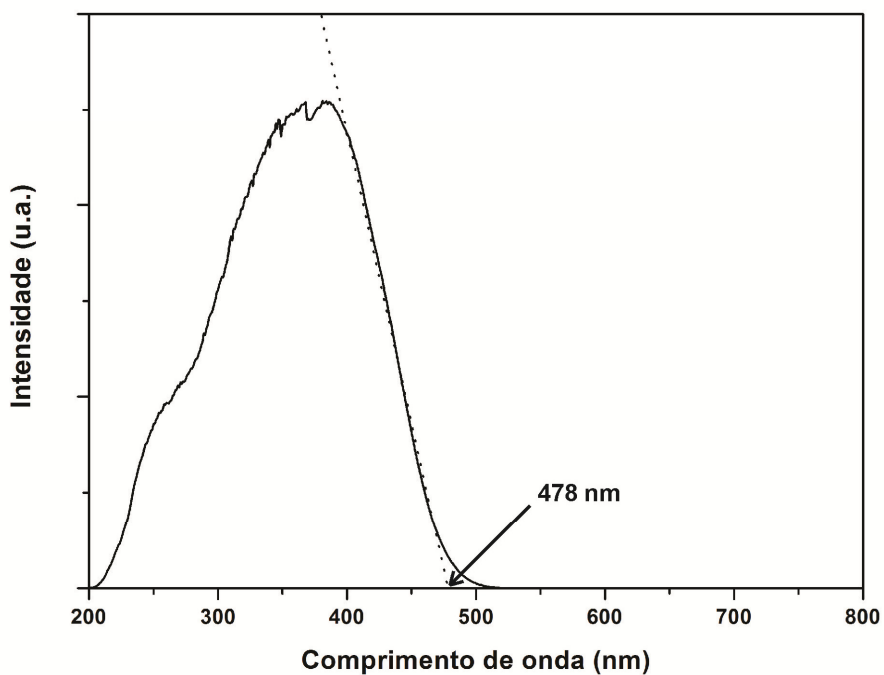


Figura D.14. Espectro de absorção do composto $[\text{HgCu}_2\text{I}_2(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_4]$ (**9c**) na região do UV-Vis.

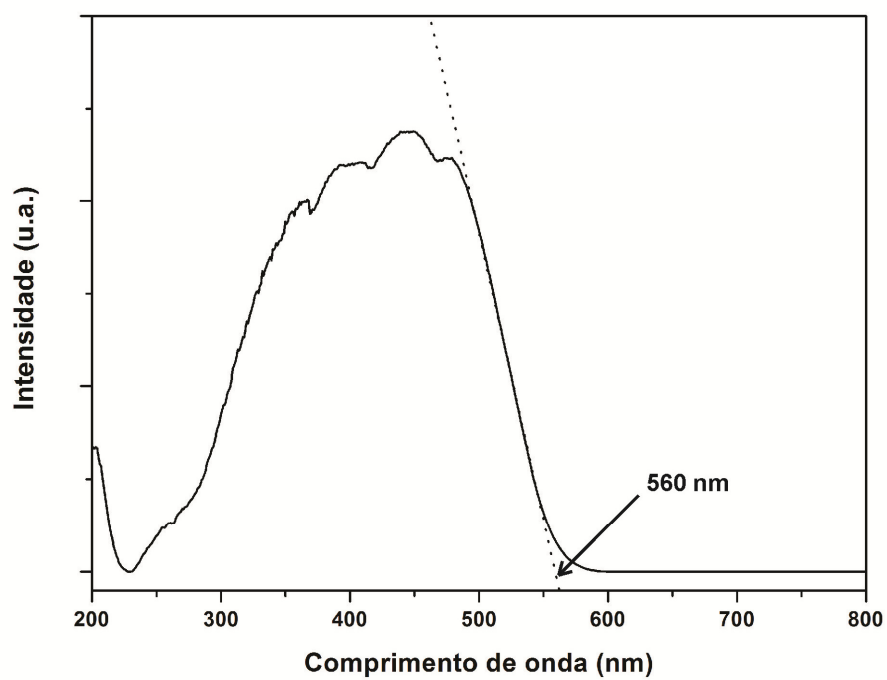


Figura D.15. Espectro de absorção do composto $[\text{Hg}_6\text{Cu}_4(\text{SePh})_{16}]$ (**10**) na região do UV-Vis.