

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

Felipe Dornelles da Silva

**ESTUDO DA VERSATILIDADE DO BIS(2-PIRIDINIL)DITELANO EM
QUÍMICA DE COORDENAÇÃO**

Santa Maria, RS
2020

Felipe Dornelles da Silva

**ESTUDO DA VERSATILIDADE DO BIS(2-PIRIDINIL)DITELANO EM QUÍMICA DE
COORDENAÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
Coorientador: Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos

Santa Maria, RS
2020

da Silva, Felipe Dornelles
ESTUDO DA VERSATILIDADE DO BIS(2-PIRIDINIL)DITELANO
EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO / Felipe Dornelles da Silva.-
2020.

177 p.; 30 cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang
Coorientador: Sailer Santos dos Santos
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2020

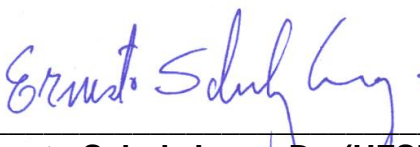
1. Compostos de coordenação 2. Clusters 3.
Fotocatálise 4. Produção de hidrogênio I. Schulz Lang,
Ernesto II. Santos dos Santos, Sailer III. Título.

Felipe Dornelles da Silva

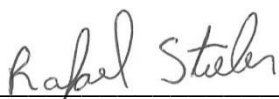
ESTUDO DA VERSATILIDADE DO BIS(2-PIRIDINIL)DITELANO EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

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

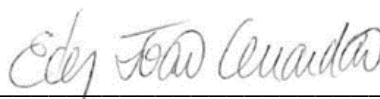
Aprovado em 13 de novembro de 2020




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



Rafael Stieler, Dr.
(UFRGS)



Éder João Lenardão, Dr.
(UFPel)



Melina de Azevedo Mello, Dra.
(CTISM)



Bárbara Tirloni, Dra.
(UFSM)

Santa Maria, RS
2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em especial, aos meus pais pelo apoio e incentivo durante estes longos anos dedicados à minha formação.

Ao meu orientador, Ernesto Schulz Lang, pela orientação desde a minha iniciação científica até agora no doutorado. Obrigado, não só pelos ensinamentos, mas também pela amizade criada durante todos estes anos.

Ao meu coorientador, Sailer Santos dos Santos, pela amizade e por todas as contribuições que auxiliaram na elaboração deste trabalho.

Ao meu orientador, durante o período de doutorado sanduíche, Ulrich Abram, e a Adelheid Hagenbach por todo o suporte durante a minha estadia em Berlim.

Ao aluno de iniciação científica (e agora mestrando) Artur Luis Hennemann pela amizade e por contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores que compuseram a banca de qualificação e a banca da defesa deste trabalho: Davi Fernando Back, Gleison Antônio Casagrande, Bárbara Tirloni, Rafael Stieler, Éder João Lenardão e Melina de Azevedo Mello. Muito obrigado por todas as considerações e sugestões que, com certeza, contribuíram para o fechamento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) da Universidade Federal de Santa Maria, em especial ao pessoal da “velha guarda”, os quais me acompanharam desde o início da minha vida acadêmica. Obrigado pela amizade, pelas conversas na salinha e por fazerem com que todo este longo período entre graduação e pós-graduação se tornasse mais fácil de ser percorrido.

Ao grupo de pesquisa do professor Ulrich Abram na Freie Universität Berlin, onde tive a oportunidade de trabalhar. Em especial à Anna, Carlos, Guilhem, Abdullah, Max e Li Bo. Obrigado por todo o apoio, pela amizade e por, de alguma forma, fazerem com que eu não me sentisse tão longe de casa.

À Daniela Rigo Guerra pelo apoio incondicional durante todos estes anos. Agradeço dedicando este trabalho a você.

Aos “Meuzamigo” por todas as conversas e discussões, não só no quesito pessoal quanto profissional.

Ao Andrei (Lê-se Ândrei), um dos únicos “sobreviventes” da nossa turma de 2011! Obrigado por todo o auxílio e pela amizade que, com certeza, vai além da química.

Ao Paulo Cesar Piquini, Nahum Ramirez Pineda e Maximilian Roca Jungfer por auxiliarem com os cálculos teóricos.

Aos Funcionários da coordenação do Programa de Pós-Graduação em química, por toda competência e atenção.

Aos órgãos de fomento, CAPES (pela bolsa concedida), CNPq e FAPERGS por todo auxílio fornecido. Também ao programa Probral CAPES/DAAD, pela bolsa concedida e a oportunidade de realizar um doutorado no exterior.

*No great discovery was ever made without
a bold guess.*

(Isaac Newton)

RESUMO

ESTUDO DA VERSATILIDADE DO BIS(2-PIRIDINIL)DITELANO EM QUÍMICA DE COORDENAÇÃO

AUTOR: Felipe Dornelles da Silva
ORIENTADOR: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
COORIENTADOR: Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos

O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de 19 compostos derivados dos ligantes bis(2-piridinil)ditelano (${}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2$, ${}^{\circ}\text{Py}$ = 2-piridinila) e bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano (Tfpy_2Te_2 , Tfpy = 5-trifluorometil-2-piridinila). Devido ao fato desses compostos possuírem sítios de coordenação de dureza distinta (N e Te), a simples mudança na dureza dos centros metálicos utilizados nas reações com o ligante levou à obtenção de diferentes tipos de compostos, tais como: haletos de arítelúrio(II) do tipo *zwitteríon* $\text{H}(\text{Tfpy})\text{TeX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(1)** ou Br **(2)**), compostos de coordenação $[\text{Co}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N},\text{N}')\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(3)** ou Br **(4)**), $[\text{Cu}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N}1,\text{Te}2,\text{N}2')\text{X}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(5)** ou Br **(6)**), $[\text{Cu}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{TeClO-}\kappa\text{O},\text{N},\text{N}')\text{ClO}]_2$ **(7)**, $[\text{Cu}_2({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te-}\kappa\text{N},\text{N}')(\text{MeCN})\text{Br}_2]$ **(8)**, $[\text{Re}(\text{RTeCl})(\text{PPh}_3)_2(\text{O})_2\text{Cl}]$ **(9)** e **(10)**, $[\text{Tc}_2(\text{NO})_2({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{Te},\text{N})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4]$ **(11)**, *clusters* monometálicos $[\text{Cu}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py-}\kappa\text{Te},\text{N})]_4$ **(12)**, $[\text{Hg}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_6\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(13)** ou Br **(14)**), $[\text{Hg}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_6]_2 \cdot \text{DMF}$ **(15)**, $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_{12}\text{SCl}_2] \cdot 5,25\text{DMF}$ **(16)**, *clusters zwitteriônicos* $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_{11,07}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{PyH})_{0,93}\text{SB}_{\text{r}2,93}] \cdot 7,62\text{DMF}$ **(17)** e $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_{11,17}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{PyH})_{0,83}\text{Sl}_{2,83}] \cdot 7,25\text{DMF}$ **(18)** e *clusters* heteronucleares $[\text{HgAg}_4(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_3(\mu_3\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_3]$ **(19)**. Os compostos obtidos foram submetidos a análise por difração de raios X em monocristal, espectroscopia no infravermelho com transformações de Fourier, espectroscopia Raman confocal, espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{99}\text{Tc}$ e ${}^{125}\text{Te}$, análise elementar e outras análises complementares. Também foram estimados os *band gaps* óticos por meio de espectroscopia eletrônica na região do ultra-violeta visível e realizados alguns cálculos computacionais de DFT. Com base nas análises das propriedades dos compostos obtidos, o complexo $[\text{Co}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N},\text{N}')\text{Br}_2]$ **(4)** foi testado como potencial fotocatalisador para a produção de hidrogênio gasoso a partir da quebra fotolítica da água, apresentando bons resultados nos testes iniciais.

Palavras-chave: Compostos de coordenação. *Clusters*. *Zwitteríon*. *Band gap*. Fotocatálise. Produção de hidrogênio.

ABSTRACT

STUDY OF THE VERSALITY OF BIS(2-PYRIDINYL)DITELLANE IN COORDINATION CHEMISTRY

AUTHOR: Felipe Dornelles da Silva
ADVISOR: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang
CO-ADVIDOR: Prof. Dr. Sailer Santos dos Santos

This present work describes the synthesis and characterization of 19 compounds derivatives from bis(2-pyridinyl)ditellane (${}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2$, ${}^{\circ}\text{Py}$ = 2-pyridinyl) and bis(5-trifluoromethyl-2-pyridinyl)ditellane (Tfpy_2Te_2 , Tfpy = 5-trifluoromethyl-2-pyridinyl). Due to their different coordination sites hardness (N and Te), the simple change between metal centers hardness used in reaction with these ligands resulted in different types of compounds like zwitterionic aryltellurium(II) halides $\text{H}(\text{Tfpy})\text{TeX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(1)** or Br **(2)**), coordination compounds $[\text{Co}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N},\text{N}')\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(3)** or Br **(4)**), $[\text{Cu}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N}1,\text{Te}2,\text{N}2')\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(5)** or Br **(6)**), $[\text{Cu}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{TeClO-}\kappa\text{O},\text{N},\text{N}')\text{ClO}]_2$ **(7)**, $[\text{Cu}_2({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te-}\kappa\text{N},\text{N}')(\text{MeCN})\text{Br}_2]$ **(8)**, $[\text{Re}(\text{RTeCl})(\text{PPh}_3)_2(\text{O})_2\text{Cl}]$ **(9)** and **(10)**, $[\text{Tc}_2(\text{NO})_2({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{Te},\text{M})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4]$ **(11)**, monometallic clusters $[\text{Cu}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py-}\kappa\text{Te},\text{N})]_4$ **(12)**, $[\text{Hg}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_6\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **(13)** or Br **(14)**), $[\text{Hg}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_6]_2 \cdot \text{DMF}$ **(15)**, $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_{12}\text{SCl}_2] \cdot 5,25\text{DMF}$ **(16)**, zwitterionic clusters $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_{11,07}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{PyH})_{0,93}\text{SBr}_{2,93}] \cdot 7,62\text{DMF}$ **(17)** and $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_{11,17}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{PyH})_{0,83}\text{Sl}_{2,83}] \cdot 7,25\text{DMF}$ **(18)** and heterometallic clusters $[\text{HgAg}_4(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_3(\mu_3\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_3]$ **(19)**. The obtained compounds had their structure evaluated by X-ray crystallography, Fourier-transform infrared spectroscopy, confocal Raman spectroscopy, heteronuclear magnetic resonance spectroscopy (${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{99}\text{Tc}$, and ${}^{125}\text{Te}$), elemental analysis and other complementary analyzes. Optical band gap estimation by UV-Vis spectroscopy on solid state and theoretical calculations were performed. Based on the analyzed properties, compound $[\text{Co}({}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N},\text{N}')\text{Br}_2]$ **(4)** was tested as potential photocatalyst for gaseous hydrogen production from water splitting, showing good results in the initial tests.

Keywords: Coordination compounds. Clusters. Zwitterion. Band gap. Photocatalysis. Hydrogen production.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[d ₆]DMSO	Dimetilsulfóxido deuterado
[O]	Oxidação
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DFT	Teoria do funcional da densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
E	Calcogênio
<i>E_g</i>	Band gap ótico
Et	Substituinte orgânico etila
EtOH	Etanol
<i>i</i> Pr	Substituinte orgânico isopropila
<i>i</i> PrOH	isopropanol
<i>K_a</i>	Constante de ionização do ácido
LP	Par de elétrons não compartilhados (do inglês: <i>lone pair</i>)
M	Átomo de metal
Me	Substituinte orgânico metila
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
<i>n</i> Bu	Substituinte orgânico <i>n</i> -butila
OAc	Íon acetato
^o Py ₂ Te	Ligante bis(2-piridinil)telano
^o Py ₂ Te ₂	Ligante bis(2-piridinil)ditelano
P.F.	Ponto de fusão
Ph	Substituinte orgânico fenila
Py	Substituinte orgânico piridinila
R, Y	Substituinte orgânico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
t.a.	Temperatura ambiente
Tfpy	Substituinte orgânico 5-trifluorometil-2-piridinila
THF	Tetraidrofurano
tmeda	Ligante tetrametiletenodiamina
tu	Tiourea
X	Átomo de halogênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS GERAIS	25
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 COMPOSTOS CONTENDO O FRAGMENTO 2-PIRIDINILTELÚRIO	27
3.2 <i>CLUSTERS</i> DERIVADOS DE BIS(ARIL)DITELANOS	30
4 METODOLOGIA	34
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1.1 Solventes e reagentes	34
4.1.2 Métodos de caracterização	34
4.1.2.1 <i>Análise elementar</i>	34
4.1.2.2 <i>Difração de raios X em monocristal</i>	35
4.1.2.3 <i>Espectroscopia no infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR)</i> ...	36
4.1.2.4 <i>Espectroscopia Raman confocal</i>	36
4.1.2.5 <i>Ponto de Fusão</i>	37
4.1.2.6 <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	37
4.1.2.7 <i>Determinação do band gap ótico por meio de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) por refletância difusa no estado sólido</i>	37
4.2 FOTOCACÁLISE	38
4.2.1 Equipamentos e reagentes	38
4.3 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE	39
4.3.1 Síntese dos materiais de partida	39
4.3.1.1 <i>Síntese do nitrato de trifenilfosfanoprata(I)</i>	39
4.3.1.2 <i>Síntese do bis(trifenilfosfano)tricloretoóxidorênio(V) - trans-[Re(PPh₃)₂OC_l₃]</i>	40
4.3.1.3 <i>Síntese do [TcNO(PPh₃)₂(MeCN)Cl₂]</i>	40
4.3.1.4 <i>Síntese do bis(2-piridinil)ditelano – °Py₂Te₂</i>	41
4.3.1.5 <i>Síntese do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano – (Tfpy)₂Te₂</i>	42
4.3.2 Síntese dos produtos de interesse	43
4.3.2.1 <i>Síntese dos compostos 1 e 2 – H(Tfpy)TeX₂</i>	43
4.3.2.2 <i>Síntese dos compostos 3 e 4 – [Co(°Py₂Te₂-κN,N')X₂]</i>	44
4.3.2.3 <i>Síntese dos compostos 5 e 6 – [Cu(°Py₂Te₂-κN¹,Te²,N²)X₂]</i>	45
4.3.2.4 <i>Síntese do composto 7 – [Cu(°Py₂TeClO-κO,N,N')ClO]₂</i>	46

4.3.2.5 Síntese do composto 8 – $[Cu_2(^{\circ}Py_2Te-\kappa N, N')(MeCN)Br_2]$	47
4.3.2.6 Síntese dos compostos 9 e 10 – $[Re(RTeCl)(PPh_3)_2(O)_2Cl]$	47
4.3.2.7 Síntese do composto 11 – $[Tc_2(NO)_2(^{\circ}Py_2Te_2-\kappa Te, N)(PPh_3)_2Cl_4]$	49
4.3.2.8 Síntese do composto 12 – $[Cu(\mu-Te^{\circ}Py)-\kappa Te, N]_4$	49
4.3.2.9 Síntese dos compostos 13, 14 e 15 – $[Hg_4(PPh_3)_2(\mu-Te^{\circ}Py)_6X_2]$	50
4.3.2.10 Síntese dos compostos 16 – $[Hg_8(\mu-Te^{\circ}Py)_{12}SCl_2] \cdot 5,25DMF$, 17 – $[Hg_8(\mu-Te^{\circ}Py)_{11,07}(\mu-Te^{\circ}PyH)_{0,93}SBr_{2,93}] \cdot 7,62DMF$ e 18 – $[Hg_8(\mu-Te^{\circ}Py)_{11,17}(\mu-Te^{\circ}PyH)_{0,83}Sl_{2,83}] \cdot 7,25DMF$	51
4.3.2.11 Síntese do composto 19 – $[HgAg_4(PPh_3)_3(\mu-Te^{\circ}Py)_3(\mu_3-Te^{\circ}Py)_3]$	53
4.3.2.12 Preparo do compósito TiO_2-4 e teste da sua atividade fotocatalítica.....	54
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	56
5.1 ZWITTERÍONS.....	56
5.2 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	56
5.3. CLUSTERS.....	57
5.3.1 Cluster Heteronuclear.....	58
5.5 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS OBTIDOS.....	59
5.5.1 Compostos 1 e 2 – $H(Tfpy)TeX_2$	59
5.5.2 Compostos 3 e 4 – $[Co(^{\circ}Py_2Te_2-\kappa N, N')X_2]$	64
5.5.3. Compostos 5 e 6 - $[Cu(^{\circ}Py_2Te_2)-\kappa N^1, Te^2, N^2)X]_2$	69
5.5.4 Composto 7 - $[Cu(^{\circ}Py_2TeClO-\kappa O, N, N')ClO]_2$	73
5.5.5. Composto 8 – $[Cu_2(^{\circ}Py_2Te-\kappa N, N')(MeCN)Br_2]$	76
5.5.6. Compostos 9 e 10 - $[Re(RTeCl)(PPh_3)_2(O)_2Cl]$	79
5.5.7. Composto 11 - $[Tc_2(NO)_2(^{\circ}Py_2Te_2-\kappa N, Te)(PPh_3)_2Cl_4]$	88
5.5.8. Composto 12 – $[Cu(\mu-Te^{\circ}Py-\kappa Te, N)]_4$	90
5.5.9. Compostos 13, 14 - $[Hg_4(Ph_3P)_2(\mu-Te^{\circ}Py)_6X_2]$ (X = Cl e Br) e 15 - $[Hg_4(Ph_3P)_2(\mu-Te^{\circ}Py)_6I_2] \cdot DMF$	93
5.5.10. Compostos 16, 17 e 18 - $[Hg_8(\mu-Te^{\circ}Py)_{12}SCl_2] \cdot 5,25DMF$, $[Hg_8(\mu-Te^{\circ}Py)_{11,07}(\mu-Te^{\circ}PyH)_{0,93}SBr_{2,93}] \cdot 7,62DMF$ e $[Hg_8(\mu-Te^{\circ}Py)_{11,17}(\mu-Te^{\circ}PyH)_{0,83}Sl_{2,83}] \cdot 7,25DMF$	98
5.5.11. Composto 19 - $[HgAg_4(PPh_3)_3(\mu-Te^{\circ}Py)_3(\mu_3-Te^{\circ}Py)_3]$	108
6. APLICAÇÕES.....	115
6.1. FOTOCATÁLISE.....	115
7. CONCLUSÕES.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120

ANEXOS	126
ANEXO A – REPRESENTAÇÕES DAS ELIPSÓIDES TÉRMICAS	126
ANEXO B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO.....	135
ANEXO C – ESPECTROS RAMAN CONFOCAL	146
ANEXO D – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	155
ANEXO E – TABELAS	159
ANEXO F – ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DIFUSA.....	172

1 INTRODUÇÃO

O estudo e desenvolvimento de complexos metálicos que possuem calcogênios, mais especificamente enxofre, selênio e telúrio, na sua composição têm crescido nos últimos anos. Esse crescimento pode ser explicado devido às diferentes propriedades desses compostos, possibilitando uma gama de aplicações, como na ciência de materiais (CORRIGAN; FUHR; FENSKE, 2009), biologia (HENKEL; KREBS, 2009) e catálise (HIDAI; KUWATA, 2000; CARGNELUTTI et al., 2015).

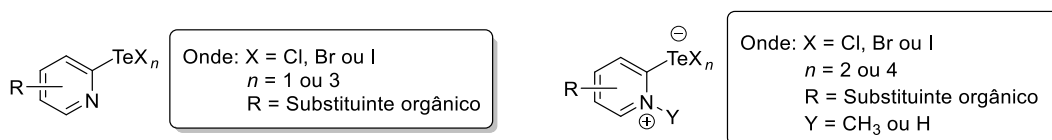
Dentre as classes de ligantes que possuem um ou mais átomos de calcogênio em sua composição, pode-se dizer que os “calcogenanos” (R-E-R) e “dicalcogenanos” (R-E-E-R), onde R = arila, alquila, e E = S, Se, Te para ambos os casos, são os exemplos mais estudados encontrados na literatura. Os selanos e disselanos derivados do substituinte 2-piridinila são exemplos desses tipos de compostos. Entretanto, embora esses ligantes já tenham sido bastante explorados por diversos autores (CARGNELUTTI et al., 2021), existem poucos exemplos de ditelanos orgânicos cujo substituinte é derivado de piridinas.

A utilização de grupamentos nitrogenados como os derivados da piridina possibilita diferentes tipos de coordenação dos ligantes a um centro metálico. Além disso, devido às diferentes durezas dos átomos de telúrio e nitrogênio, pode-se modelar e melhor planejar a síntese de um composto de interesse, uma vez que, de acordo com a teoria proposta por Pearson (1963), ácidos de Lewis (receptores de elétrons) macios tendem a se coordenar, preferencialmente, a bases de Lewis (doadoras de elétrons) macias (telúrio) e ácidos duros ou intermediários apresentam tendência de se ligar a bases de maior dureza (nitrogênio). Desta forma, pode-se planejar a estrutura final aproximada dos produtos, podendo estes assumirem uma gama de classes e conformações tais como haletos de piridiniltelúrio neutros ou do tipo *zwitterion*, complexos metálicos mais simples e *clusters* metálicos.

Os haletos de piridiniltelúrio são compostos que possuem ligantes aniônicos pertencentes ao grupo dos halogênios conectados diretamente a um átomo de telúrio ligado a um grupamento piridinila. Esses compostos podem ser neutros, mas também podem possuir cargas internas positivas e negativas que se neutralizam, tornando o composto gerado eletricamente neutro (DOS SANTOS et al., 2013). Na Figura 1 é

mostrado um esquema representativo de um haleto de aritelúrio neutro e *zwitteriônico*.

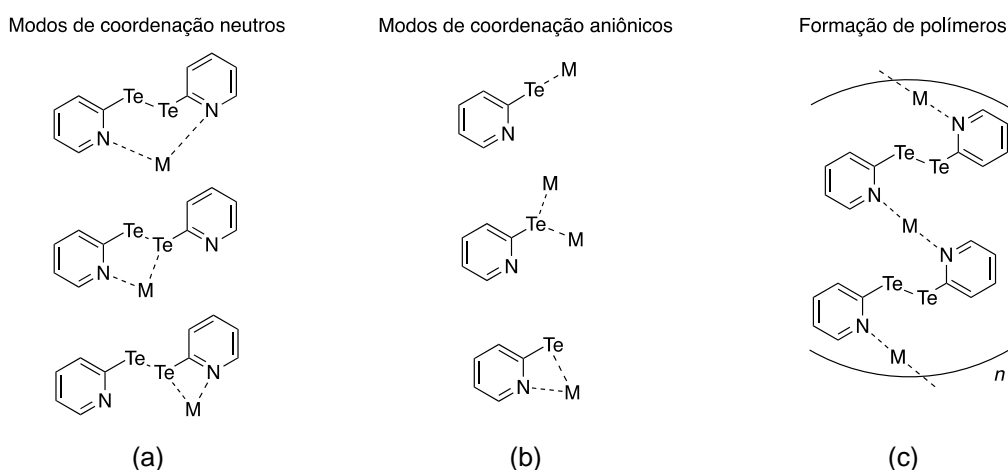
Figura 1 – Esquema representativo de um composto do tipo haleto de aritelúrio neutro (esquerda) e do tipo *zwitterion* (direita)



Fonte: Autoria própria.

Os complexos metálicos derivados do bis(2-piridinil)ditelano podem assumir diferentes conformações, arranjos e tamanhos. Uma das razões para isso acontecer é a presença de dois diferentes sítios de coordenação (N e Te), além disso, a possibilidade da clivagem da ligação Te–Te, gerando um ligante carregado negativamente, chamado de 2-piridinilteluroato(1–), proporciona diferentes modos de coordenação ao centro metálico, como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Diferentes modos de coordenação para bis(2-piridinil)ditelano frente a centros metálicos. (a) bis(2-piridinil)ditelano atuando como ligante bidentado neutro, (b) ligante aniônico e (c) ligante formador de polímeros



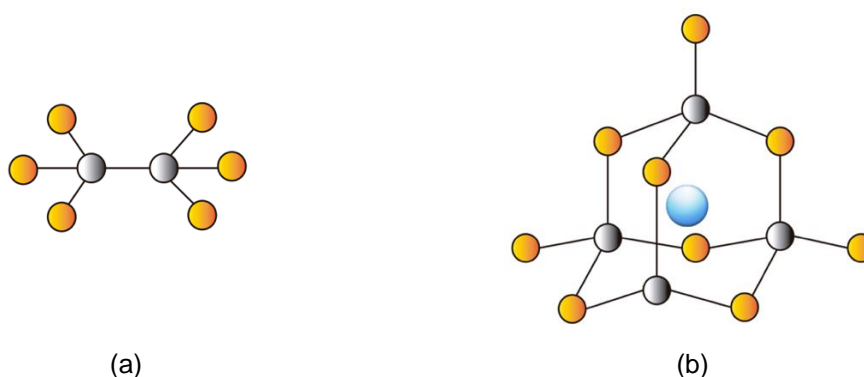
Fonte: Autoria própria.

Além dos haletos de piridiniltelúrio e dos complexos metálicos, outra classe de compostos bastante comum para ditelanos orgânicos são os *clusters*. Estes que,

inicialmente descritos por Bertrand, Cotton e Dollase (1963), referiam-se apenas a compostos específicos nos quais era observado um arranjo central de átomos metálicos (*core*, ou caroço) conectados por ligações metal-metal e rodeados por uma camada externa de ligantes.

Atualmente, chamamos de *cluster* (ou aglomerado) qualquer arranjo poliédrico fechado de átomos, onde os átomos que constituem essa porção central não são necessariamente metais, e que se tem a ausência de um átomo central (Cotton et al., 1999). Desta forma, qualquer composto do tipo ME ou MER (M = metal; E = calcogênio, R = alquil, aril) que apresentar um arranjo poliédrico pode ser classificado como tal. A Figura 3 mostra uma representação esquemática da estrutura básica de um *cluster*, formada por um arranjo poligonal de átomos.

Figura 3 – Representação estrutural esquemática da: (a) ausência de um arranjo poligonal em um composto fictício do tipo $[M_2(ER)_6]^{2-}$. (b) presença de um arranjo poligonal em um composto fictício do tipo $[M_4(ER)_9]^-$ formando um caroço do tipo adamantano

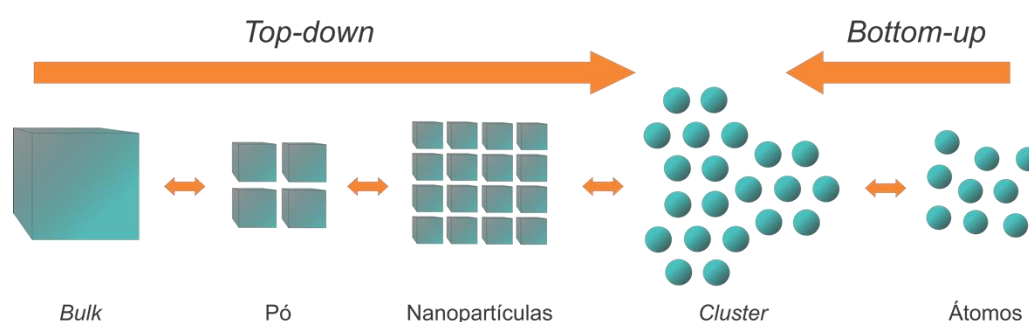


As esferas de coloração cinza representam um metal arbitrário de carga 2+ e as esferas laranja representam um ligante aniônico arbitrário de carga 1-. Na Figura b, o átomo de coloração azul na porção central do adamantano foi adicionado somente para salientar o espaço vazio no interior do *cluster*. Fonte: Autoria própria.

Existem duas rotas sintéticas descritas na literatura para a síntese de *clusters*: a *top-down* (de cima para baixo) e a *bottom-up* (de baixo para cima). A primeira consiste em partir de um material do tipo *bulk* (material convencional) e diminuir as dimensões de partícula fazendo-se da utilização de processos físicos ou químicos. Esta metodologia é amplamente utilizada na ciência de materiais. A segunda consiste em sintetizar o *cluster* utilizando-se de reações químicas. Neste caso, as partículas sintetizadas possuem um tamanho bem definido e há possibilidade de construir um

aglomerado onde grupamentos orgânicos terminais ficam na superfície protegendo o caroço do cluster. (FRIEDFELD; STEIN; COSSAIRT, 2017). A Figura 4 esquematiza, de maneira geral, as etapas envolvidas para a obtenção de *clusters* utilizando os dois métodos.

Figura 4 – Estratégias utilizadas para a obtenção de *clusters* partindo-se de um material *bulk* ou de unidades menores. Na estratégia *top-down* realiza-se a redução das dimensões até chegar no objetivo final. Na estratégia *bottom-up* realiza-se a combinação de unidades menores por meio de reações químicas até chegar no objetivo final



Fonte: Autoria própria.

Recentemente, um trabalho publicado por Mello et al. (2019) demonstrou que a utilização de *clusters* mistos derivados de fenilselenolatos(1-) de metais de transição e elementos representativos pode ser uma alternativa para a geração de semicondutores nanoestruturados como o diselano de cobre(I) e índio(III) (CuInSe_2), o qual pode ser empregado como agente sensibilizador do dióxido de titânio, aumentando sua eficiência como fotocatalisador na produção de hidrogênio gasoso à partir da decomposição fotoquímica da água.

Embora alguns resultados possam ser promissores, acredita-se que a hidrofobicidade dos grupamentos fenila na superfície do aglomerado limita a sua utilização. Deste modo, um dos objetivos deste trabalho é realizar a síntese de compostos cujo grupamento orgânico possa sofrer modificações para aumentar a sua hidrofiliabilidade e assim proporcionar uma melhor interação na fotocatalise.

2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo sintetizar novos compostos derivados dos ligantes bis(2-piridinil)ditelano e bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano bem como caracterizá-los utilizando difração de raios X em monocristal, técnicas de espectroscopia, cálculos teóricos e outras análises complementares, além de testar as propriedades fotocatalíticas para a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Empregar os ligantes bis(2-piridinil)ditelano e bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano como materiais de partida para a obtenção de novos compostos de coordenação;
- Explorar a versatilidade dos mesmos frente à diferentes sais metálicos, ácidos halogenídricos e haletos orgânicos;
- Realizar um estudo no estado sólido analisando a estrutura cristalina dos compostos obtidos por meio da difração de raios X em monocristal;
- Utilizar técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e espectroscopia Raman confocal com a finalidade de identificar modos vibracionais característicos que auxiliem na caracterização dos compostos;
- Sintetizar um ligante contendo o grupamento orgânico 2-piridinila substituído por um grupo trifluorometil no intuito de aumentar a solubilidade dos compostos, além de possibilitar o acompanhamento dos mesmos por ressonância magnética de ^{19}F ;
- Utilizar a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{99}Tc e ^{125}Te para auxiliar na caracterização dos compostos obtidos;

- Determinar o *band gap* óptico dos compostos no estado sólido por meio de análises de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível;
- Utilizar cálculos teóricos para melhor compreender os conjuntos de átomos e ligações em compostos selecionados;
- Testar os compostos mais adequados como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da fotólise da água;

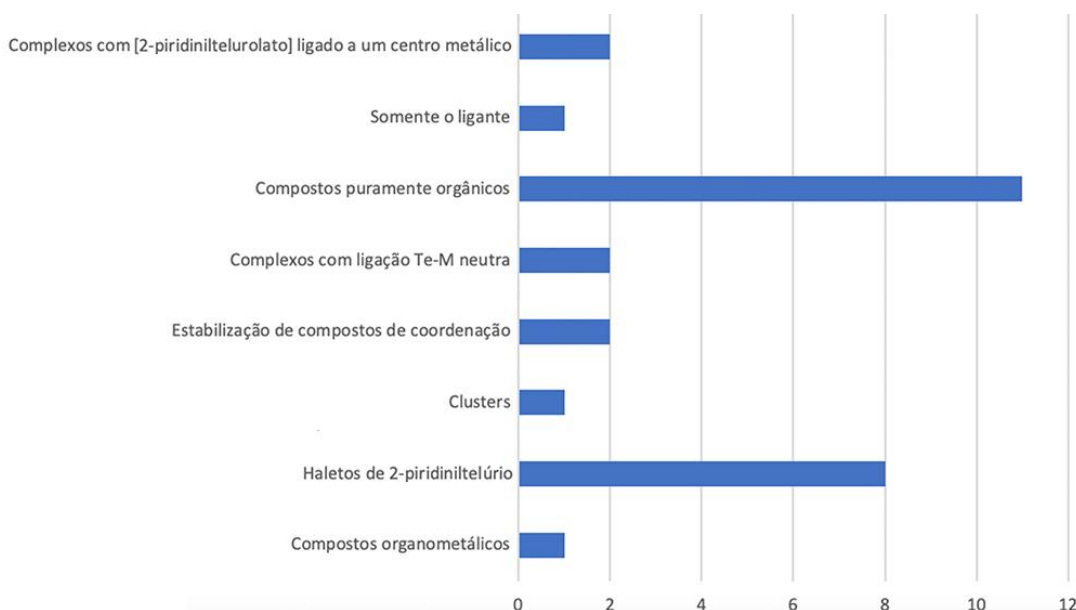
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COMPOSTOS CONTENDO O FRAGMENTO 2-PIRIDINILTELÚRIO

O ligante bis(2-piridinil)ditelano possui alguns exemplos já descritos na literatura, entretanto, a maioria dos compostos reportados são exemplos de compostos puramente orgânicos (OLSZEWSKA et al., 2012) ou haletos de 2-piridiniltelúrio(II) e 2-piridiniltelúrio(IV), sendo estes neutros ou do tipo *zwitterions* (DA SILVA et al., 2017).

Em uma busca realizada na literatura para o fragmento 2-piridiniltelúrio, utilizando o CCDC (*Cambridge Crystallographic Data Centre*), obteve-se um resultado de 28 compostos, os quais são expressos no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Compostos encontrados na literatura contendo o fragmento “2-piridiniltelúrio”



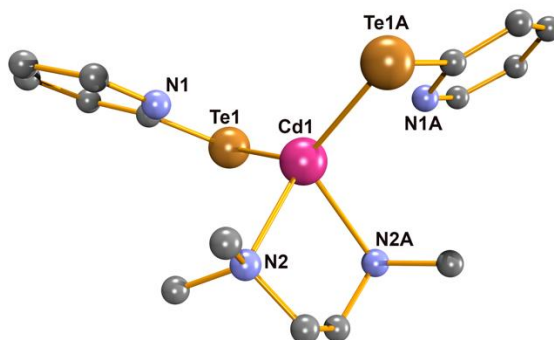
Pesquisa realizada no *Cambridge Crystallographic Data Centre*. Data de acesso: 23 de junho de 2020.

Ao analisarmos o Gráfico 1, pode-se perceber que, embora já existam compostos contendo o fragmento 2-piridiniltelúrio, grande parte deles são derivados puramente orgânicos ou haletos onde o telúrio atua de modo similar a um centro metálico. Sendo assim, entende-se que, explorar mais a fundo a química desse ligante frente a outros tipos de sistemas nos possibilita compreender melhor o seu

comportamento químico e sua versatilidade na síntese de outras classes de compostos.

Kedarnath et al. (2009) sintetizaram um composto de coordenação derivado do bis(2-piridinil)ditelano a partir da reação do cloreto de tetrametiletilenodiaminacádmio(II) com dois equivalentes de 2-piridinilteluroolato(1-) de sódio em acetonitrila. No composto, o átomo de Cd^{II} adota uma geometria tetraédrica onde duas unidades aniônicas 2-piridinilteluroolato(1-) e um ligante bidentado neutro tetrametiletilenodiamina compõe a esfera de coordenação do centro metálico, como mostra a Figura 5. Analisando a conectividade deste composto, pode-se perceber que a coordenação através dos átomos de telúrio ocorre, preferencialmente, na presença de um ácido de Lewis macio, como é o caso do átomo de Cd^{II}.

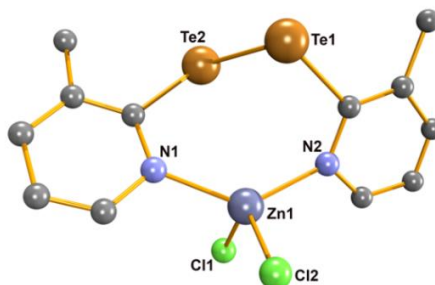
Figura 5 – Representação da estrutura molecular do composto [Cd(tmeda)(Te^oPy)₂]. Os átomos de hidrogênio pertencentes ao bis(2-piridinil)ditelano e ao ligante tetrametiletilenodiamina foram omitidos para maior clareza



Fonte: Figura elaborada pelo autor com base nos dados do CSD (*Cambridge Structural Database*) (KEDARNATH et al., 2009).

No mesmo artigo, os autores reportaram a estrutura do composto [Zn(C₆H₆NTe)₂Cl₂] a partir da reação do bis(6-metil-2-piridinil)ditelano com cloreto de zinco em acetonitrila. Neste composto, o átomo de Zn^{II} adota uma geometria tetraédrica onde dois átomos de nitrogênio provenientes do bis(6-metil-2-piridinil)ditelano e dois ligantes cloreto compõe a esfera de coordenação do centro metálico. Pode-se perceber que, diferentemente do complexo descrito anteriormente, a utilização de um ácido de Lewis de maior dureza leva à coordenação do ligante pelos átomos de nitrogênio, os quais são relativamente mais duros quando comparados com os átomos de telúrio (Figura 6).

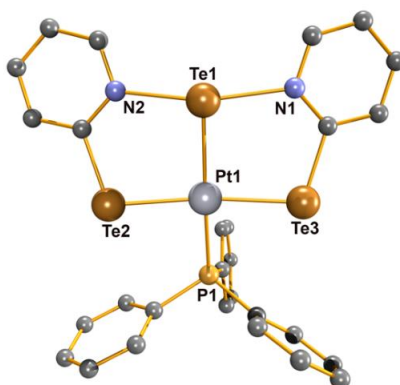
Figura 6 – Representação da estrutura molecular do composto $[Zn(C_6H_6N_2Te)_2Cl_2]$. Os átomos de hidrogênio pertencentes ao bis(6-metil-2-piridinil)ditelano foram omitidos para maior clareza



Fonte: Figura elaborada pelo autor com base nos dados do CSD (*Cambridge Structural Database*) (KEDARNATH et al., 2009).

No ano seguinte, Chauhan et al. (2010) publicaram a estrutura de um composto de Pt^{II} obtido da reação do tetraquis(trifenilfosfano)platina(0) com bis(2-piridinil)ditelano em tolueno. Nesta reação, o átomo de platina sofre oxidação passando de Pt^0 para Pt^{II} , enquanto o átomo de telúrio sofre redução, passando de Te^I para Te^0 . Além disso, o composto possui também um átomo de Te^0 sem ligação C-Te (Te1) conectado aos dois átomos de nitrogênio do fragmento 2-piridinila e ao centro metálico. O átomo de Pt^{II} adota uma geometria quadrática onde, além do átomo de Te1, duas unidades 2-piridinilteluroolato(1-) e um ligante trifenilfosfano completam esfera de coordenação do íon metálico (Figura 7).

Figura 7 – Representação da estrutura molecular do composto $[Pt(PPh_3)Te(Te^0Py)_2]$. Os átomos de hidrogênio pertencentes dos grupamentos 2-piridinila e fenila foram omitidos para maior clareza



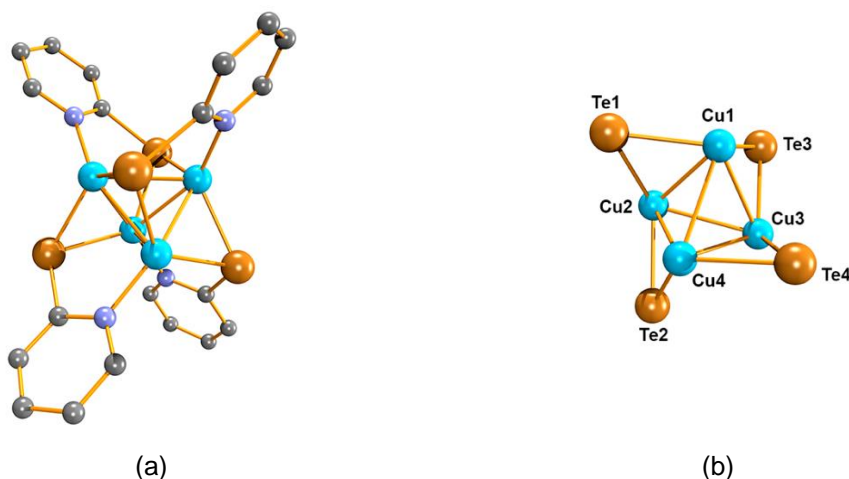
Fonte: Figura elaborada pelo autor com base nos dados do CSD (*Cambridge Structural Database*) (CHAUHAN et al., 2010).

3.2 CLUSTERS DERIVADOS DE BIS(ARIL)DITELANOS

Tendo em vista a pouca exploração da funcionalização dos grupamentos orgânicos dos bis(aril)ditelanos que já foram utilizados na síntese de *clusters*, nesta parte serão mostrados alguns resultados já publicados em que o grupamento orgânico é diferente da 2-piridinila.

O único exemplo de um *cluster* derivado do bis(2-piridinil)ditelano foi publicado por Sharma et al. (2011). O composto foi obtido da reação de cloreto de cobre(I) com 2-piridinilteluroolato(1-) de sódio, gerado previamente da reação do bis(2-piridinil)ditelano com tetra-hidretoborato(1-) de sódio em uma mistura de benzeno e metanol. A Figura 8 mostra a representação da estrutura molecular do composto onde, o caroço do *cluster* é formado por um tetraedro contendo quatro átomos de Cu^I conectados entre si e a porção externa ao caroço é formada por quatro unidades 2-piridinilteluroolato(1-). Neste mesmo artigo, os autores reportaram a decomposição térmica desse *cluster* para a produção de nanocristais de calcogenetos de cobre e realizaram sua deposição por vapor químico assistida por aerosol.

Figura 8 – (a) Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Cu}(\text{Te}^{\text{o}}\text{Py})]_4$. (b) Representação do caroço do *cluster* sem os grupamentos 2-piridinila. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza

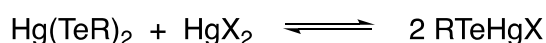


Fonte: Figura elaborada pelo autor com base nos dados do CSD (*Cambridge Structural Database*) (SHARMA et al., 2011).

Lang, Back e de Oliveira (2010) sintetizaram um *cluster* adamantanoide polimérico da reação de redistribuição do di(fenilteluroolato)(1-) de mercúrio(II) com

iodeto de trifenilfosfanocádmio(II) utilizando tetraidrofurano e piridina como solventes. O princípio geral da reação de redistribuição é mostrado na Equação 1, onde os reagentes se combinam para formarem espécies RTeHgX que posteriormente irão arranjar-se na estrutura final do *cluster*.

Equação 1 – Representação esquemática da reação de redistribuição, envolvendo o equilíbrio de di(arilteluroatos) de mercúrio e haletos de mercúrio, empregada na síntese de *clusters*

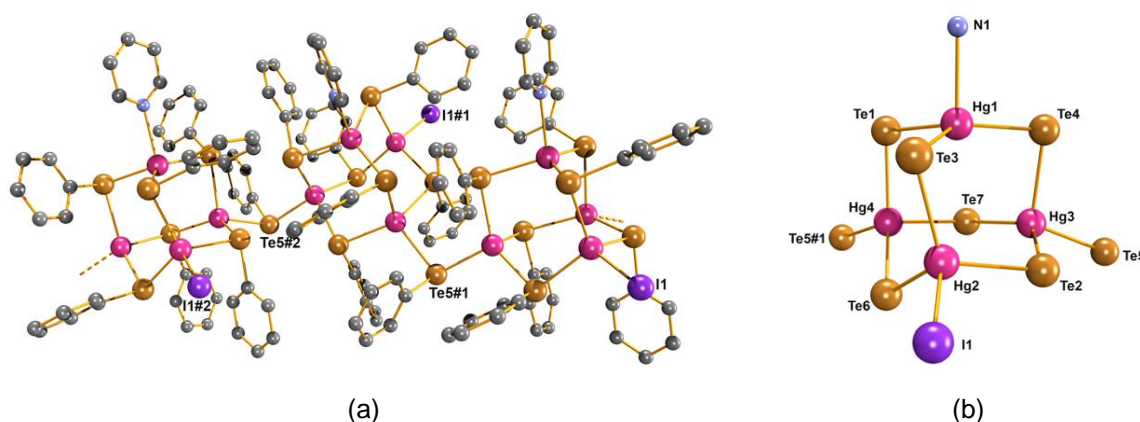


Onde: X = Cl, Br ou I
R = Grupamento orgânico

Fonte: Equação adaptada da literatura (LANG; BACK; DE OLIVEIRA, 2010).

O caroço do *cluster* é constituído por quatro átomos de mercúrio(II) ligados por pontes μ -fenilteluroato(1-). Além disso, um ligante piridina e um ligante iodeto completam a esfera de coordenação de dois dos quatro átomos de mercúrio(II). A Figura 9 mostra a representação da estrutura do composto.

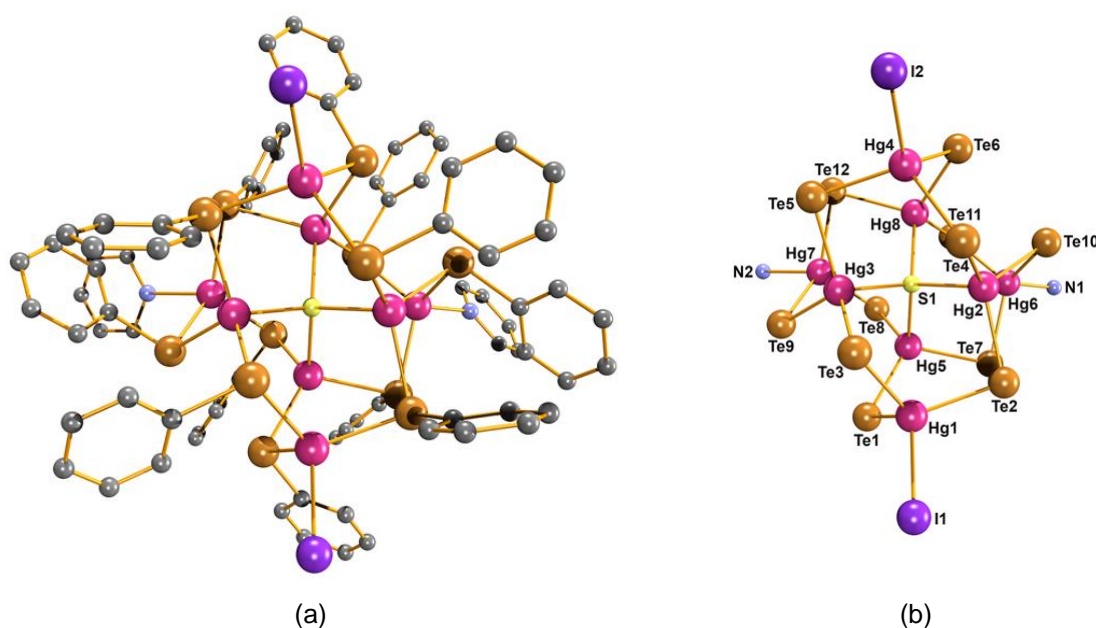
Figura 9 – (a) Representação da estrutura molecular do polímero $[\text{Hg}_4(\text{TePh})_7\text{Ipy}]_n$ com o crescimento na direção cristalográfica [001]. (b) Representação do caroço do *cluster* formado por tetraedros arranjados em uma estrutura adamantanóide. Os átomos de hidrogênio pertencentes aos grupamentos fenila e aos ligantes piridina foram omitidos para maior clareza



Fonte: Figura elaborada pelo autor com base nos dados do CSD (*Cambridge Structural Database*) (LANG; BACK; DE OLIVEIRA, 2010).

Modesto et al. (2012) sintetizaram um *cluster* oriundo da reação do di(fenilteluroato)(1–) de mercúrio(II), iodeto de mercúrio(II) e tioureia em uma mistura de dimetilsulfóxido, metanol e piridina. O caroço do composto é formado por oito átomos de mercúrio, doze átomos de telúrio em ponte μ_2 oriundos da unidade aniônica fenilteluroato(1–) e um ligante sulfeto, na porção central do caroço, proveniente da decomposição do ligante tioureia. Para completar a esfera de coordenação dos átomos de mercúrio, dois ligantes piridina e dois ligantes iodeto conectam-se aos centros metálicos, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – (a) Representação da estrutura molecular do composto $[\text{Hg}_8(\text{py})_2(\text{TePh})_{12}\text{S}_1\text{I}_2]$. (b) Representação do caroço do *cluster* sem os grupamentos fenilteluroato e o ligante piridina. Os átomos de hidrogênio pertencentes aos grupamentos fenila e ao ligante piridina foram omitidos para maior clareza

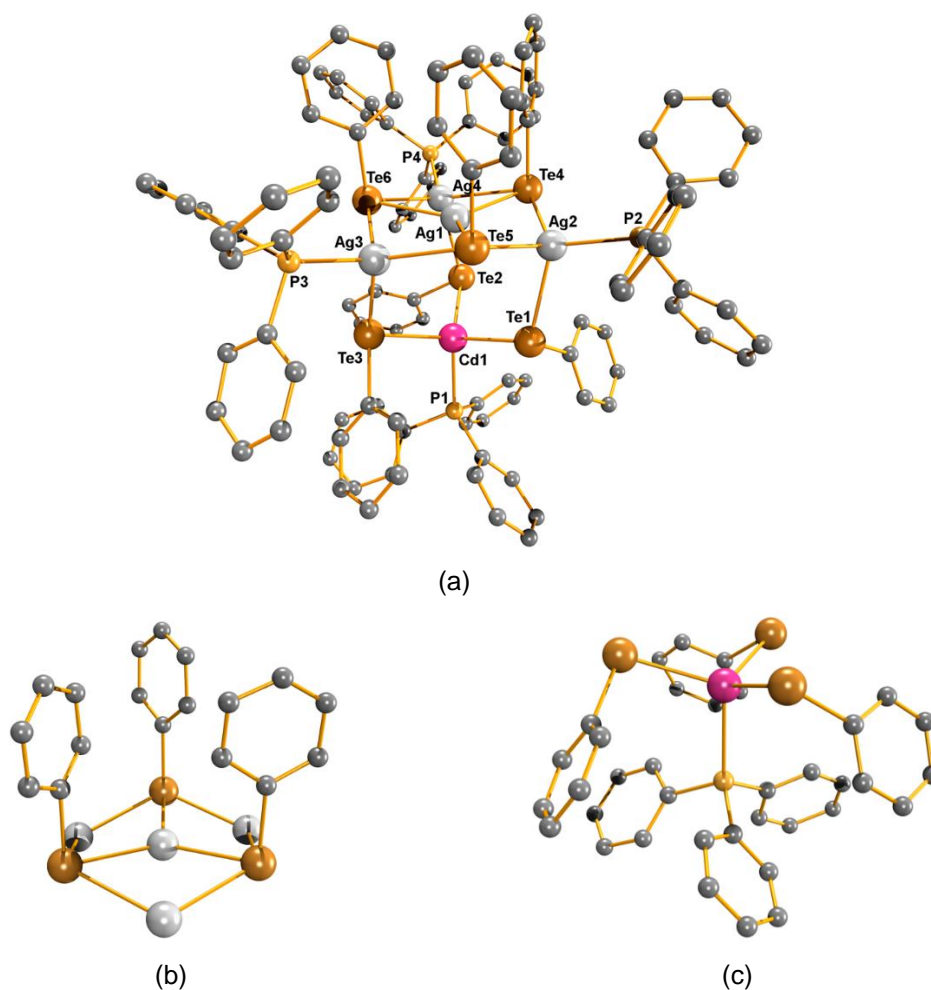


Fonte: Figura elaborada pelo autor com base nos dados do CSD (*Cambridge Structural Database*) (MODESTO et al., 2012).

Xu et al. (2012) reportaram a estrutura de um *cluster* bimetálico (Figura 11 a) da reação do fenilteluroato(1–) de sódio com cloreto de cádmio(II) e cloreto de prata(I) na presença de trifenilfosfano em tetraidrofurano. O caroço do composto pode ser descrito, na porção superior, como um anel de seis membros formado por íons Ag^{I} e átomos de telúrio provenientes da unidade aniônica fenilteluroato(1–) dispostos intercaladamente entre si. No centro desse hexágono encontra-se um átomo de prata ligado pelos átomos de telúrio (Figura 11 b). Na porção inferior (Figura 11 c), encontra-

se um átomo de cádmio ligado por três unidades fenilteluroolato(1-). As posições vacantes são completadas por ligantes terminais trifenílfosfano conectados ao respectivo íon metálico.

Figura 11 – (a) Representação da estrutura molecular do composto $[\text{CdAg}_4(\text{PPh}_3)_4(\mu\text{-TePh})_3(\mu_3\text{-TePh})_3]$. (b) Representação da porção superior do caroço do *cluster* sem os ligantes trifenílfosfano. (c) Representação da porção inferior do caroço do *cluster*. Os átomos de hidrogênio e os grupamentos fenila do ligante trifenílfosfano foram omitidos para maior clareza



Fonte: Figura adaptada do CSD (*Cambridge Structural Database*) (Xu et al., 2012).

Tendo em vista o pequeno número de estruturas contendo o fragmento “2-piridiniltelúrio” reportado na literatura, este trabalho traz a síntese de novos compostos contendo esse fragmento bem como a caracterização e a aplicação dos mesmos a fim de contribuir para os estudos já realizados.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Solventes e reagentes

Os solventes e reagentes comerciais utilizados em todas as reações descritas nesse trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura (PERRIN; ARMAREGO, 1988).

4.1.2 Métodos de caracterização

Os produtos sintetizados e descritos nesse trabalho foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), Espectroscopia Raman confocal e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{99}Tc e ^{125}Te . Além disso, os compostos tiveram seu *band gap* estimado por meio de Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta Visível no estado sólido. Como complemento, foi determinado o ponto de fusão dos compostos além de cálculos de DFT, realizados para os compostos **9** e **19** com a finalidade de avaliar e compreender melhor sua conectividade química.

4.1.2.1 Análise elementar

O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos produtos obtidos foi determinado em um analisador elementar Perkin-Elmer CHN 2400 localizado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) e em um analisador elementar Heraeus vario EL III CHN (*Elementar Analysensysteme GmbH*) localizado no Instituto de Química da Freie Universität Berlin a partir das amostras cristalinas dos compostos.

4.1.2.2 Difração de raios X em monocristal

Para a determinação da estrutura cristalina dos compostos **1-8** e **12-19** utilizou-se um difratômetro Bruker D8 Venture pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, equipado com uma microfonte $I\mu S$ de molibdênio ($Mo K\alpha$, 0,71073 Å). As imagens foram coletadas por um detector de área do tipo CMOS, modelo Photon 100. Para a determinação da cela unitária foram realizadas a coleta de duas matrizes (cada uma com conjunto de 12 imagens – ω scan com intervalo de $0,5^\circ$), as quais são indexadas a seguir através do programa APEX3 (BRUKER USA, 2015). O próprio programa faz o tratamento dos dados e determina uma cela unitária para a identificação do tipo de Bravais preliminar. A estratégia utilizada para a coleta dos dados foi de redundância de aproximadamente seis, com varredura (scans) ω e φ . O tempo de exposição para a coleta de cada imagem dependeu da intensidade das refrações observadas nas imagens preliminares. Ao final da coleta de dados foi realizada a integração das imagens para diminuir os dados utilizando o programa *SAINTE* e as correções de absorção foram feitas pelo programa *SADABS*. As intensidades finais foram usadas para determinar a solução inicial através do método *Intrinsic Phasing* utilizando o programa *XT/SHELXT* (SHELDRICK, 2015a). Os átomos não localizados durante a solução ou atribuídos de forma equivocada foram localizados ou corrigidos e adicionados em um ciclo de refinamento através do programa *XL/SHELXL* (SHELDRICK, 2015b) na interface APEX3 ou *Shelxle* (HÜBSCHLE; SHELDRICK; DITTRICH, 2011). Após todos os átomos serem localizados e atribuídos corretamente alguns outros ciclos de refinamentos foram realizados e o comando ANIS foi inserido ao refinamento para adicionar os parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram, a partir de então, incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não hidrogenóides (com exceção dos hidrogênios dos compostos **1** e **2** que foram localizados com base nas suas densidades eletrônicas). Por fim, o parâmetro w (*weight*) foi atualizado após a convergência dos valores durante o ciclo de 10 refinamentos.

Também foram utilizados um difratômetro STOE IPDS 2T para os compostos **1** e **10** e um difratômetro Bruker D8 Venture CCD para os compostos **9** e **11**, utilizando

radiação de Mo K α (0,71073 Å) localizados no Instituto de Química da Freie Universität Berlin.

As representações tridimensionais gráficas das estruturas cristalinas foram realizadas através dos programas MERCURY CSD, versão 4.3.1 (MACRAE, et al., 2006) e DIAMOND versão 4.2.2 (PENNINGTON, 1999).

4.1.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformações de Fourier (FT-IR)

Os dados espectrais por FT-IR foram obtidos utilizando um espectrômetro Bruker Tensor 27 com janela espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, em modo de transmissão, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e utilizando-se pastilhas de brometo de potássio (Aldrich). Também foi utilizado um espectrômetro Bruker Vertex 70 com janela espectral de 30 a 4000 cm⁻¹ em modo de refletância total atenuada, equipado com um acessório PLATINUM ATR com cristal de diamante, localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Simbologia adotada para atribuição dos modos vibracionais na interpretação dos espectros: ν = estiramento, ν_s = estiramento simétrico, ν_a = estiramento assimétrico, δ_p = deformação no plano e δ_{ip} = deformação fora do plano.

4.1.2.4 Espectroscopia Raman confocal

As medidas por espectroscopia Raman confocal foram realizadas utilizando-se de um espectrômetro Raman Bruker Senterra com objetiva Olympus de 20x. As melhores medidas foram obtidas utilizando um laser com um comprimento de onda de 785 nm em uma janela espectral de 3600 a 50 cm⁻¹. A potência do laser foi ajustada para 50 mW com 10 segundos de exposição e duas coadições. O aparelho está localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.1.2.5 Ponto de Fusão

Os pontos de fusão de todos os compostos foram determinados utilizando um fusiômetro digital MicroQuímica modelo MQAPF-301 que opera na faixa de 0 a 360 °C, localizado no Laboratório de Materiais Inorgânicos (LMI) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) e não foram corrigidos.

4.1.2.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos através de um espectrômetro Bruker Avance III 600 pertencente à Universidade Federal de Santa Maria utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão interno para ^1H e ^{13}C e bis(fenil)ditelano em $[\text{d}_6]\text{DMSO}$ como padrão externo para ^{125}Te . Também foi utilizado um espectrômetro Jeol ECX/400 localizado no Instituto de Química da Freie Universität Berlin. As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 ou $[\text{d}_6]\text{DMSO}$ e os espectros foram medidos na temperatura de 298 K. Os espectros utilizaram como padrão interno tetrametilsilano (TMS) para ^1H e ^{13}C , H_3PO_4 (85% em D_2O) para ^{31}P , $[\text{NH}_4]\text{TcO}_4$ para ^{99}Tc , Me_2Te para ^{125}Te e CFCl_3 para ^{19}F como padrão externo. Os deslocamentos químicos (δ) são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). As multiplicidades são representadas utilizando-se as seguintes abreviaturas: s (singleto), d (dubleto), t (tripleto), q (quarteto), m (multiplete), ddd (dubleto de dubleto de dubletos) e td (tripleto de dubletos).

4.1.2.7 Determinação do *band gap* ótico por meio de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) por refletância difusa no estado sólido

Os valores de energia de *band gap* ótico (E_g) dos compostos foram estimados baseados nos seus espectros UV-Vis por refletância difusa (MURPHY, 2007), na faixa de 200-800 nm. O coeficiente de absorção efetiva (K) e o coeficiente de espalhamento (s) dos materiais foram relacionados com a refletância difusa da amostra (r) através da função Kubelka-Munk (f_{R_∞}), considerando uma camada de espessura infinita e um espalhamento de luz independente do comprimento de onda (Equação 2).

Equação 2 – Função Kubelka-Munk utilizada para relacionar os coeficientes de absorção e os coeficientes de espalhamento com os espectros de refletância difusa das amostras

$$f_{R_{\infty}} = \left(\frac{K}{S}\right) = \frac{(1-r)^2}{2r}$$

Onde: $f_{R_{\infty}}$ é a função Kubelka-Munk, K é coeficiente de absorção da amostra, s é o coeficiente de espalhamento da amostra e r é a refletância difusa da amostra.

Os valores diretos de E_g foram obtidos, para cada composto, extrapolando a borda de absorção íngreme para a interseção com o eixo de energia nos gráficos de Tauc no formato $(f_{R_{\infty}} hv)^2$ versus energia (hv , em eV), seguindo a relação $(f_{R_{\infty}} hv)^2 = A (hv - E_g)$, onde A é constante (BOCK, et al., 2019).

Os espectros foram coletados em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC Shimadzu equipado com um acessório de refletância difusa modelo ISR-2600PLUS utilizando BaSO₄ como material de referência.

4.2 FOTOCACÁLISE

4.2.1 Equipamentos e reagentes

Para os experimentos de fotocatalise, foi utilizado um simulador solar composto por uma lâmpada de Xe/Hg com potência de 300 W e intensidade de 1470 W/m² e um reator de quartzo com camisa de refrigeração com diâmetro interno de 24 mm e externo de 46 mm, sendo que cada tubo possui uma parede de 2 mm. O volume interno do tubo é de 20 mL. As alíquotas foram analisadas em um cromatógrafo Shimadzu GC – 2014 composto por uma coluna Carboxem 1000 com 4,6 m de comprimento e 2,10 mm de diâmetro interno e detector de condutividade térmica (TCD). Foi utilizado como padrão de comparação o dióxido de titânio nanoparticulado (tamanho de partícula de aproximadamente 21 nm) DEGUSSA P25 da Sigma-Aldrich. Além disso, foi sintetizado um TiO₂ com o intuito de comparar com as amostras que não estão em escala nanométrica. A síntese foi realizada através da hidrólise do Ti(*i*PrO)₄ (HANZL, 2009), seguindo as seguintes etapas: Em um frasco de 5 mL foram adicionados, com auxílio de uma seringa, isopropóxido de titânio (1 mmol; 0,3 mL), ácido acético (4 mmol; 0,23 mL), álcool iso-propílico (4 mmol; 0,3 mL) e 2,5 mL de clorofórmio. A

mistura foi agitada por 24 h a temperatura ambiente e após adicionado a um banho de areia a 150 °C para a evaporação do solvente. Após, transferiu-se o sólido branco para uma cápsula de porcelana e realizou-se a calcinação do mesmo em uma mufla a 500 °C durante 3 h.

4.3 PROCEDIMENTOS DE SÍNTESE

4.3.1 Síntese dos materiais de partida

Atenção! Todas as reações envolvendo o núcleo ^{99}Tc , o qual é um fraco emissor de partículas β^- ($t_{1/2} = 2,12 \times 10^5$ anos), foram realizadas no Instituto de Química da Freie Universität Berlin – Alemanha, o qual possui aprovação para pesquisa acadêmica utilizando materiais radioativos. Suas propriedades de decaimento possibilitam a utilização de até 1 g em pesquisas acadêmicas. Valores menores que 1 g não necessitam precauções para blindagem da radiação pois a emissão β é absorvida pelo vidro. Equipamentos de proteção individual como luvas e óculos de proteção devem ser utilizados ao conduzir esse tipo de reação pois a radiação beta pode causar danos aos tecidos vivos. Valores superiores a 1 g ocasionam a geração de raios X de frenagem (*bremssstrahlung*) e uma proteção especial é necessária.

4.3.1.1 Síntese do nitrato de trifenilfosfanoprata(I)

Esse procedimento foi realizado baseado na metodologia descrita por Stein e Knobler (1977) onde, um balão âmbar, equipado com sistema de atmosfera inerte, contendo uma solução de trifenilfosfano (22,6 mmol; 5,93 g) em uma mistura de 50 mL de metanol e 20 mL de acetonitrila, foi adicionado nitrato de prata (30 mmol; 5 g) e o sistema reacional foi mantido sob agitação por 24 h. Após a precipitação do composto, lavou-se com água destilada e secou-se sob vácuo com proteção da luz para evitar decomposição.

Propriedades: Sólido amarelo pálido instável na presença de luz. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AgNO}_3\text{P}$ (431,83 g.mol $^{-1}$). Rendimento: 85% (19,2 mmol; 8,3 g) baseado no trifenilfosfano.

4.3.1.2 Síntese do bis(trifenilfosfano)tricloretoóxidorênio(V) - *trans*-[Re(PPh₃)₂OCl₃]

Esse procedimento foi realizado baseado na metodologia descrita por Segal et al. (2012) onde, em um balão, equipado com sistema de refluxo e contendo uma suspensão de tetraóxidorrenato(2-) de amônio (5 mmol; 1,344 g) e 7,5 mL de ácido clorídrico concentrado, foi adicionado trifenilfosfano (15 mmol; 3,934 g) solubilizado em 50 mL de etanol quente e a reação foi mantida sob agitação por 1 hora sob temperatura de refluxo. Durante a reação, observou-se a formação de um sólido verde claro que foi filtrado, lavado com etanol e éter dietílico e seco sob vácuo.

Propriedades: Sólido verde claro estável ao ar. C₃₆H₃₀Cl₃OP₂Re (833,14 g.mol⁻¹). Rendimento: 80% (4 mmol; 3,33 g) baseado no (NH₄)[ReO₄]. Apresenta uma absorção característica no espectro de infravermelho na região de 969 cm⁻¹ referente ao estiramento $\nu_{\text{Re}=\text{O}}$.

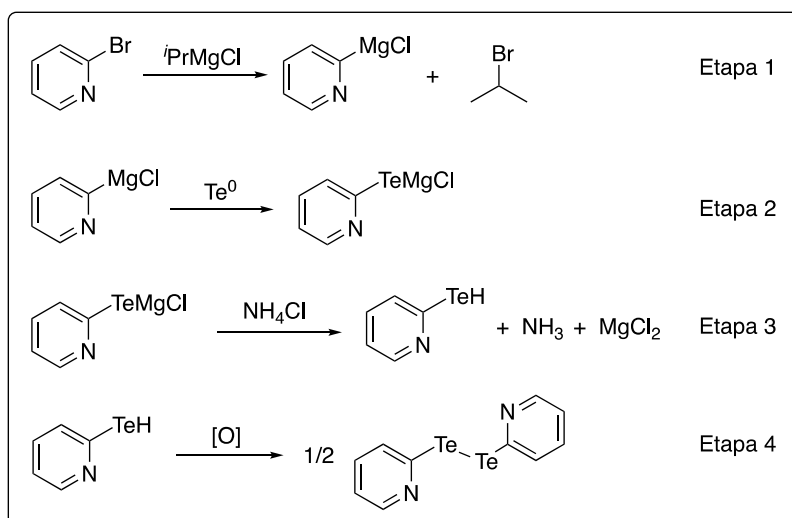
4.3.1.3 Síntese do [TcNO(PPh₃)₂(MeCN)Cl₂]

Atenção! Essa reação envolve o núcleo ⁹⁹Tc, o qual é um fraco emissor de partículas β⁻.

Esse procedimento foi realizado baseado na metodologia descrita por Blanchard et al. (1996) onde, em um balão contendo uma suspensão de ⁹⁹Bu₄N[Tc(NO)Cl₄] (0,15 mmol; 77 mg) em 15 mL de acetonitrila, adicionou-se trifenilfosfano (0,77 mmol; 201,7 mg) e o sistema reacional foi mantido sob temperatura de refluxo por 6 h. No decorrer da reação, a solução foi adquirindo uma coloração alaranjada com a formação de um precipitado amarelo alaranjado. Após isso, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e o produto foi filtrado com o auxílio de um funil sinterizado, lavado com 5 mL de acetonitrila, 10 mL de éter dietílico e seco sob vácuo.

Propriedades: C₃₈H₃₃N₂OCl₂P₂Tc (765,45 g.mol⁻¹). Rendimento: 70,7% (0,106 mmol; 81,2 mg) baseado no ⁹⁹Bu₄N[Tc(NO)Cl₄]. Análise Elementar: Teórico: C = 59,61%; H = 4,31%; N = 3,66%; Experimental: C = 59,41%; H = 4,30%; N = 3,77%; apresenta absorções características no espectro de infravermelho na região de 1730 e 1721 cm⁻¹ referente ao estiramento ν_{NO} e ν_{sNO} , respectivamente.

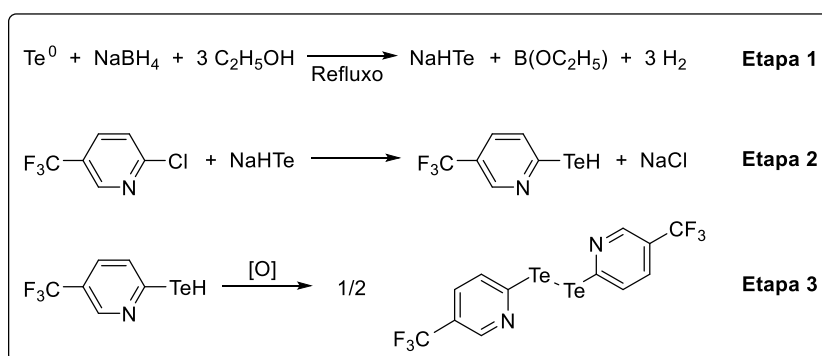
4.3.1.4. Síntese do bis(2-piridinil)ditelano – $^{\circ}Py_2Te_2$



A síntese do bis(2-piridinil)ditelano foi executada de acordo com Bhasin et al. (2004) onde, em um balão de duas bocas, previamente flambado e munido de um condensador de refluxo sob atmosfera de argônio, adicionou-se gota a gota, com o auxílio de uma seringa, 2-bromopiridina (20 mmol; 1,9 mL) a uma solução contendo cloreto de isopropilmagnésio (22 mmol; 11 mL) em 100 mL de tetraidrofurano (THF) previamente tratado. Após 3 horas observou-se o surgimento de uma solução de coloração avermelhada, onde a seguir, adicionou-se um banho de gelo seco e etanol para baixar a temperatura reacional a $-78\text{ }^{\circ}C$ seguido da adição de telúrio elementar (20 mmol; 2,552 g) com o auxílio de um funil de adição de sólidos. A reação foi mantida sob agitação constante até o total consumo do telúrio elementar, gerando uma solução amarelada. Em seguida, retirou-se o banho de gelo seco e, após o sistema reacional retornar para temperatura ambiente, adicionou-se 1 mL de solução saturada de cloreto de amônio. O produto foi extraído em éter dietílico e o volume do solvente foi reduzido utilizando-se um evaporador rotatório. Realizou-se a purificação do produto por cromatografia em coluna. O bis(2-piridinil)ditelano foi eluído em uma mistura de acetado de etila e hexano (1/4; v/v) e o solvente foi removido com o auxílio de um evaporador rotatório, gerando um óleo vermelho escuro. A ele, adicionou-se 5 mL de hexano e levou-se ao refrigerador. Após 24 h, ocorreu a cristalização do produto de interesse.

Propriedades: Sólido vermelho escuro estável ao ar; $C_{10}H_8N_2Te_2$ ($411,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 68% (6,8 mmol; 2,8 g) baseado no telúrio elementar; P.F: $55,6\text{-}60,0 \text{ }^\circ\text{C}$; RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si , 298K): $\delta = 8,38 \text{ ppm}$ (m, $8,38\text{-}8,37$, 2H), $7,96 \text{ (d, } J = 7,9 \text{ Hz, 2H)}$, $7,31 \text{ (td, } J = 7,7 \text{ e } 2,0 \text{ Hz, 2H)}$, $6,94 \text{ (ddd, } J = 7,4, 4,8 \text{ e } 1 \text{ Hz, 2H)}$. RMN ^{13}C (150,90 MHz, CDCl_3 , Me_4Si , 298K): $\delta = 149,99 \text{ ppm}$; $136,84$; $135,33$; $131,17$; $121,57$. RMN ^{125}Te (189,34 MHz, $[d_6]\text{DMSO}$, Ph_2Te_2 , 298K): $\delta = 427,69 \text{ ppm}$. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3027$; $\nu_s(\text{C-H}) = 2965$; $\nu_s(o\text{-Py}) = 1561$; $\nu_s(\text{C=C}) = 1550$; $\delta_p(\text{C=C-H}) = 1039$; $\delta_{fp}(\text{C=C-H}) = 747$; $\nu_s(\text{Te-C}) = 443$. Raman (cm^{-1}): $\nu_s(o\text{Py}) = 1565$; $\nu_s(\text{C=C}) = 1549$; $\delta_p(\text{C=C-H}) = 1039$; $\nu_s(\text{Te-C}) = 449$; $\nu_s(\text{Te-Te}) = 177$.

4.3.1.5 Síntese do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano – $(\text{Tfpy})_2\text{Te}_2$

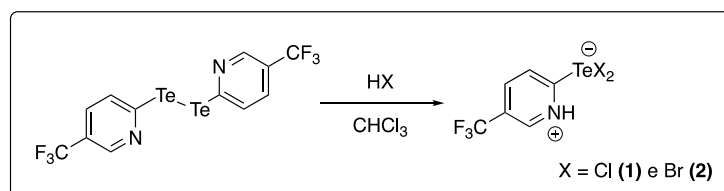


Em um balão de 250 mL, sob atmosfera de argônio, munido de condensador de refluxo e contendo uma suspensão de telúrio em pó 200 mesh (2,55 g; 20 mmol) e hidróxido de sódio (0,8 g; 20 mmol) em 200 mL de etanol, foi adicionado tetra-hidretoborato de sódio (5 g; 132 mmol) e após isso, o sistema reacional foi submetido a temperatura de refluxo por 1h. Após esse período, o sistema foi levado à temperatura ambiente e 2-cloro-5-(trifluorometil)piridina (7,261 g; 40 mmol) foi adicionado e o sistema reacional foi mantido sob agitação constante a temperatura de refluxo por 6 h. Após isso, o sistema foi levado novamente a temperatura ambiente e a mistura reacional foi extraída com clorofórmio (3x100 mL). A fase orgânica foi coletada, seca com sulfato de magnésio e concentrada no alto-vácuo. O bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano foi obtido como um sólido cristalino de coloração alaranjada da recristalização do óleo obtido da etapa anterior com uma mistura de diclorometano e metanol.

Propriedades: Sólido alaranjado estável ao ar; $C_{12}H_6F_6N_2Te_2$ ($547,38 \text{ g.mol}^{-1}$). Rendimento 87% (8,7 mmol; 4,76 g) baseado no telúrio elementar; RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si , 298K): $\delta = 8,65$ ppm (s, 2H), 8,09 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,54 (d, $J = 8,2$, 2H). RMN ^{13}C (100,61 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si , 298K): $\delta = 146,63$ ppm (q, $J = 4,14$ Hz), 140,54 (q, $J = 1,65$ Hz), 133,40 (q, $J = 3,44$ Hz), 127,29 (s), 125,38 (s), 125,05 (s), 124,72(s), 124,58 (s), 124,39 (s), 121,88 (s) e 119,18 (s). RMN ^{19}F (376,50 MHz, $CFCl_3$, 298K): $\delta = -62,52$ ppm. RMN ^{125}Te (126,24 MHz, $CDCl_3$, Me_2Te , 298K): $\delta = 454,61$ ppm. IV (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(C-H)_{\text{aromático}} = 3046$; $\nu_s(C-H) = 2902$; $\nu_s(o-Py) = 1583$; $\nu_s(C=C) = 1553$; $\nu_s(C-F) = 1315$; $\delta_p(C=C-H) = 1061$; $\delta_{fp}(C=C-H) = 746$; $\nu_s(C-Te) = 487$. Raman (cm^{-1}): $\nu_s(C-F) = 1332$; $\delta_p(C=C-H) = 1061$; $\delta_{fp}(C=C-H) = 736$; $\nu_s(Te-C) = 487$; $\nu_s(Te-Te) = 202$.

4.3.2 Síntese dos produtos de interesse

4.3.2.1 Síntese dos compostos 1 e 2 – $H(Tfpy)TeX_2$



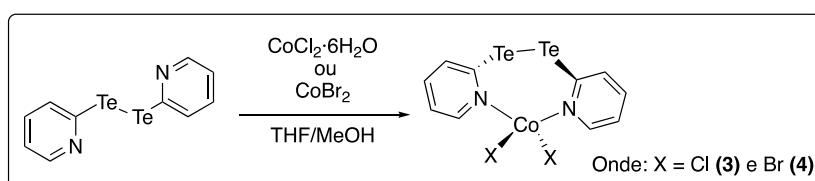
Em um tubo de ensaio, contendo bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano (547,4 mg; 1 mmol) solubilizado em clorofórmio, foi adicionado 1 mL do respectivo hidrácido concentrado (HCl: 37%; 12 mmol; 0,44 g; / HBr: 48%; 8,8 mmol; 0,71 g) de tal forma que, formasse uma interface entre as duas soluções. O sistema foi deixado em temperatura ambiente e, após 24 h, cristais amarelos escuros apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos na interface das soluções.

Propriedades do composto 1 – $H(Tfpy)TeCl_2$: Sólido amarelo estável ao ar; $C_6H_4Cl_2F_3N$ ($345,60 \text{ g.mol}^{-1}$). Rendimento 41% (0,41 mmol; 141,7 mg) baseado no bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano; Análise Elementar: Teórico: C = 20,85%; H = 1,17%; N = 4,05%; Experimental: C = 20,80%; H = 1,10%; N = 4,08%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(N-H)_{\text{aromático}} = 3422$; $\nu_s(C-H)_{\text{aromático}} = 3086$ e 3072 ; $\nu_s(C-H) = 2997$; $\nu_s(o-Py) =$

1560; $\nu_s(\text{C}=\text{C}) = 1535$; $\nu_s(\text{C}-\text{F}) = 1242$; $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1025$; $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 783$; $\nu_s(\text{C}-\text{Te}) = 492$. Raman (cm^{-1}): $\nu_s(\text{C}=\text{C})$: 1518; $\nu_s(\text{C}-\text{F})$: 1231; $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H})$: 1058; $\nu_s(\text{Te}-\text{C}) = 236$; $\nu_s(\text{Te}-\text{Cl}) = 284$ e 260.

Propriedades do composto 2 – $\text{H}(\text{Tfpy})\text{TeBr}_2$: Sólido laranja estável ao ar; $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{F}_3\text{NTe}$ ($434,51 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 46% (0,46 mmol; 199,9 mg) baseado no bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano; Análise Elementar: Teórico: C = 16,59%; H = 0,93%; N = 3,22%; Experimental: C = 16,51%; H = 0,98%; N = 3,19%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(\text{N}-\text{H})_{\text{aromático}} = 3405$; $\nu_s(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}} = 3088$ e 3070; $\nu_s(\text{C}-\text{H}) = 2983$; $\nu_s(\text{o-Py}) = 1587$; $\nu_s(\text{C}=\text{C}) = 1529$; $\nu_s(\text{C}-\text{F}) = 1235$; $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1022$; $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 782$; $\nu_s(\text{C}-\text{Te}) = 490$. Raman (cm^{-1}): $\nu_s(\text{C}-\text{F}) = 1233$; $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1026$; $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 784$; $\nu_s(\text{Te}-\text{C}) = 268$; $\nu_s(\text{Te}-\text{Br}) = 189$ e 167.

4.3.2.2 Síntese dos compostos 3 e 4 – $[\text{Co}(\text{oPy}_2\text{Te}_2-\kappa\text{N},\text{N}')\text{X}_2]$

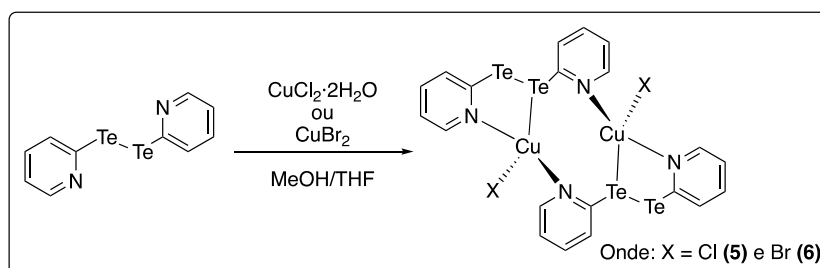


Em um tubo de ensaio contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,1 mmol; 41,1 mg) solubilizado com 4 mL de tetraidrofurano, foi adicionado, lentamente com o auxílio de uma pipeta, o respectivo haleto de cobalto (0,1 mmol) solubilizado com 4 mL de álcool metílico, de tal forma que, criasse uma interface entre as duas soluções. Após 2 dias, cristais verdes foram coletados na interface entre as duas soluções.

Propriedades do composto 3 – $[\text{Co}(\text{oPy}_2\text{Te}_2-\kappa\text{N},\text{N}')\text{Cl}_2]$: Sólido verde estável ao ar; $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{Te}_2$ ($541,22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 72% (0,072 mmol; 39 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 157,4-158 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 22,19%; H = 1,49%; N = 5,18%; Experimental: C = 22,11%; H = 1,42%; N = 5,21%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(\text{C}-\text{H})_{\text{aromático}} = 3056$; $\nu_s(\text{C}-\text{H}) = 2964$; $\nu_s(\text{oPy}) = 1577$; $\nu_s(\text{C}=\text{C}) = 1549$; $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1047$; $\delta_{fp}(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 780$. Raman (cm^{-1}): $\nu_s(\text{C}=\text{C}) = 1553$; $\delta_p(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 1048$; $\nu_s(\text{Te}-\text{C}) = 461$ e 452; $\nu_s(\text{Co}-\text{Cl}) = 273$; $\nu_s(\text{N}-\text{Co}) = 285$; $\nu_s(\text{Te}-\text{Te}) = 187$.

Propriedades do composto 4 – [Co(^oPy₂Te₂-κN,N')Br₂]: Sólido verde estável ao ar; C₁₀H₈Br₂CoN₂Te₂ (630,13 g.mol⁻¹). Rendimento 86% (0,086 mmol; 54 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 164,4-165 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 19,06%; H = 1,28%; N = 4,45%; Experimental: C = 19,13%; H = 1,32%; N = 4,50%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s(C-H)_{aromático} = 3058; ν_s(C-H) = 2963; ν_s(*o*-Py) = 1578; ν_s(C=C) = 1549; δ_p(C=C-H) = 1046; δ_{fp}(C=C-H) = 762. Raman (cm⁻¹): ν_s(C=C) = 1550; δ_p(C=C-H) = 1050; ν_s(Te-C) = 457; ν_s(Co-Br) = 236; ν_s(N-Co) = 284; ν_s(Te-Te) = 196.

4.3.2.3 Síntese dos compostos 5 e 6 – [Cu(^oPy₂Te₂-κN',Te²,N^{2'})X]₂

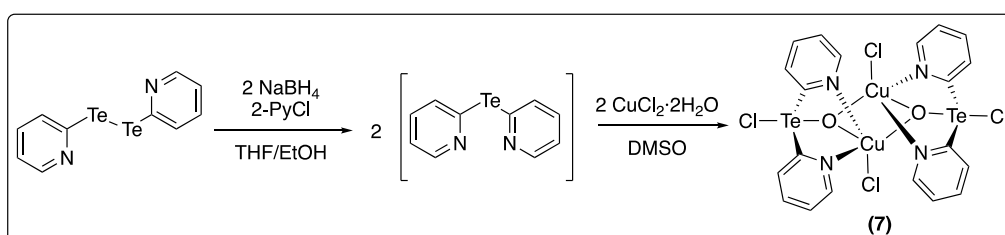


Em um tubo de ensaio contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,243 mmol; 100 mg) solubilizado em 4 mL de tetraidrofurano, foi adicionado, lentamente com o auxílio de uma pipeta, cloreto de cobre(II) di-hidratado (0,243 mmol; 414 mg) ou CuBr₂ (0,243 mmol; 54,3 mg) solubilizado em 4 mL de álcool etílico, de forma que, criasse uma interface entre as duas soluções. Após 4 dias, cristais alaranjados foram obtidos na interface da solução.

Propriedades do composto 5 – [Cu(^oPy₂Te₂-κN',Te²,N^{2'})Cl]₂: Cristais alaranjado estáveis ao ar; C₂₀H₁₄Cl₂Cu₂N₄Te₄ (1020,77 g.mol⁻¹): Rendimento: 27% (0,068 mmol; 67 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F. 181–185 °C; Análise elementar: Teórico: C = 23,53%, H = 1,58%, N = 5,49%; Experimental: C = 23,44%, H = 1,51%, N = 5,53%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s(C-H)_{aromático} = 3043; ν_s(C-H) = 3035; ν_s(C=C) = 1559; ν_s(*o*-Py) = 1545; δ_p(C=C-H) = 1041; δ_{fp}(C=C-H) = 776; ν_s(Te-Te) = 178. Raman (cm⁻¹): ν_s(C=C) = 1550; δ_p(C=C-H) = 1045; ν_s(Cu-Cl) = 273; ν_s(N-Cu) = 249; ν_s(Te-Te) = 176.

Propriedades do composto 6 - $[\text{Cu}(\text{}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{Te}^2, \text{N}^2)\text{Br}]_2$: Cristais vermelho alaranjado estáveis ao ar; $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{Te}_4$ ($1109,68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): Rendimento: 36% (0,087 mmol; 97 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; Análise elementar: Teórico: C = 21,65%, H = 1,45%, N = 5,05; Experimental: C = 21,70%, H = 1,44%, N = 5,01%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3078$; $\nu_s(\text{C-H}) = 3029$; $\nu_s(\text{C=C}) = 1573$; $\nu_s(\text{o-Py}) = 1548$; $\delta_p(\text{C=C-H}) = 1043$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 751$; $\nu_s(\text{Te-Te}) = 183$.

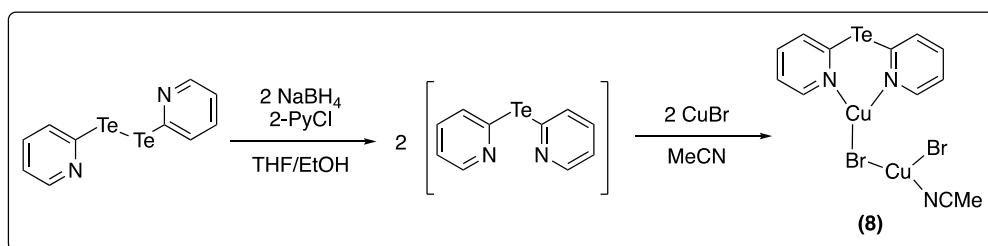
4.3.2.4 Síntese do composto 7 – $[\text{Cu}(\text{}^{\circ}\text{Py}_2\text{TeClO-}\kappa\text{O}, \text{N}, \text{N}')\text{ClO}]_2$



Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio, contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,1 mmol; 41,1 mg) solubilizado em 6 mL de uma mistura de álcool etílico e tetraidrofurano (1/1; v/v), adicionou-se tetra-hidretoborato de sódio (0,2 mmol; 7,6 mg) e, após ocorrer a redução do bis(2-piridinil)ditelano, adicionou-se 2-cloropiridina (0,2 mmol; 0,023 mg; 0,02 mL). A reação foi agitada por 1 hora e após isso, o solvente foi removido sob pressão reduzida e cloreto de cobre(II) diidratado (0,2 mmol; 34 mg) solubilizado em 2 mL de dimetilsulfóxido foi adicionado ao sistema reacional. A reação foi mantida sob agitação por 30 min e após isso foi filtrada sob Celite®. O filtrado foi recolhido e após 7 dias cristais verdes foram obtidos da solução.

Propriedades do composto 7 – $[\text{Cu}(\text{}^{\circ}\text{Py}_2\text{TeClO-}\kappa\text{O}, \text{N}, \text{N}')\text{ClO}]_2$: Sólido verde claro estável ao ar; $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Te}_2$ ($868,47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 51% (0,051 mmol; 44 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 164,4-165 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 27,72%; H = 1,63%; N = 6,47%; Experimental: C = 28,11%; H = 1,60%; N = 6,53%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3072$; $\nu_s(\text{C-H}) = 2924$; $\nu_s(\text{}^{\circ}\text{Py}) = 1573$; $\nu_s(\text{C=C}) = 1553$; $\delta_p(\text{C=C-H}) = 1040$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 761$. Raman (cm^{-1}): $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3073$; $\nu_s(\text{}^{\circ}\text{Py}) = 1573$; $\nu_s(\text{C=C}) = 1553$; $\delta_p(\text{C=C-H}) = 1038$; $\nu_s(\text{O-Cu}) = 730$; $\nu_s(\text{Te-O}) = 689$; $\nu_s(\text{Cu-Cl}) = 361$; $\nu_s(\text{N-Cu}) = 265$; $\nu_s(\text{O-Cu-O}) = 145$.

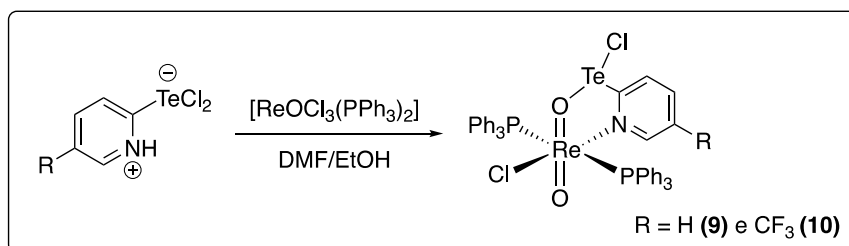
4.3.2.5 Síntese do composto **8** – $[\text{Cu}_2(\text{}^o\text{Py}_2\text{Te-}\kappa\text{N,N}')(\text{MeCN})\text{Br}_2]$



Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio e contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,1 mmol; 41, mg) solubilizado em 6 mL de uma mistura de tetraidrofurano e álcool etílico (1/1; v/v), adicionou-se tetra-hidretoborato de sódio (0,2 mmol; 7,6 mg) e, após ocorrer a redução do bis(2-piridinil)ditelano, adicionou-se 2-cloropiridina (0,2 mmol; 0,023 mg; 0,02 mL). A reação foi agitada por 1 hora e após isso, o volume foi removido sob pressão reduzida e, em seguida, CuBr (0,2 mmol; 29 mg) solubilizado em acetonitrila foi adicionado e a reação foi agitada por 40 min e filtrada sob Celite®. Após 3 dias, cristais laranjas foram obtidos da solução mãe.

Propriedades do composto **8 – $[\text{Cu}_2(\text{}^o\text{Py}_2\text{Te-}\kappa\text{N,N}')(\text{MeCN})\text{Br}_2]$:** Sólido laranja estável ao ar; $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_3\text{Te}$ (611,74 g.mol⁻¹). Rendimento 41% (0,040 mmol; 25 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 146,4-147 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 23,56%; H = 1,81%; N = 6,87%; Experimental: C = 23,60%; H = 1,79%; N = 6,91%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_s(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 2997$; $\nu_s(\text{C-H}) = 2942$; $\nu_s(\text{CN}) = 2292$ e 2252 ; $\nu_s(o\text{-Py}) = 1573$; $\nu_s(\text{C=C}) = 1547$; $\delta_p(\text{C=C-H}) = 1041$; $\nu(\text{C-CN}) = 953$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 775$; $\nu_s(\text{Te-C}) = 456$; $\delta_p(\text{C-CN}) = 378$.

4.3.2.6 Síntese dos compostos **9** e **10** – $[\text{Re}(\text{RTeCl})(\text{PPh}_3)_2(\text{O})_2\text{Cl}]$

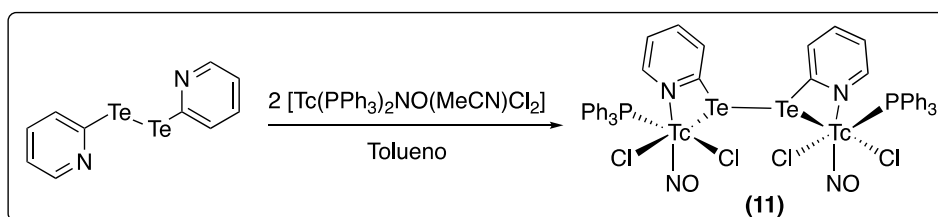


Em um balão de duas bocas contendo 2-PyHTeCl₂ (0,067 g; 0,243 mmol) ou 5-F₃C-2-PyHTeCl₂ (0,084 g; 0,243 mmol) solubilizado em 6 mL de uma mistura de *N,N'*-dimetilformamida e álcool etílico (1/1; v/v), adicionou-se [Re(PPh₃)₂OCl₃] (0,202 g; 0,243 mmol) e o sistema reacional foi mantido em agitação constante, na temperatura de refluxo, durante 15 min. Após esse período, a reação foi interrompida e a solução foi filtrada sob Celite[®]. Cristais vermelho escuro apropriados para difração de raios X em monocristal foram obtidos da evaporação da solução mãe após dois dias.

Propriedades do composto 9 – [Re(^oPyTeCl)(PPh₃)₂(O)₂Cl]: Sólido vermelho estável ao ar; C₄₁H₃₄Cl₂NO₂P₂ReTe (1019,38 g.mol⁻¹). Rendimento 65% (0,157 mmol; 161 mg) baseado no 2-PyHTeCl₂; RMN ¹²⁵Te (126,24 MHz, CDCl₃, Me₂Te, 298K): δ = 1724,38 ppm. RMN ³¹P (161,97 MHz, CDCl₃, Me₂Te, 298K): δ = -7,64 ppm. Análise Elementar: Teórico: C = 48,31%; H = 3,36%; N = 1,37%; Experimental: C = 48,38%; H = 3,38%; N = 1,40%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s (C-H)_{aromático} = 3080; ν_s (C-H) = 3056; ν_s (C=C) = 1558; ν_s (*o*-Py) = 1544; δ_p (C=C-H) = 1051; ν_s (Re=O) = 997; δ_{fp} (C=C-H) = 745; ν_s (Te-O) = 669; ν (Te-C) = 449; ν (Te-Cl) = 259. Raman (cm⁻¹): δ_p (C=C-H) = 1050; ν_s (Re=O) = 1000; ν_s (Te-O) = 639; ν_s (Te-Cl) = 249.

Propriedades do composto 10 – [Re(^mCF₃-^oPyTeCl)(PPh₃)₂(O)₂Cl]: Sólido vermelho estável ao ar; C₄₁H₃₄Cl₂F₃NO₂P₂ReTe (1087,38 g.mol⁻¹). Rendimento 53% (0,128 mmol; 140 mg) baseado no 4-F₃C-2-PyHTeCl₂; Análise Elementar: Teórico: C = 46,39%; H = 3,06%; N = 1,29%; Experimental: C = 46,38%; H = 3,04%; N = 1,31%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s (C-H)_{aromático} = 2930; ν_s (C-H) = 2864; ν (*o*-Py) = 1557; ν_s (C=C) = 1496; ν_s (C-F) = 1326; δ_p (C=C-H) = 1063; ν_s (Re=O) = 998; δ_{fp} (C=C-H) = 751; ν_s (Te-O) = 659; ν_s (C-Te) = 446; ν_s (Te-Cl) = 254. Raman (cm⁻¹): ν_s (C-F) = 1325; δ_p (C=C-H) = 1053; ν_s (Re=O) = 1000; ν_s (Te-O) = 656; ν_s (Te-Cl) = 254.

4.3.2.7 Síntese do composto **11** – $[Tc_2(NO)_2(^oPy)_2Te_2-\kappa Te,N](PPh_3)_2Cl_4]$

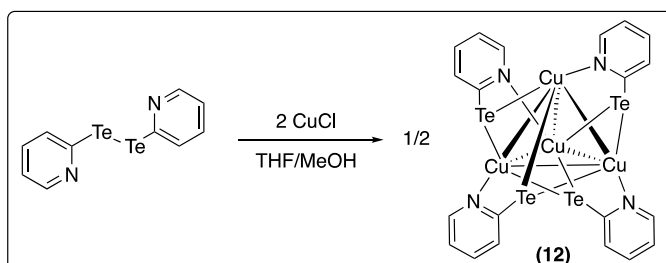


Atenção! Essa reação envolve o núcleo ^{99}Tc , o qual é um fraco emissor de partículas β^- .

Em um balão contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,073 mmol; 30 mg) solubilizado em tolueno, $[Tc(PPh_3)_2NO(MeCN)Cl_2]$ (0,146 mmol ; 111 mg) foi adicionado e o sistema foi mantido sob agitação na temperatura de 150 °C durante duas horas. Após isso, a agitação foi interrompida e a solução foi filtrada sob Celite[®]. Após 3 dias, cristais azuis adequados para difração de raios X em monocristal foi obtida da solução mãe.

Propriedades do composto **11 – $[Tc_2(NO)_2(^oPy)_2Te_2-\kappa Te,N](PPh_3)_2Cl_4]$:** Sólido azul escuro estável ao ar; $C_{46}H_{38}Cl_4N_4O_2P_2Tc_2Te_2$ (1335,60 g.mol⁻¹). Rendimento 34% (0,024 mmol; 33 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; RMN ^{99}Tc (90,06 MHz, NH_4TcO_4 , 298K): $\delta = 709,64$ ppm; FT-IR (KBr, cm⁻¹): $\nu_s(C-H)_{aromático} = 3057$; $\nu_s(C-H) = 2968$; $\nu_s(NO) = 1753$ e 1728 ; $\nu_s(o-Py) = 1581$; $\nu_s(C=C) = 1479$; $\delta_p(C=C-H) = 1041$; $\delta_{fp}(C=C-H) = 746$.

4.3.2.8 Síntese do composto **12** – $[Cu(\mu-Te^oPy)-\kappa Te,N]_4$

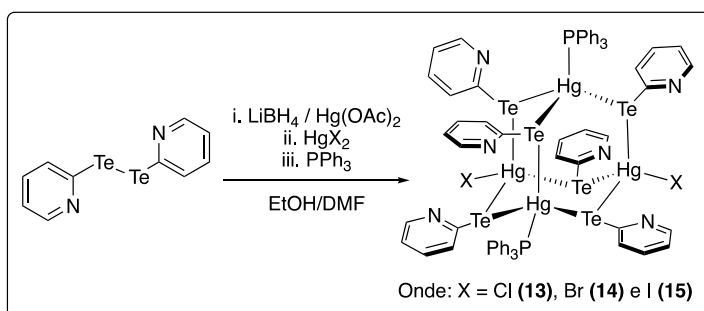


Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio, contendo 0,1 mmol (41,1 mg) do bis(2-piridinil)ditelano solubilizado em 8 mL de uma mistura de

tetrahidrofurano e álcool metílico (1/1; v/v), adicionou-se cloreto de cobre(I) (0,2 mmols; 20 mg). A mistura reacional foi agitada por 1 hora e, após esse período, filtrada. Após 4 dias, cristais amarelados foram coletados da solução mãe.

Propriedades do composto 12 – $[\text{Cu}(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})\text{-}\kappa\text{Te}_4\text{M}]_4$: Sólido amarelo estável ao ar; $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{Te}_4$ ($1076,95 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 89% (0,090 mmol; 96 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: acima de $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Análise Elementar: Teórico: C = 22,30%; H = 1,50%; N = 5,20%; Experimental: C = 22,32%; H = 1,49%; N = 5,18%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 2968$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) = 2923$; $\nu_{\text{s}}(\text{o-Py}) = 1574$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1544$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1042$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 780$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 456$.

4.3.2.9 Síntese dos compostos 13, 14 e 15 – $[\text{Hg}_4(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_6\text{X}_2]$



Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio e contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,1 mmol; 41,1 g) solubilizado em 6 mL de uma mistura de *N,N'*-dimetilformamida e álcool etílico (1/1; v/v), adicionou-se uma solução 2,0 M de tetrahidretoborato de lítio (0,2 mmol; 4 mg; 0,1 mL). Após ocorrer a redução do bis(2-piridinil)ditelano, adicionou-se acetato de mercúrio(II) (0,1 mmol; 32 mg) e o sistema reacional foi mantido sob agitação por 10 min. Em seguida, foi adicionado o respectivo haleto de mercúrio(II) (0,2 mmol) seguido do trifenilfosfano (0,2 mmol; 52,5 mg). A reação permaneceu sob agitação constante por 2 horas e, após isso, a solução foi filtrada sob Celite® e reservada para a evaporação do solvente. Após 3 dias, cristais amarelados foram obtidos da solução mãe.

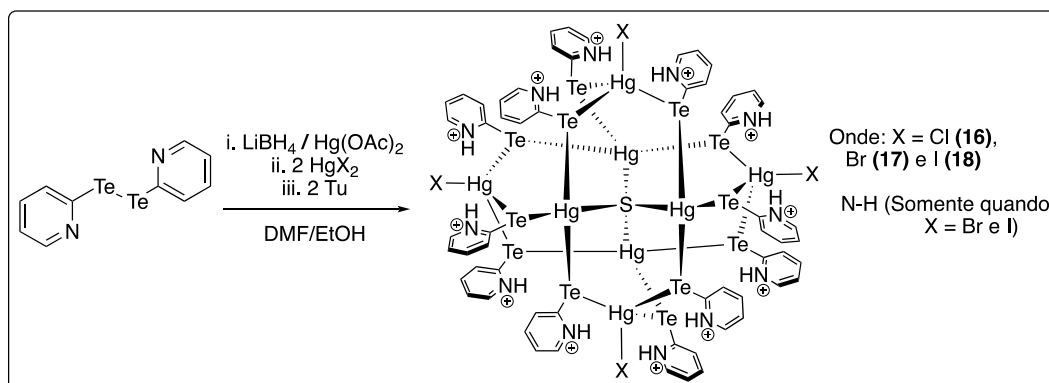
Propriedades do composto 13 – $[\text{Hg}_4(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Te}^{\circ}\text{Py})_6\text{Cl}_2]$: Sólido amarelo estável ao ar; $\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Te}_6\text{Hg}_4\text{P}_2\text{Cl}_2$ ($2631,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 46% (0,014 mmol; 36 mg)

baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 187,1-188 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 30,12%; H = 2,07%; N = 3,19%; Experimental: C = 30,22%; H = 2,12%; N = 3,23%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3036$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) = 2978$; $\nu_{\text{s}}(\text{o-Py}) = 1562$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1551$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1039$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 746$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 452$. Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1572$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1029$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 431$; $\nu_{\text{s}}(\text{Hg-Cl}) = 271$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-Hg}) = 137$.

Propriedades do composto 14 – $[\text{Hg}_4(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_6\text{Br}_2]$: Sólido amarelo estável ao ar; $\text{C}_{66}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Te}_6\text{Hg}_4\text{P}_2\text{Br}_2$ ($2720,89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 55% (0,017 mmol; 45 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: Acima de 200 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 29,13%; H = 2,00%; N = 3,09%; Experimental: C = 29,21%; H = 1,97%; N = 3,12%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 3046$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}) = 3030$; $\nu(\text{o-Py}) = 1561$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1550$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1039$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 741$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 452$. Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1553$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1040$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 429$; $\nu_{\text{s}}(\text{Hg-Br}) = 203$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-Hg}) = 176$.

Propriedades do composto 15 – $[\text{Hg}_4(\text{PPh}_3)_2(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_6\text{I}_2]\cdot\text{DMF}$: Sólido amarelo estável ao ar; $\text{C}_{69}\text{H}_{61}\text{N}_7\text{O}\text{Te}_6\text{Hg}_4\text{P}_2\text{I}_2$ ($2887,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 52% (0,015 mmol; 45 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: Acima de 200 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 28,16%; H = 1,93%; N = 2,99%; Experimental: C = 28,13%; H = 1,89%; N = 3,02%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})_{\text{aromático}} = 2971$; $\nu(\text{o-Py}) = 1617$; $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1560$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1071$; $\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}) = 741$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 419$. Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{s}}(\text{C=C}) = 1563$; $\delta_{\text{p}}(\text{C=C-H}) = 1073$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-C}) = 454$; $\nu_{\text{s}}(\text{Hg-I}) = 170$; $\nu_{\text{s}}(\text{Te-Hg}) = 104$.

4.3.2.10 Síntese dos compostos **16** – $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_{12}\text{SCl}_2]\cdot 5,25\text{DMF}$, **17** – $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_{11,07}(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{PyH})_{0,93}\text{SBr}_{2,93}]\cdot 7,62\text{DMF}$ e **18** – $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_{11,17}(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{PyH})_{0,83}\text{SI}_{2,83}]\cdot 7,25\text{DMF}$



Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio e contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,1 mmol; 41,1 mg) solubilizado em uma mistura de 6 mL de *N,N*-dimetilformamida e álcool etílico (1/1; v/v), adicionou-se uma solução 2,0M de tetrahidretoborato de lítio (0,2 mmol; 4 mg; 0,1 mL). Após ocorrer a redução do bis(2-piridinil)ditelano, adicionou-se acetato de mercúrio(II) (0,1 mmol; 32 mg) e o sistema reacional foi mantido sob agitação por 10 min. Em seguida, foram adicionados os respectivos haletos de mercúrio(II) (0,2 mmol) e tioureia (0,2 mmol; 15 mg). Após 2 horas de reação, a solução foi filtrada sob Celite® e reservada para a evaporação do solvente. Cristais amarelos foram obtidos da solução mãe após 2 dias.

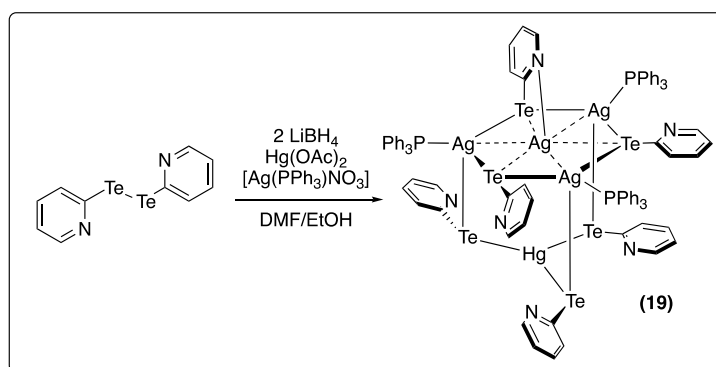
Propriedades do composto 16 – [Hg₈(μ-Te^oPy)₁₂SCl₂]-5,25DMF: Sólido amarelo estável ao ar; C₆₀H₄₈N₁₂Te₁₂Hg₈SCl₂ (4559,73 g.mol⁻¹). Rendimento 66% (0,011 mmol; 50 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 177,2-178 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 17,26%; H = 1,16%; N = 4,02%; Experimental: C = 17,21%; H = 1,14%; N = 4,10%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s(C-H)_{aromático} = 2923; ν_s(C-H) = 2853; ν_s(*o*-Py) = 1560; ν_s(C=C) = 1550; δ_p(C=C-H) = 1038; δ_{fp}(C=C-H) = 753; ν(Te-C) = 450. Raman (cm⁻¹): ν_s(C=C) = 1553; δ_p(C=C-H) = 1038; ν_s(Te-C) = 452; ν_s(Hg-Cl) = 254; ν_s(Te-Hg) = 116.

Propriedades do composto 17 – [Hg₈(μ-Te^oPy)_{11,07}(μ-Te^oPyH)_{0,93}SBr_{2,93}]-7,62DMF: Sólido amarelo estável ao ar; C₆₀H₅₀N₁₂Te₁₂Hg₈SBr₄ (4897,32 g.mol⁻¹). Rendimento 45,5% (0,007 mmol; 37 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 186,1-187 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 16,28%; H = 1,14%; N = 3,80%; Experimental: C = 16,31%; H = 1,12%; N = 3,78%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s(N-H)_{aromático} = 3416; ν_s(C-H)_{aromático} = 3032; ν_s(C-H) = 2923; ν_s(*o*-Py) = 1561; ν_s(C=C) = 1550; δ_p(C=C-H) = 1039; δ_{fp}(C=C-H) = 754; ν(Te-C) = 451. Raman (cm⁻¹): ν_s(C=C) = 1553; δ_p(C=C-H) = 1038; ν_s(Te-C) = 452; ν_s(Hg-Br) = 253; ν_s(Te-Hg) = 111.

Propriedades do composto 18 – [Hg₈(μ-Te^oPy)_{11,17}(μ-Te^oPyH)_{0,83}SI_{2,83}]-7,25DMF: Sólido amarelo estável ao ar; C₆₀H₅₀N₁₂Te₁₂Hg₈SI₄ (4995,47 g.mol⁻¹). Rendimento 46% (0,008 mmol; 38 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 177,2-178 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 15,62%; H = 1,09%; N = 3,64%; Experimental: C = 15,67%; H = 1,11%; N = 3,61%; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν_s(N-H)_{aromático} = 3415; ν_s(C-

$\nu_{\text{aromático}} = 3032$; $\nu_{\text{s(C-H)}} = 2925$; $\nu_{\text{s(o-Py)}} = 1561$; $\nu_{\text{s(C=C)}} = 1550$; $\delta_{\text{p(C=C-H)}} = 1039$; $\delta_{\text{fp(C=C-H)}} = 754$; $\nu(\text{Te-C}) = 451$. Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{s(C=C)}} = 1552$; $\delta_{\text{p(C=C-H)}} = 1039$; $\nu_{\text{s(Te-C)}} = 452$; $\nu_{\text{s(Te-Hg)}} = 119$; $\nu_{\text{s(Hg-I)}} = 108$

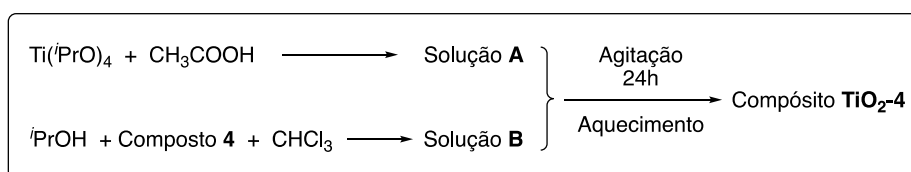
4.3.2.11 Síntese do composto **19** – $[\text{HgAg}_4(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_3(\mu_3\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_3]$



Em um balão de duas bocas sob atmosfera de argônio e contendo bis(2-piridinil)ditelano (0,12 mmol; 50 mg), em 6 mL de uma mistura de *N,N*-dimetilformamida e álcool etílico (1/1; v/v), adicionou-se tetra-hidretoborato de lítio (0,2 mmol; 4 mg; 0,1 mL). Após ocorrer a redução do bis(2-piridinil)ditelano, adicionou-se acetato de mercúrio(II) (0,04 mmol; 13 mg) e nitrato de trifetilfosfanoprata(I) (0,162 mmol; 70 mg). O sistema reacional foi mantido sob agitação por duas horas e após foi filtrado sob Celite®. A solução foi reservada para evaporação do solvente e, após dois dias, cristais amarelos foram obtidos da solução mãe.

Propriedades do composto 19 – $[\text{HgAg}_4(\text{PPh}_3)_3(\mu\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_3(\mu_3\text{-Te}^{\text{o}}\text{Py})_3]$: Sólido amarelo estável ao ar; $\text{C}_{84}\text{H}_{69}\text{N}_6\text{Te}_6\text{Ag}_4\text{HgP}_3$ (2653,07 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Rendimento 42% (0,013 mmol; 33 mg) baseado no bis(2-piridinil)ditelano; P.F: 191,4-192 °C; Análise Elementar: Teórico: C = 38,03%; H = 2,62%; N = 3,17%; Experimental: C = 38,07%; H = 2,60%; N = 3,21%; FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu_{\text{s(C-H)}}_{\text{aromático}} = 3064$; $\nu_{\text{s(C-H)}} = 2964$; $\nu(\text{o-Py}) = 1559$; $\nu_{\text{s(C=C)}} = 1541$; $\delta_{\text{p(C=C-H)}} = 1024$; $\delta_{\text{fp(C=C-H)}} = 742$; $\nu(\text{Te-C}) = 419$. Raman (cm^{-1}): $\nu_{\text{s(C=C)}} = 1550$; $\delta_{\text{p(C=C-H)}} = 1027$; $\nu_{\text{s(Te-C)}} = 453$; $\nu_{\text{s(Te-Hg)}} = 175$; $\nu_{\text{s(Te-Ag)}} = 118$.

4.3.2.12 Preparo do compósito TiO_2-4 e teste da sua atividade fotocatalítica

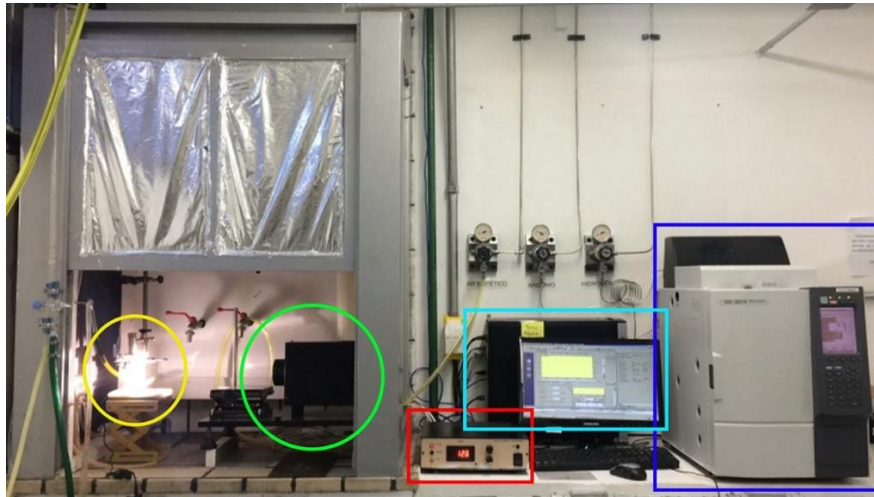


O preparo realizado foi baseado no procedimento sol-gel descrito por Hanzl (2009) onde, em um frasco de vidro, adicionou-se isopropóxido de titânio(IV) (1 mmol), como o precursor do TiO_2 , e ácido acético (4 mmol). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente (solução A). Em um segundo frasco, adicionou-se o composto **4** (0,05 mmol) solubilizado em uma mistura de álcool isopropílico (4 mmol) e clorofórmio para a solubilização completa do sensibilizador (solução B). Após, as duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação constante por 24h. Após esse tempo, o sistema foi submetido a um aquecimento de 100 °C até a completa evaporação dos solventes.

Teste da atividade fotocatalítica do compósito TiO_2-4 para a produção de hidrogênio gasoso a partir da quebra fotolítica da água

Em um reator de quartzo contendo água Milli-Q® (18,2 mL) e trietanolamina (1,8 mL) como reagente de sacrifício, adicionou-se o compósito TiO_2-4 (10 mg). A solução foi purgada com argônio a fim de uniformizar a pressão do interior do reator. Antes de iniciar a reação, uma alíquota foi coletada e analisada por cromatografia gasosa com a finalidade de confirmar a inexistência de gás hidrogênio ($t = 0$ min). Após isso, o reator contendo a mistura foi exposto a um feixe de luz gerado por um simulador solar, composto por uma lâmpada de Xe/Hg com potência de 300 W cuja intensidade de 1470 W/m² foi ajustada com o auxílio de um piranômetro. A evolução do $H_2(g)$ foi acompanhada através da coleta de alíquotas de 500 μ L do gás com o auxílio de uma seringa em intervalos de 35 min por um tempo de 6 horas. A Figura 12 ilustra o sistema utilizado para a realização do experimento.

Figura 12 – Sistema de análise utilizado no experimento de fotocatalise. Círculo amarelo: Reator de quartzo contendo a solução do compósito I em trietanolamina e água ultrapura. Círculo verde: Simulador solar com lâmpada de Xe/Hg. Quadrado vermelho: Controlador de intensidade da lâmpada. Quadrado azul escuro: Cromatógrafo. Quadrado azul claro: Computador para análise dos dados



Fonte: Autoria própria.

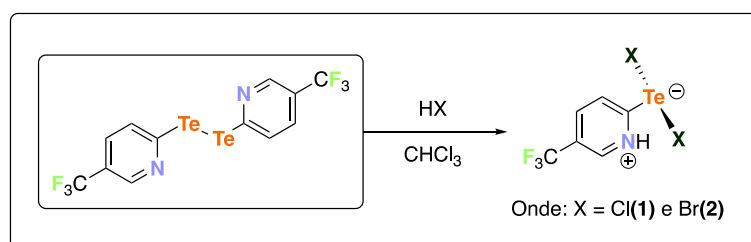
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Todos os compostos apresentados neste trabalho foram sintetizados no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, com exceção dos compostos **1**, **2**, **9**, **10** e **11**, obtidos durante o período de doutorado realizado no Instituto de Química da Freie Universität Berlin.

5.1 ZWITTERÍONS

Os compostos **1** e **2** foram obtidos da reação do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano com os respectivos hidrácidos em clorofórmio, conforme mostrado no Esquema 1.

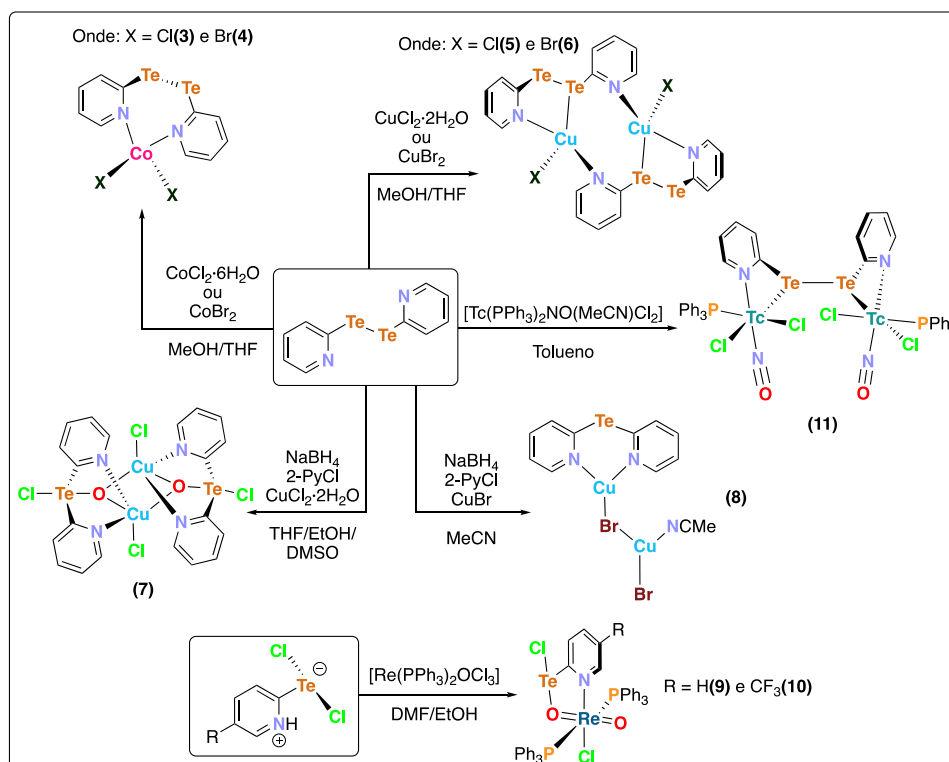
Esquema 1: Rota sintética utilizada para obtenção dos di-haletos de 5-trifluorometil-2-piridiniltelúrio(II)



5.2 COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os compostos **3**, **4**, **5** e **6** foram obtidos de reações do bis(2-piridinil)ditelano com os respectivos sais metálicos em uma mistura de metanol e tetraidrofurano. Compostos **7** e **8** foram obtidos da geração *in situ* do 2-piridinilteluroolato seguido da adição do respectivo sal metálico. Os compostos **9** e **10** foram obtidos da reação dos respectivos cloretos de ariltelúrio(II) com o derivado de rênio $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{OCl}_3]$ em uma mistura de *N,N*-dimetilformamida e etanol e o composto **11** foi obtido da reação do bis(2-piridinil)ditelano com o derivado de tecnécio $[\text{TcNO}(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})\text{Cl}_2]$ em tolueno. O Esquema 2 mostra, de maneira geral, as rotas utilizadas para a obtenção destes compostos.

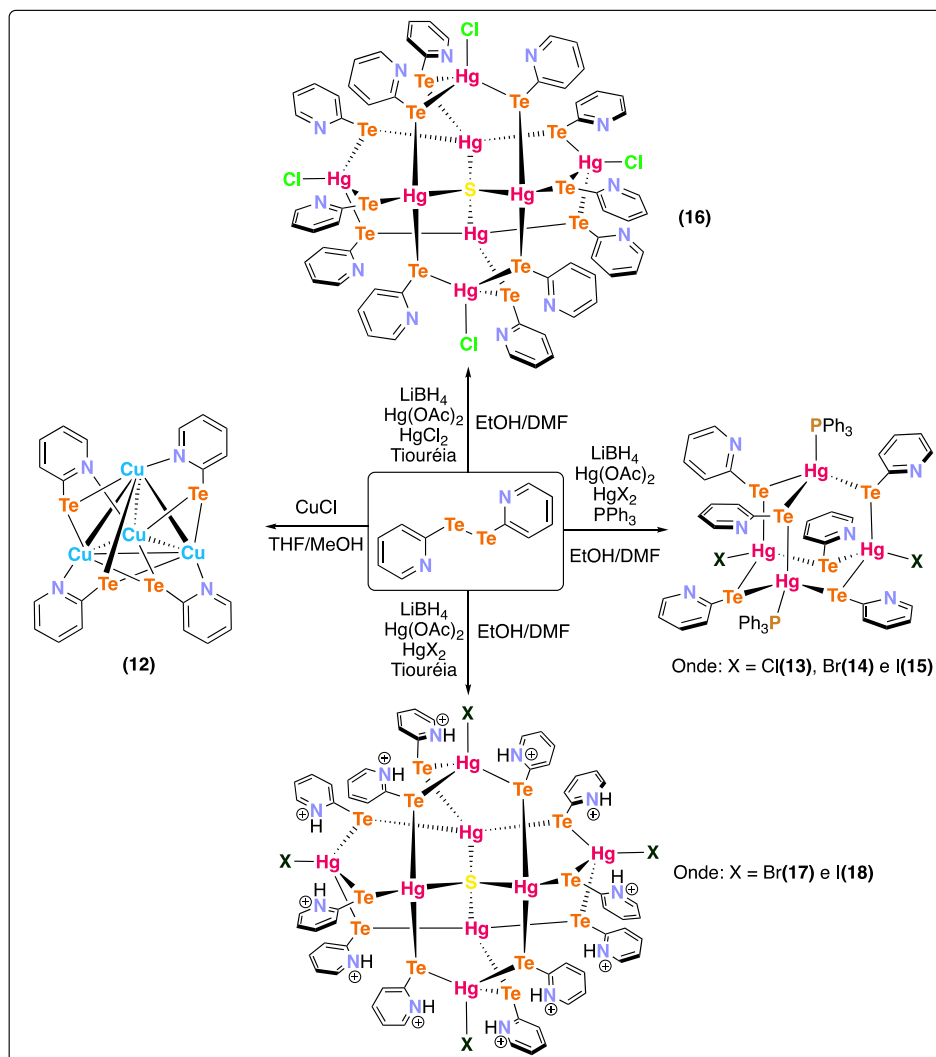
Esquema 2 – Rotas sintéticas utilizadas para obtenção dos compostos de coordenação simples obtidos derivados de reações com o bis(2-piridinil)ditelano e bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano



5.3. CLUSTERS

O composto **12** foi obtido da reação do bis(2-piridinil)ditelano com cloreto de trifenilfosfanocobre(I) em uma mistura de tetraidrofurano e metanol. Compostos **13**, **14** e **15** foram obtidos da reação de redistribuição envolvendo o di(2-piridinil)teluroato(1-) de mercúrio(II) gerado *in situ* com os respectivos sais de mercúrio(II) e trifenilfosfano. Os compostos **16**, **17**, e **18** foram sintetizados de maneira análoga aos compostos **13**, **14** e **15**, porém, trocando-se o trifenilfosfano por tiourea. O Esquema 3 mostra, de maneira geral, as rotas sintéticas utilizadas para a obtenção desses compostos.

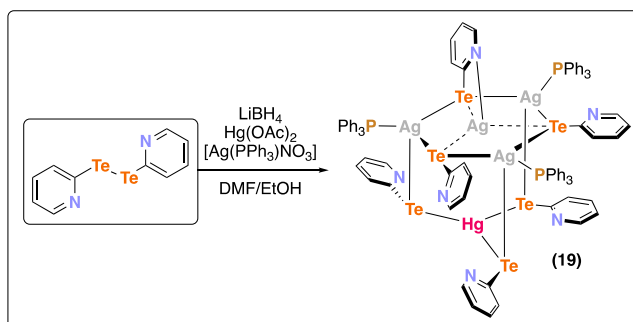
Esquema 3 – Rota sintética para obtenção dos *clusters* derivados do bis(2-piridinil)ditelano



5.3.1 Cluster Heteronuclear

O composto **19** foi obtido da reação do di(2-piridinil)teluroato(1-) de mercúrio(II) gerado *in situ* com o complexo $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)\text{NO}_3]$ em uma mistura de *N,N*-dimetilformamida e etanol, conforme mostra o Esquema 4.

Esquema 4 – Rota sintética para obtenção do *cluster* heteronuclear derivado do bis(2-piridinil)ditelano.

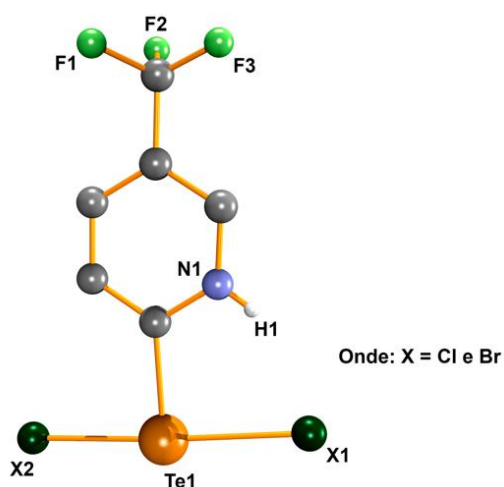


5.5 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS OBTIDOS

5.5.1 Compostos 1 e 2 – $\text{H}(\text{Tfpy})\text{TeX}_2$

Os compostos **1** e **2** foram obtidos da reação do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano com os respectivos hidrácidos em clorofórmio. Nesses compostos, o átomo de telúrio apresenta uma geometria em forma de T, onde estão ligados a ele um átomo de carbono proveniente do grupamento orgânico piridina substituído e dois ligantes aniônicos X^- (onde $\text{X} = \text{Cl}$ (**1**) ou Br (**2**)), como mostra a Figura 13.

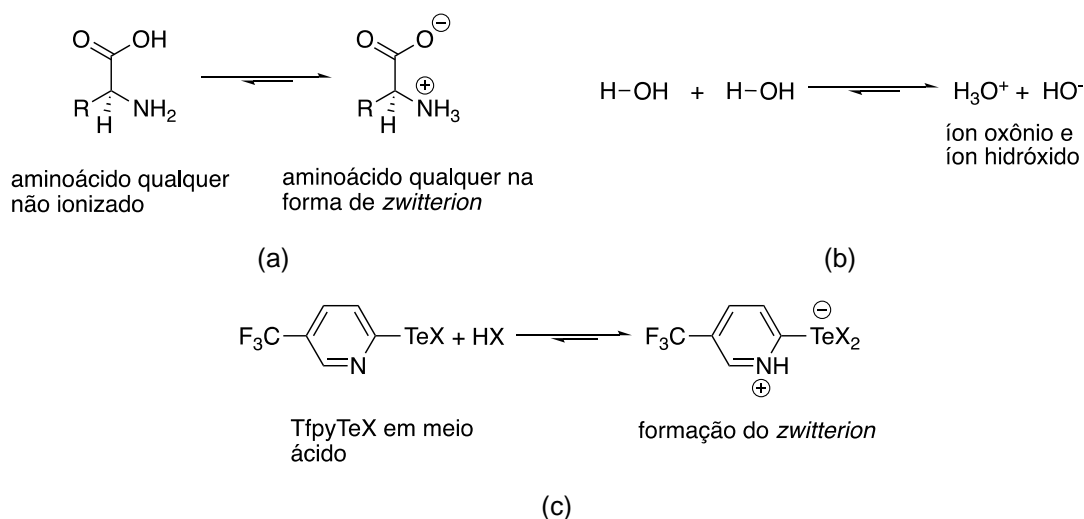
Figura 13 – Representação da estrutura molecular dos compostos **1** e **2**. Os átomos de hidrogênio do grupamento orgânico (com exceção do hidrogênio do piridínio) foram omitidos para maior clareza



Fonte: Autoria própria.

Embora o átomo de telúrio possua um número de oxidação de 2+, ao avaliarmos a eletronegatividade dos átomos de carbono e telúrio (2,55 e 2,1, respectivamente), pode-se considerar o grupamento orgânico como um ligante de caráter aniônico e assim, somados aos outros dois ligantes X^- , o átomo de telúrio adquire uma carga formal no valor de -1 . Sendo assim, para fechar o balanço de cargas, o átomo de nitrogênio do grupamento orgânico encontra-se protonado. Este tipo de composto é comumente conhecido como *zwitterion* (do alemão *zwitter*, que significa híbrido). Ou seja, é um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em átomos diferentes, semelhante ao que ocorre com os aminoácidos (MOSS; SMITH; TAVERNIER, 1995) (Figura 14a). No caso dos compostos **1** e **2**, ocorre a formação de um composto do tipo *zwitterion* (Figura 14c), porém, através de um mecanismo intermolecular semelhante ao que acontece na autoionização da água (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018) (Figura 14b).

Figura 14 – Representação esquemática da formação de *zwitterions* e pares ácido-base: (a) Equilíbrio de autoionização intramolecular dos aminoácidos. (b) Processo intermolecular de autoionização (reação ácido-base) da água. (c) Processo intermolecular (reação ácido-base) formação de espécies *zwitteriônicas* entre espécies TfpyTeX e HX



Fonte: Autoria própria.

Através da análise das distâncias de ligação, com o auxílio da difração de raios X em monocristal, foi possível verificar ligações de hidrogênio clássicas as quais possuem valores que concordam com os já reportados por da Silva et al. (2017) na

literatura para este tipo de composto. A Tabela 1 mostra os dados de distâncias e ângulos de ligação para estes compostos e os valores da literatura.

Tabela 1 – Comparação com os dados de distâncias e ângulos de ligações de hidrogênio dos compostos **1** e **2** com a literatura

	Literatura Cl	Literatura Br	Composto 1	Composto 2
$d_{\text{doador-aceptor}}$ (Å)	3,0477(2)	3,1389(2)	2,9757(5)	3,0846(2)
$d_{\text{hidrogênio-aceptor}}$ (Å)	2,4101(9)	2,4646(3)	2,3413(5)	2,3445(1)
$\text{ângulo}_{\text{doador-H-aceptor}}$ (°)	131,396	135,884	147,1600	144,7040

Os dados $d_{\text{doador-aceptor}}$ (Å), $d_{\text{hidrogênio-aceptor}}$ (Å) e $\text{ângulo}_{\text{doador-H-aceptor}}$ (°) referem-se a $d_{\text{N-X}}$, $d_{\text{H-X}}$ e $\text{âng}_{\text{N-H-X}}$, respectivamente. O desvio padrão está representado entre parênteses.

Através da análise por espectroscopia Raman confocal (Anexos C3 e C4) foi possível obter informações características para os compostos tais como picos referentes às ligações C–F, Te–C, Te–Cl e Te–Br. A Tabela 2 descreve os valores obtidos para os compostos **1** e **2**.

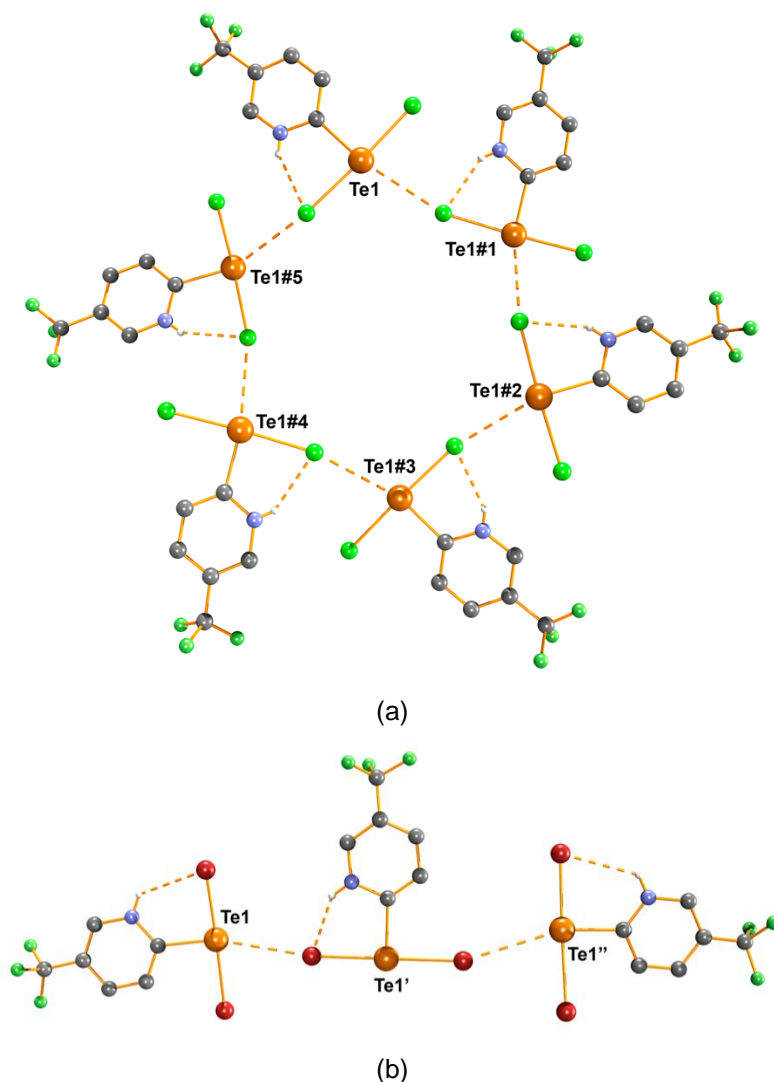
Tabela 2 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para os compostos **1** e **2**.

Picos (cm^{-1})	Atribuição
1231 (1) e 1233 (2)	$\nu_{\text{C-F}}^1$
236 (1) e 268 (2)	$\nu_{\text{Te-C}}^2$
284 e 260	$\nu_{\text{Te-Cl}}^3$
189 e 167	$\nu_{\text{Te-Br}}^3$

Valores suportados pela literatura: ¹(LEE et al., 2001); ²(SANDMANN et al., 1994); ³(DANCE; MCWHINNIE, 1975).

No estado sólido, é possível verificar, para ambos os compostos, interações Te...X (Figura 15) com distâncias de 3,4632(13) e 3,5534(16) Å (onde X = Cl e Br, respectivamente). Este tipo de interação já foi reportado na literatura (DA SILVA et al., 2017) e as distâncias de ligação possuem valores de 3,7524(7) e 3,6052(4) Å para os derivados de cloro e bromo respectivamente.

Figura 15 – (a) Representação da estrutura pseudo-hexagonal considerando as interações Te...Cl. (b) Representação das interações Te...Br devido ao empacotamento cristalino. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos piridina (com exceção dos hidrogênios do piridínio) foram omitidos para maior clareza

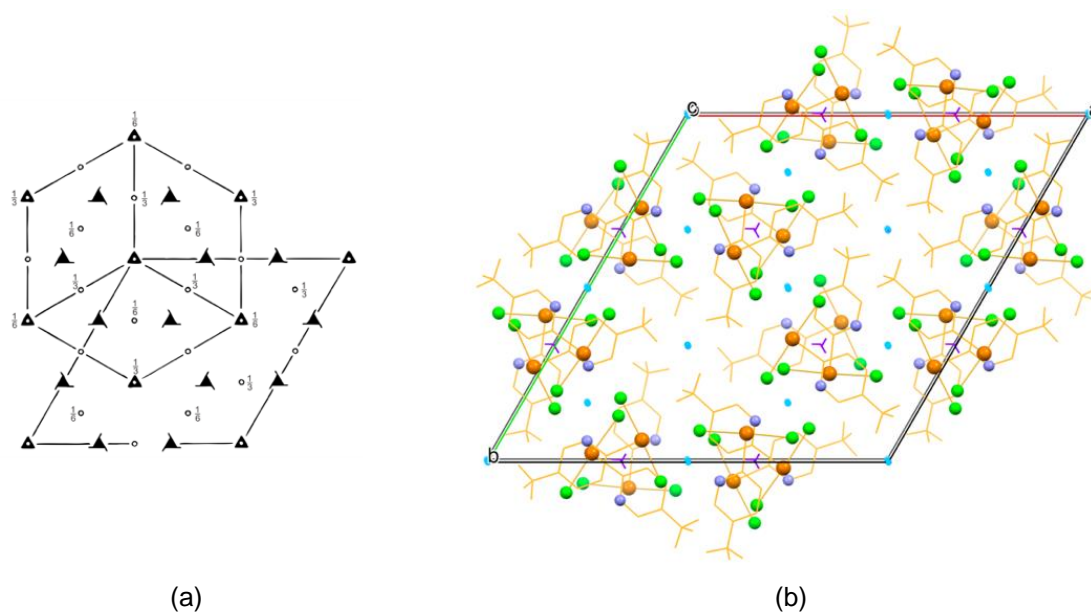


Os átomos de Te, bem como os outros átomos a ele conectados, foram gerados pelas seguintes operações de simetria: **Te1#1** ($2/3 + y, 1/3 - x + y, 1/3 - z$); **Te1#2** ($1 - x + y, -x, z$); **Te1#3** ($2/3 - x, -2/3 - y, 1/3 - z$); **Te1#4** ($-y, -1 + x - y, z$); **Te1#5** ($-1/3 + x - y, -2/3 + x, 1/3 - z$); **Te1'** ($-1/2 + x, 1/2 + y, 1 + z$) e **Te1''** ($-x, y, 5/2 - z$).

Fonte: Autoria própria.

O composto **1** cristaliza no sistema cristalino trigonal, grupo espacial $R\bar{3}$, número 148 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 16 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 16 – Representação da cela unitária do composto **1** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $R\bar{3}$ extraídos da *International Tables for Crystallography*

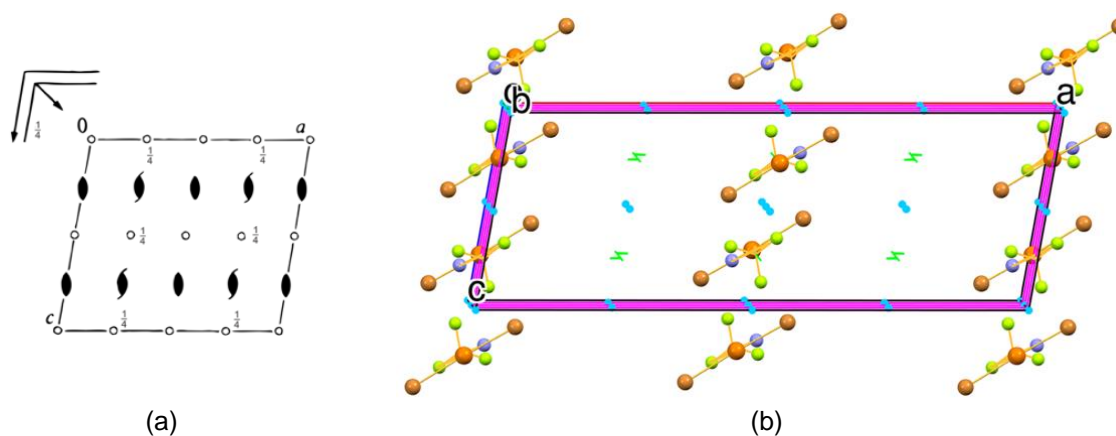


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002) são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{3}$) e linhas lilás com flechas (eixos de rotação-translação 3_2). Os átomos de carbono e flúor são mostrados na forma de linhas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

O composto **2** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$, número 15 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 17 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 17 – Representação da cela unitária do composto **2** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $C2/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



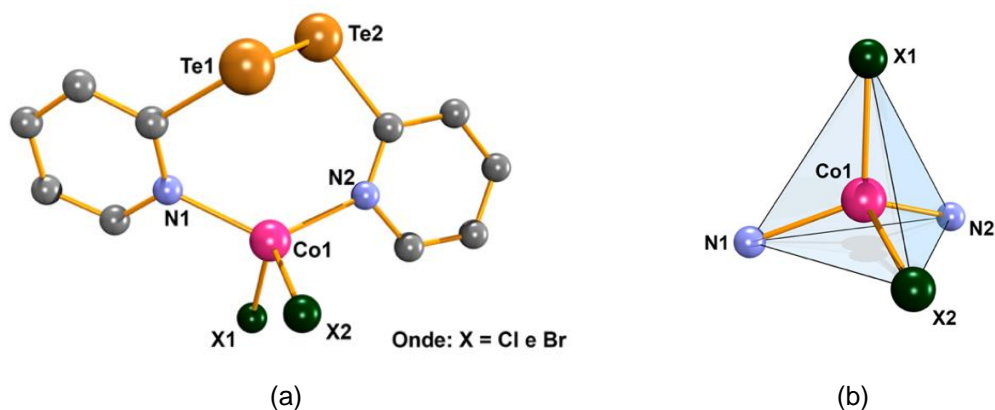
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002) são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$), linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosas (planos de espelhamento-deslizamento glide c). Os átomos de carbono são mostrados na forma de linhas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

5.5.2 Compostos **3** e **4** – $[\text{Co}(\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N,N}')\text{X}_2]$

Os compostos **3** e **4** foram obtidos da reação do bis(2-piridinil)ditelano solubilizado em tetraidrofurano e cloreto de cobalto(II) hexaidratado (composto **3**) ou brometo de cobalto(II) (composto **4**) solubilizado em metanol. Através da análise por difração de raios X em monocristal pode-se perceber que, nestes compostos, o átomo de cobalto coordena-se aos átomos de nitrogênio provenientes do ligante bis(2-piridinil)ditelano formando um composto com denticidade do tipo $\kappa\text{-N,N}'$ (Figura 18). Esse comportamento reforça a ideia de que ácidos de Lewis duros, como é o caso de Co^{II} , coordenam-se, preferencialmente, a uma base de Lewis de maior dureza (neste caso, o nitrogênio). O centro metálico de cobalto(II) adota uma geometria tetraédrica, onde, além dos dois átomos de nitrogênio, dois ligantes cloreto (**3**) ou brometo (**4**) compõem sua esfera de coordenação. A Tabela 3 mostra os comprimentos e ângulos de ligações para o composto.

Figura 18 – Projeção da estrutura molecular dos compostos **3** e **4** (a) e representação do poliedro de coordenação ao redor do centro metálico de Co^{II}. Os átomos de hidrogênio pertencentes ao grupamento piridina foram omitidos para maior clareza



Fonte: Autoria própria.

Através da análise por espectroscopia Raman confocal dos compostos **3** e **4** (Anexos C5 e C6) foi possível obter informações características para os compostos tais como picos referentes às ligações C–Te, Co–Cl, Co–Br, N–Co e Te–Te, corroborando com a coordenação do ligante em modo neutro (tendo em vista os valores encontrados para a ligação Te–Te) em um centro metálico de cobalto. Os valores correspondentes a esses picos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para os compostos **3** e **4**

Região (cm ⁻¹)	Atribuição
461, 452 (3) e 457 (4)	$\nu_{\text{C-Te}}^1$
273	$\nu_{\text{Co-Cl}}^2$
236	$\nu_{\text{Co-Br}}^2$
285 (3) e 284 (4)	$\nu_{\text{N-Co}}^3$
187 (3) e 196 (4)	$\nu_{\text{Te-Te}}^{4,5}$

Valores suportados pela literatura: ¹(DANCE; MCWHINNIE, 1975); ²(SALAMA; SCHUGAR; SPIRO, 1979), ³(TORREGGIANI; TADDEI; FINI, 2002), ⁴(TVERJANOVICH et al., 2018); ⁵(SANDMAN et al., 1994).

Ao compararmos alguns comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **3** e **4** com o análogo contendo selênio no lugar do átomo de telúrio (2,2430 e 2,2690 Å para ligação Cl–Co e 2,0370 e 2,0650 Å para a ligação N–Co)

(THONE; VANCEA; JONES, 2010), não observou-se uma diferença muito grande entre os valores de distância de ligação. Já os ângulos de ligação possuem uma diferença ligeiramente maior quando comparados com a literatura. Isso deve-se ao fato de o átomo de telúrio ser maior do que o átomo de selênio, proporcionando assim uma influência estérica que causa um aumento no ângulo de ligação, principalmente entre os átomos de N–Co–Cl ($98,710^\circ$ comparados com $112,893^\circ$ **(3)**) e entre os átomos de N–Co–N ($122,200^\circ$ comparados com $127,338^\circ$ **(3)**). A Tabela 4 mostra a lista de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **3** e **4**.

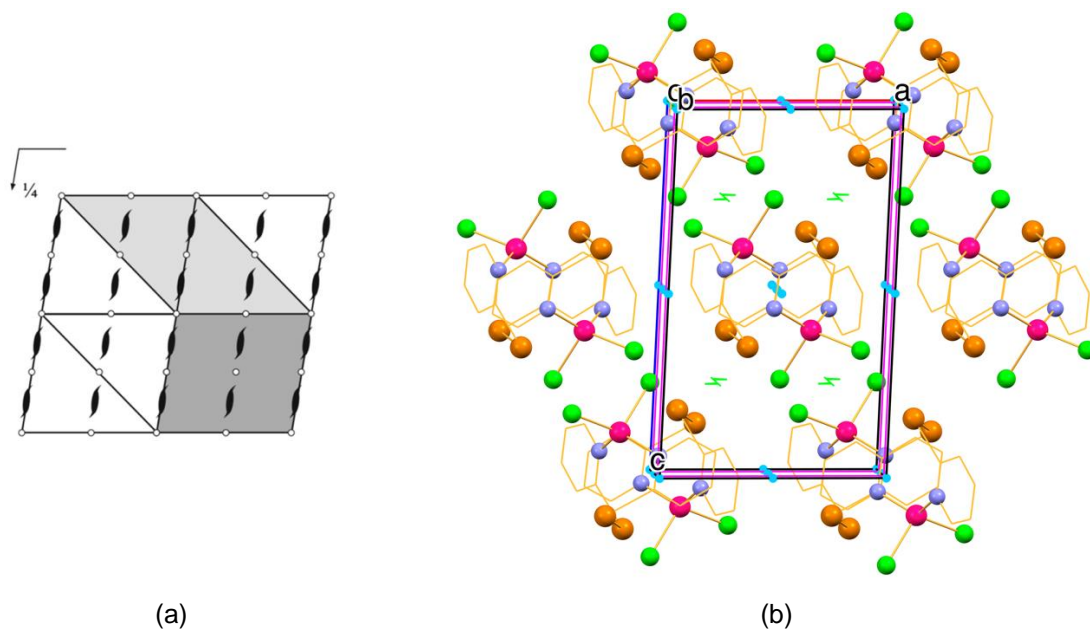
Tabela 4 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **3** e **4**

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação ($^\circ$)	
N(1)–Co(1)	2,0472(2) (3)	N(1)–Co(1)–X(1)	100,468(5) (3)
	2,0483(6) (4)		100,090(2) (4)
N(2)–Co(1)	2,0647(2) (3)	N(1)–Co(1)–X(2)	112,893(5) (3)
	2,0616(6) (4)		105,055(2) (4)
X(1)–Co(1)	2,2829(5) (3)	N(1)–Co(1)–N(2)	127,338(6) (3)
	2,3887(1) (4)		131,714(2) (4)
X(2)–Co(1)	2,2484(6) (3)	N(2)–Co(1)–Cl(1)	100,717(5) (3)
	2,3873(1) (4)		101,511(2) (4)
			105,451(5) (3)
		N(2)–Co(1)–Cl(2)	105,351(2) (4)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

O composto **3** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/n$, número 14 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 19 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 19 – Representação da cela unitária do composto **3** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/n$ extraídos da *International Tables for Crystallography*

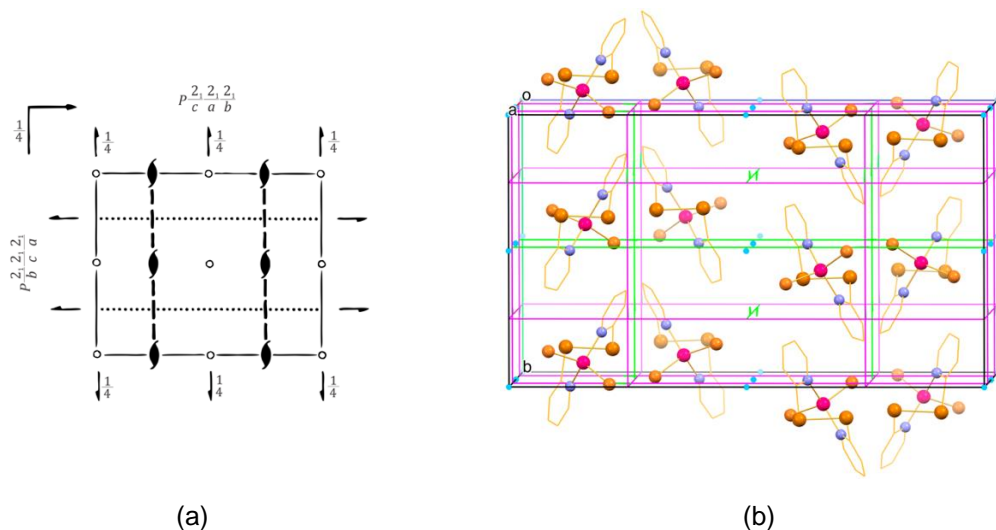


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002) são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$), linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosas (plano de espelhamento-deslizamento glide n). Os átomos de carbono são mostrados na forma de linhas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

Já o composto **4** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $Pbca$, número 61 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 20 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 20 – Representação da célula unitária do composto **4** com o conteúdo de célula e os operadores de simetria contidos no grupo espacial *Pbca* extraídos da *International Tables for Crystallography*

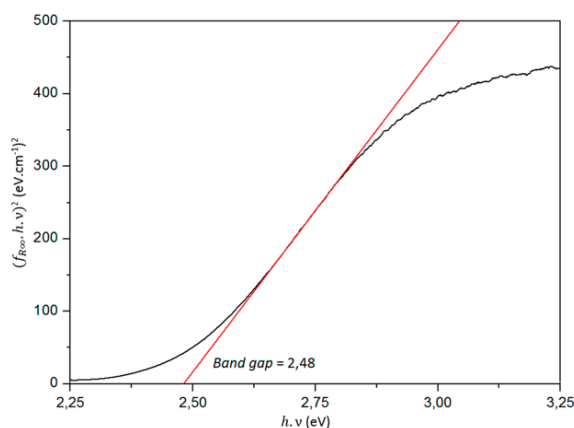


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002) são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$), paralelogramos rosas/linhas verdes (planos de espelhamento deslizamento) e linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1). Os átomos de carbono são mostrados na forma de linhas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

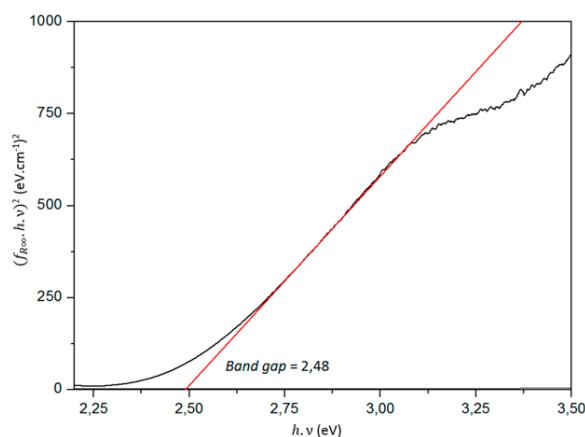
Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

Os compostos tiveram ainda seus valores de *band gap* estimados com base nos seus espectros UV-Vis em refletância difusa (Anexos F1 e F2). Os valores de E_g determinados por extrapolação para os compostos **3** e **4** são ambos no valor de 2,48 eV, conforme pode ser observado nos gráficos de Tauc exibidos na Figura 21.

Figura 21 – Gráficos de Tauc para os compostos **3** (a) e **4** (b).



(a)



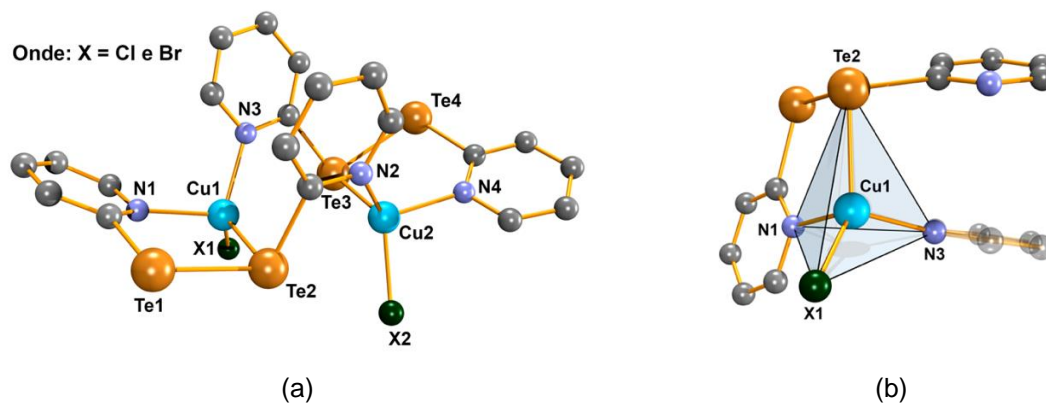
(b)

Fonte: Autoria própria.

5.5.3. Compostos 5 e 6 - $[\text{Cu}(\text{Py}_2\text{Te}_2)\text{-}\kappa\text{N}^1, \text{Te}^2, \text{N}^2]\text{X}_2$

Os compostos **5** e **6** foram obtidos da reação do ligante bis(2-piridinil)ditelano em tetraidrofurano e cloreto de cobre(II) di-hidratado (**5**) ou brometo de cobre(II) (**6**) solubilizado em metanol. Nestas reações, o átomo de cobre(II) sofreu uma redução passando para cobre(I). A análise por difração de raios X em monocristal mostra que, nestes compostos, o ligante comportou-se como um quelante do tipo $\kappa\text{-N}$, $\kappa\text{-Te}$ (Figura 22). Este comportamento difere do ocorrido nos compostos **3** e **4** (onde o ligante coordenou-se ao centro metálico somente pelos átomos de nitrogênio) e a explicação para essa diferença dá-se ao fato de o átomo de Cu^{I} ser um ácido de Lewis mais macio do que o átomo de Co^{II} . Sendo assim, coordena-se mais facilmente a uma base macia (neste caso, os átomos de telúrio). Ambos compostos são dímeros, nos quais dois centros metálicos de cobre(I) adotam uma geometria tetraédrica e as suas esferas de coordenação são compostas por dois átomos de nitrogênio provenientes de dois ligantes bis(2-piridinil)ditelano diferentes, um átomo de telúrio e um ligante cloreto (**5**) ou brometo (**6**).

Figura 22 – Projeção da estrutura molecular dos compostos **5** e **6** (a) representação do poliedro de coordenação ao redor do centro metálico de Cu^I (b). Para um maior entendimento, os átomos de hidrogênio pertencentes aos grupamentos piridina foram omitidos e o grupamento piridina pertencente a um segundo bis(2-piridinil)ditelano foi representado com uma coloração mais clara (b)



Fonte: Autoria própria.

Através da análise por espectroscopia Raman confocal do composto **5** (Anexo C7), foi possível observar um pico em 176 cm^{-1} referente ao estiramento Te–Te demonstrando o modo de coordenação neutro do ligante como se pôde observar para os compostos contendo o centro metálico de cobalto. A Tabela 5 mostra os demais picos selecionados para o composto **5**.

Tabela 5 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para o composto **5**

Pico (cm^{-1})	Atribuição
273	$\nu_{\text{Cu-Cl}}^1$
176	$\nu_{\text{Te-Te}}^{2,3}$
249	$\nu_{\text{N-Cu}}^4$

Valores suportados pela literatura: ¹(FROST et al., 2002); ²(TVERJANOVICH et al., 2018); ³(SANDMAN et al., 1994); ⁴(MISCOWSKI et al., 1975).

As distâncias de ligação Te–Cu (2,5658 (**5**) e 2,5597 (**6**) Å) também confirmam o modo de coordenação neutro do átomo de telúrio através da doação de um par de elétrons para um centro metálico de Cu^I, pois valores semelhantes foram observados na literatura para este tipo de sistema (POROPUDAS et al., 2013). A Tabela 6 mostra outros comprimentos de ligação e ângulos selecionados para os compostos **5** e **6**.

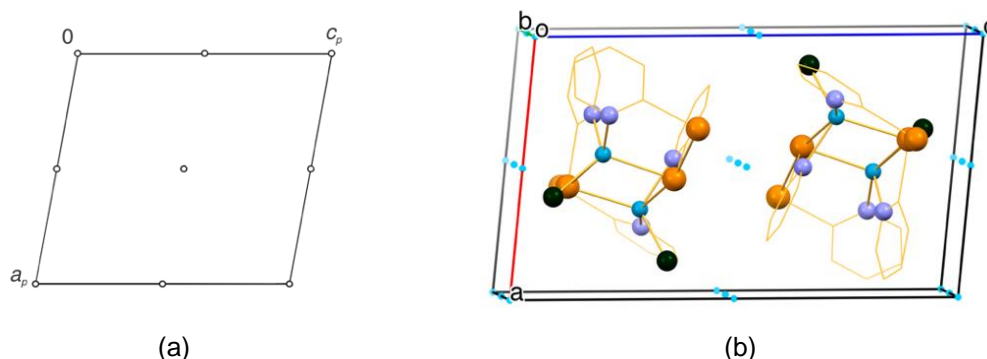
Tabela 6 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **5** e **6**

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(2)–Cu(1)	2,5658(6) (5)	N(1)–Cu(1)–N(3)	105,795(2) (5)
	2,5597(7) (6)		105,752(1) (6)
Te(3)–Cu(2)	2,5519(6) (5)	N(2)–Cu(2)–N(4)	100,500(2) (5)
	2,5529(7) (6)		100,362(1) (6)
Cu(1)–X(1)	2,2637(2) (5)	N(1)–Cu(1)–X(1)	104,354(1) (5)
	2,3963(9) (6)		104,809(1) (6)
Cu(2)–X(2)	2,2501(2) (5)	N(3)–Cu(1)–X(1)	112,914(1) (5)
	2,3803(8) (6)		113,510(7) (6)
N(1)–Cu(1)	2,0937(4) (5)	N(2)–Cu(2)–X(2)	115,789(1) (5)
	2,0902(4) (6)		117,471(7) (6)
N(3)–Cu(1)	2,0424(4) (5)	N(4)–Cu(2)–X(2)	108,622(1) (5)
	2,0468(2) (6)		107,989(9) (6)
N(2)–Cu(2)	2,0775(5) (5)	Te(2)–Cu(1)–X(1)	124,356(5) (5)
	2,0676(3) (6)		122,292(3) (6)
N(4)–Cu(2)	2,0964(4) (5)	Te(3)–Cu(2)–X(2)	121,051(4) (5)
	2,0858(3) (6)		119,346(3) (6)
		Te(2)–Cu(1)–N(1)	101,335(9) (5)
			101,574(9) (6)
		Te(2)–Cu(1)–N(3)	106,039(1) (5)
			107,013(8) (6)
		Te(3)–Cu(2)–N(2)	106,678(1) (5)
			106,831(8) (6)
		Te(3)–Cu(2)–N(4)	101,294(1) (5)
			102,039(8) (6)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

Os compostos **5** e **6** cristalizam no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 23 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 23 – Representação da cela unitária dos compostos **5** e **6** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$ extraídos da *International Tables for Crystallography*

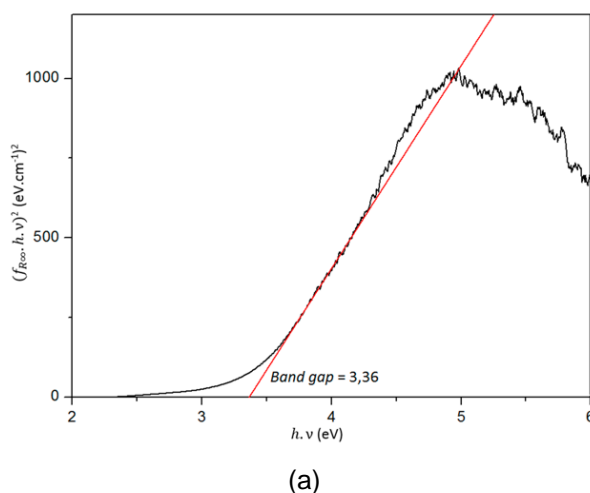


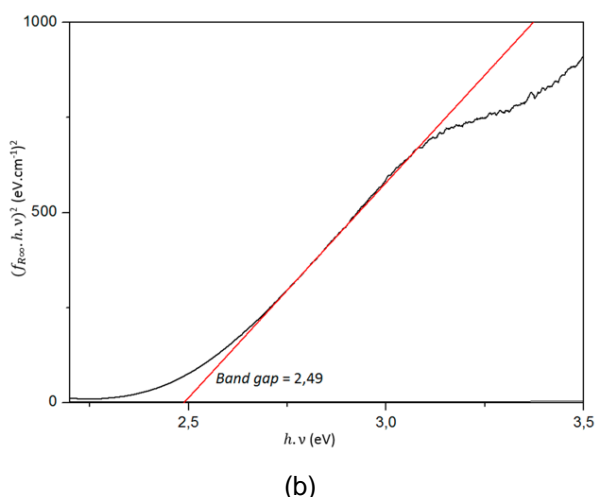
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$). Os átomos de carbono são mostrados na forma de linhas e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

Os compostos tiveram ainda seu valor de *band gap* estimados com base em gráficos de Tauc construídos a partir dos seus espectros de refletância difusa (Anexos F3 e F4). Os valores de E_g para os compostos **5** e **6** são de 3,36 eV e 2,49 eV respectivamente. A Figura 24 mostra os Gráficos de Tauc para os compostos.

Figura 24 – Gráficos de Tauc para os compostos **5** (a) e **6** (b)



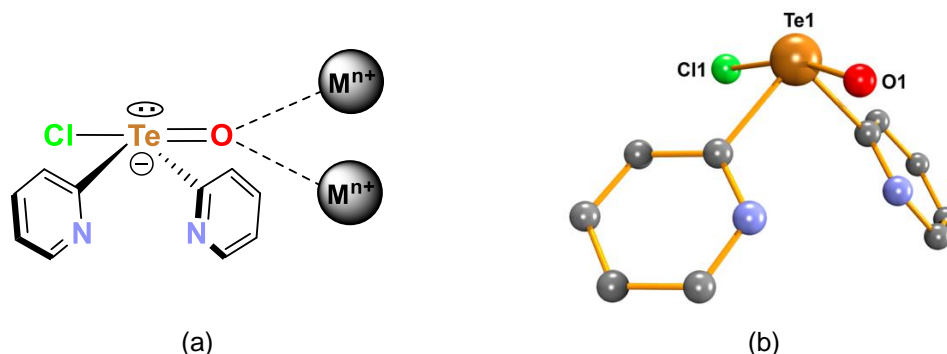


Fonte: Autoria própria.

5.5.4 Composto 7 - $[\text{Cu}(\text{Py}_2\text{TeClO}-\kappa\text{O}, \text{N}, \text{N}')\text{ClO}]_2$

O composto **7** foi obtido da reação do bis(2-piridinil)telano, gerado *in situ*, com cloreto de cobre(II) di-hidratado solubilizado em dimetilsulfóxido. A reação proporcionou a oxidação do átomo de telúrio de 2+ para 4+ com a formação do ligante $[\text{Py}_2\text{TeClO}]^-$ (Figura 25b), onde o átomo de oxigênio efetua uma ligação π de 1,9643(6) Å com o átomo de telúrio, a qual encontra-se na faixa de distância esperada para uma ligação dupla Te=O de aproximadamente 1,8471 Å (OBA et al., 2010), porém ligeiramente superior devido à coordenação do átomo de oxigênio com dois centros metálicos de Cu^{II} . O valor de distância de ligação de 2,1310 Å encontrado na literatura para Te–O (CHANDRASEKHAR et al., 2013) rechaça a existência de uma ligação dupla. Além disso, o arranjo do tipo AB_4Z (onde A = átomo central, B = ligantes conectados ao átomo central e Z = pares de elétrons isolados no átomo central) e a geometria em forma de gangorra reforçam a estrutura proposta para o ligante (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018) mostrada na Figura 25a.

Figura 25 – (a) Demonstração da composição do ligante $[\text{}^{\circ}\text{Py}_2\text{TeClO}]^-$. (b) Demonstração da geometria gangorra para o átomo de telúrio. Na Figura, M^{n+} é um metal qualquer coordenado pelo ligante

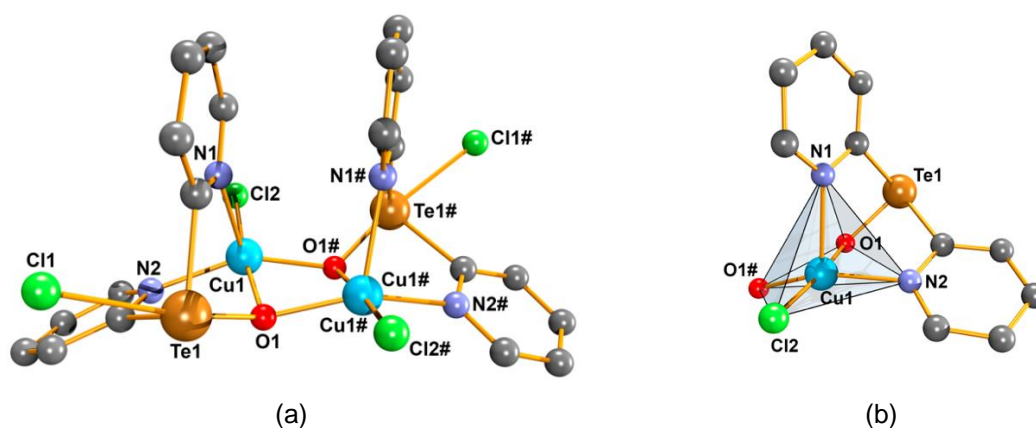


Fonte: Autoria própria.

A análise por difração de raios X em monocristal mostra que, neste composto, o ligante comportou-se como um quelante do tipo $\kappa\text{-O,N,N}'$ (Figura 26), onde os átomos de nitrogênio e o átomo de oxigênio coordenam-se ao centro metálico de Cu^{II} .

O composto cristaliza na forma dimérica, onde, os centros metálicos de Cu^{II} possuem uma geometria de pirâmide de base quadrada e a suas esferas de coordenação são compostas por dois átomos de nitrogênio provenientes do ligante, um ligante cloreto e duas pontes óxido entre os átomos de Cu^{II} .

Figura 26 – Projeção estrutural do composto **7** (a) e representação do poliedro de coordenação para o centro metálico de Cu^{II} (b)



Os átomos de hidrogênio pertencentes aos grupamentos piridina foram omitidos para maior clareza. Os átomos representados por # foram gerados pela operação de simetria $1 - x, y, 3/2 - z$.
Fonte: Autoria própria.

Através da análise de espectroscopia Raman confocal para o composto **7** (Anexo C8) foi possível observar picos que possibilitaram auxiliar na caracterização do composto. A Tabela 7 mostra picos referentes a conjuntos de ligações selecionados para o composto **7**.

Tabela 7 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para o composto **7**

Pico (cm ⁻¹)	Atribuição
730	VO-Cu ^{1,3}
689	VTe-O ²
361	VCu-Cl ¹
265	VN-Cu ³
145	VO-Cu-O ¹

Valores suportados pela literatura: ¹(FROST et al., 2002); ²(BERTHEREAU et al., 1994); ³(MISCOWSKI et al., 1975).

A Tabela 8 mostra alguns dados de comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**.

Tabela 8 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **7**

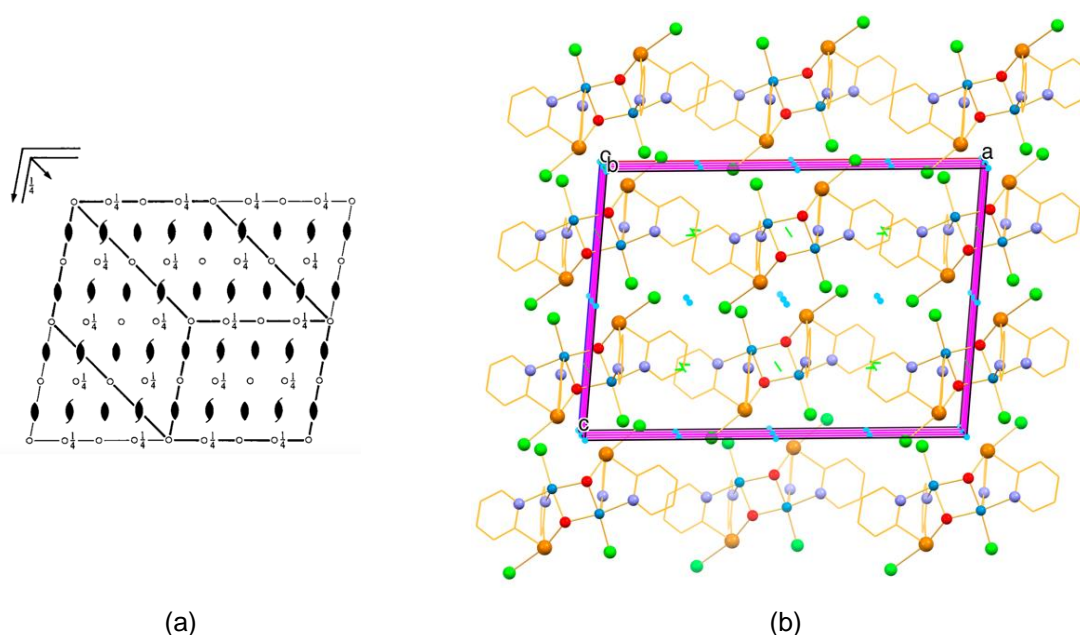
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N(1)-Cu(1)	2,3034(7)	N(1)-Cu(1)-N(2)	89,755(2)
N(2)-Cu(1)	2,0420(7)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	96,068(2)
O(1)-Cu(1)	1,9490(6)	N(2)-Cu(1)-Cl(2)	100,011(2)
Cl(2)-Cu(1)	2,2478(2)	N(1)-Cu(1)-O(1)	82,261(3)
Te(1)-Cl(1)	2,6296(3)	N(2)-Cu(1)-O(1)	152,563(3)
Te(1)-O(1)	1,9643(6)	O(1)-Cu(1)-Cl(1)	174,248(2)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

O valor de 1,9490 Å referente ao comprimento da ligação O-Cu na porção central do composto indica a existência de uma ligação σ em ponte μ entre os átomos de cobre semelhante a distância de 1,9550 Å reportada por Barclay e Hoskins (1979) para o composto bis(acetilacetona-mono-(*o*-hidróxianil)cobre(II)).

O composto **7** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $C2/c$, número 15 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 27 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 27 – Representação da cela unitária do composto **7** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $C2/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$), linhas verdes (planos de espelhamento-deslizamento), linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosas (planos de espelhamento-deslizamento *glide c* ($x, \frac{1}{4}, z$)). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

5.5.5. Composto **8** – $[\text{Cu}_2(\text{}^o\text{Py}_2\text{Te}-\kappa\text{N},\text{N}')(\text{MeCN})\text{Br}_2]$

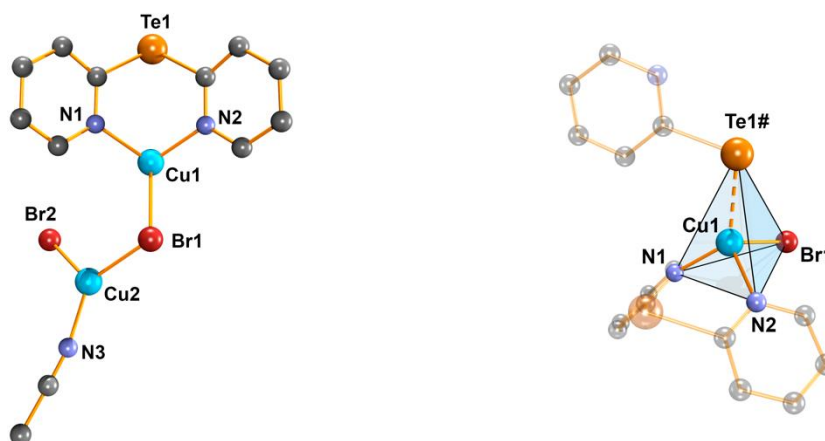
O composto **8** foi obtido da reação do bis(2-piridinil)telano com brometo de cobre(I) solubilizado em acetonitrila. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que, neste composto, o ligante comportou-se como um quelante do tipo $\kappa\text{-N},\text{N}'$, onde os dois átomos de cobre apresentam uma geometria trigonal planar (Figura 28a). A esfera de coordenação do átomo de Cu1 é composta por dois átomos de nitrogênio coordenados de forma neutra provenientes do ligante ${}^o\text{Py}_2\text{Te}$ e um ligante brometo

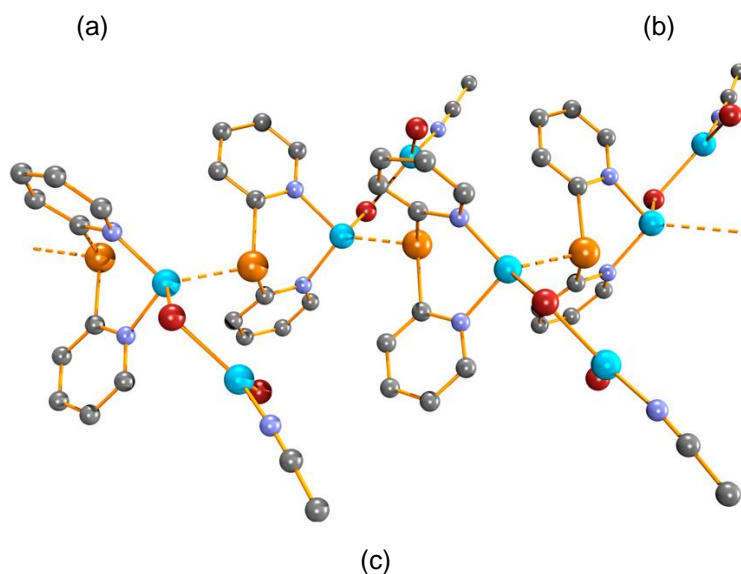
em ponte μ com outro átomo de cobre (Cu2). Este que, além deste ligante em ponte, possui outro ligante brometo e um ligante acetonitrila.

Foi realizado um espectro de FT-IR da solução mãe do composto (Anexo B10) onde pôde-se verificar duas bandas referentes ao estiramento $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$. A primeira, com um valor de $2252,45\text{ cm}^{-1}$, e a segunda com um valor de $2292,38\text{ cm}^{-1}$. O menor valor de número de onda é referente ao estiramento $\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ do ligante acetonitrila livre (um dos solventes utilizados no meio reacional e, portanto, presente no espectro devido à realização da medida utilizando a solução mãe). O aumento no número de onda (quando comparado com a acetonitrila livre) é devido à coordenação envolvendo o átomo de N(3) e o átomo de Cu(2). Além disso, observa-se um estiramento referente à coordenação do N(3)–Cu(2) em $255,09\text{ cm}^{-1}$ (ZAREMBOWITCH; MALEKI, 1983). A distância de ligação C≡N de $1,1364(3)\text{ \AA}$ corrobora com o modo de coordenação da acetonitrila, uma vez que, valores de $1,155\text{ \AA}$ e $1,140\text{ \AA}$ são encontrados para o ligante livre e coordenado a um centro metálico de Cu^I, respectivamente (MASSAUX; BERNARD; LE BIHAN, 1971; MASSAUX; LE BIHAN, 1976).

O composto **8** apresenta interações Te...Cu no estado sólido com distância de $2,4960\text{ \AA}$ que fazem com que o composto exiba um crescimento *pseudo* polimérico como pode ser visto na Figura 28c. O valor referido encontra-se dentro da soma dos raios de Van der Waals para cobre e telúrio (BATSANOV, 2001). Os demais comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto são mostrados na Tabela 9.

Figura 28 – Projeção estrutural do composto **8** (a), poliedro de coordenação para o centro metálico de Cu1 considerando a interação Te1#...Cu1 (b) representação do crescimento pseudo-polimérico no estado sólido na direção cristalográfica [010] (c)





Os átomos de hidrogênio pertencentes aos grupamentos piridina foram omitidos para maior clareza. A unidade PyTe1# representada na Figura c foi gerada pela operação de simetria $1 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$.

Fonte: Autoria própria.

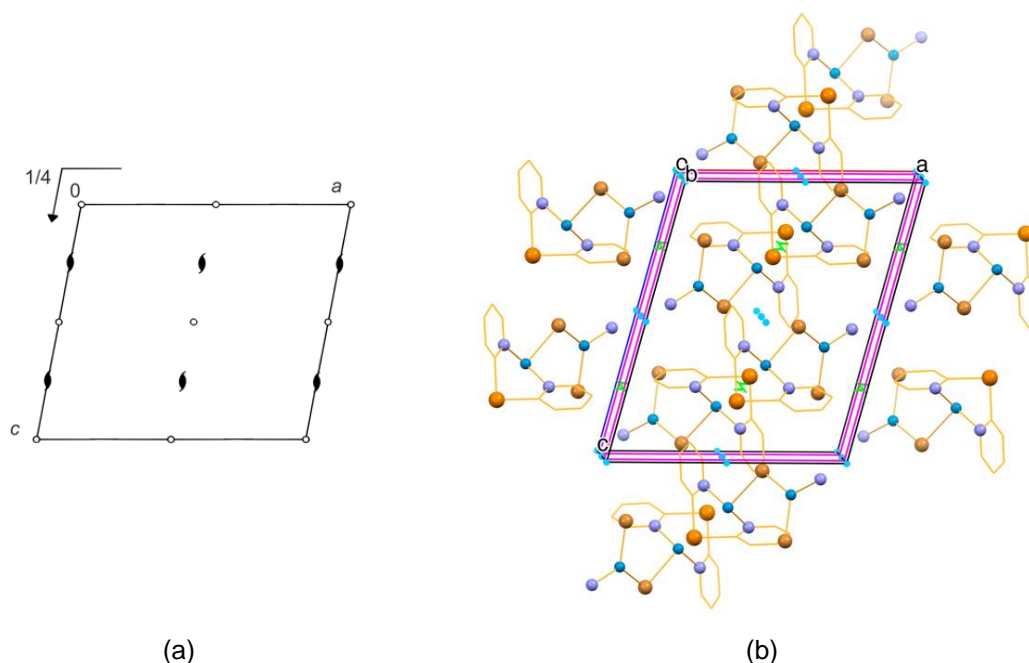
Tabela 9 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **8**

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N(1)-Cu(1)	2,0637(9)	N(1)-Cu(1)-N(2)	99,179(4)
N(2)-Cu(1)	2,0508(9)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	99,551(3)
Cu(1)-Br(1)	2,6436(2)	N(2)-Cu(1)-Br(1)	101,418(3)
Cu(2)-Br(1)	2,3668(2)	Cu(1)-Br(1)-Cu(2)	101,633(9)
Cu(2)-Br(2)	2,3580(3)	Br(1)-Cu(2)-Br(2)	116,587(1)
Cu(2)-N(3)	1,9315(2)	Br(1)-Cu(2)-N(3)	123,616(5)
		Br(2)-Cu(2)-N(3)	119,421(5)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

O composto **8** cristaliza no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 29 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 29 – Representação da cela unitária do composto **5** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



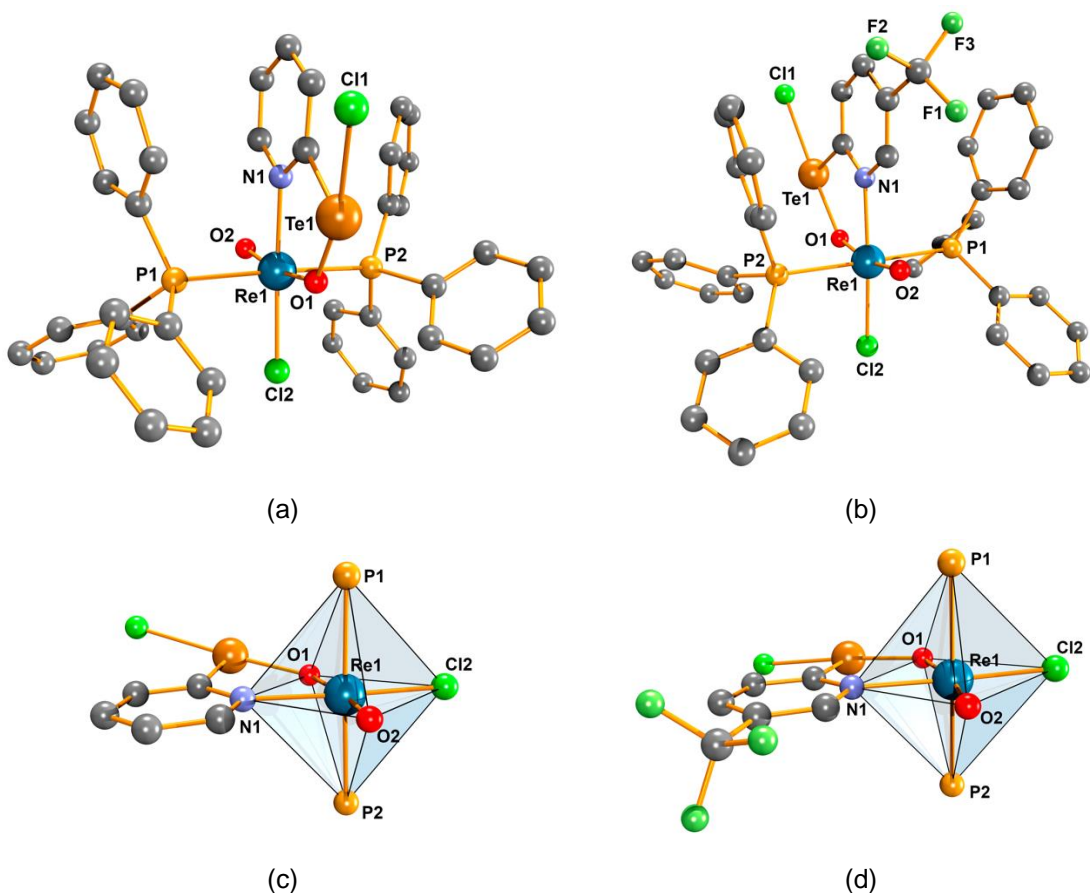
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$), linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosas (planos de espelhamento-deslizamento *glide* $c(x, \frac{1}{4}, z)$). Os átomos de hidrogênio e os átomos de carbono do ligante MeCN foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

5.5.6. Compostos **9** e **10** - $[\text{Re}(\text{RTeCl})(\text{PPh}_3)_2(\text{O})_2\text{Cl}]$

Os compostos **9** e **10** foram obtidos da reação do bis(trifenilfosfano)tricloretoóxidorênio(V), $[\text{Re}(\text{PPh}_3)_2\text{OCl}_3]$, com $\text{H}^\circ\text{PyTeCl}_2$ (**9**) e $\text{H}(\text{Tfpy})\text{TeCl}_2$ (**10**) em uma mistura de *N,N*-dimetilformamida e etanol. Esta é a primeira vez que um óxido-complexo de rênio estabiliza um haleto de ariltelúrio(II), os quais são comumente encontrados na literatura sendo estabilizados por ligantes que possuam pares de elétron, como por exemplo, as tioureias (FOSS; HUSEBYE, 1966). Nos compostos, o átomo de rênio adota uma geometria octaédrica e sua esfera de coordenação é composta por dois ligantes óxido, dois ligantes trifenilfosfano, um ligante cloreto e um átomo de nitrogênio pertencente ao grupamento orgânico do respectivo cloreto de ariltelúrio(II) (Figura 30).

Figura 30 – (a) Projeção molecular do composto **9**. (b) Projeção molecular do composto **10**. (c) e (d) Representação dos poliedros de coordenação para os átomos de Re(1)



Os átomos de hidrogênio e os grupamentos orgânicos que constituem a trifenilfosfano (Figuras c e d) foram omitidos para maior clareza.
Fonte: Autoria própria.

A Tabela 10 mostra alguns comprimentos e ângulos de ligação para os compostos **9** e **10**.

Tabela 10 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para os compostos **9** e **10**.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N(1)–Re(1)	2,1930(2) (9)	N(1)–Re(1)–Cl(2)	174,312(6) (9)
	2,1996(7) (10)		174,254(2) (10)
O(1)–Re(1)	1,8236(2) (9)	O(1)–Re(1)–O(2)	168,475(9) (9)
	1,8248(6) (10)		166,228(3) (10)
O(2)–Re(1)	1,7300(2) (9)	P(1)–Re(1)–P(2)	177,098(3) (9)
	1,7285(6) (10)		177,133(9) (10)
Cl(2)–Re(1)	2,3818(9) (9)	N(1)–Re(1)–O(1)	80,667(9) (9)

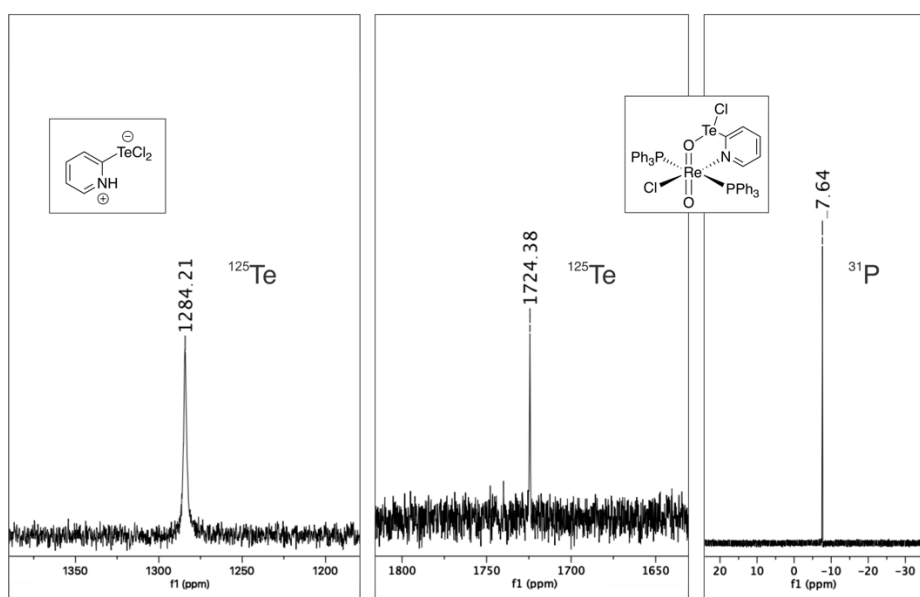
	2,3799(2) (10)		80,362(3) (10)
Cl(1)–Te(1)	2,5734(1) (9)	N(1)–Re(1)–O(2)	87,809(1) (9)
	2,5767(4) (10)		85,881(3) (10)
P(1)–Re(1)	2,5011(9) (9)	P(1)–Re(1)–O(1)	89,178(6) (9)
	2,5109(3) (10)		91,122(3) (10)
P(1)–Re(1)	2,5194(9) (9)	P(1)–Re(1)–O(2)	90,506(8) (9)
	2,5120(3) (10)		87,979(3) (10)
O(1)–Te(1)	2,1021(2) (9)	P(1)–Re(1)–Cl(2)	90,851(3) (9)
	2,1099(6) (10)		91,310(9) (10)
		P(2)–Re(1)–O(1)	89,304(7) (9)
			91,027(3) (10)
		P(2)–Re(1)–O(2)	91,574(7) (9)
			89,483(3) (10)
		P(2)–Re(1)–Cl(2)	86,778(3) (9)
			90,437(9) (10)
		O(1)–Re(1)–Cl(2)	93,668(7) (9)
			93,895(2) (10)
		O(2)–Re(1)–Cl(2)	97,855(7) (9)
			99,863(2) (10)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

Embora as distâncias de ligação Re(1)–O(1) (1,8236 Å **(9)** e 1,8248 Å **(10)**) se encaixem tanto para o arranjo Re^V=O–Te^{II} quanto para Re^{III}–O=Te^{IV}, tendo em vista que as distâncias para as ligações Re=O e Re–O encontradas na literatura são aproximadamente 1,6630 Å (LEBUISE; BAUCHAMP, 1993) e 2,0870 Å (CANGOPADHYAY et al., 2002) respectivamente, ao analisarmos as distâncias de O(1)–Te(1) (2,1021 Å **(9)** e 2,1099 Å **(10)**) e compararmos com as distâncias de Te=O e Te–O encontradas na literatura com valores de 1,8471 Å (OBA et al., 2010) e 2,1610 Å (SRIVASTAVA et al., 2012) respectivamente, pode-se descartar a existência de uma ligação π entre os átomos de telúrio e oxigênio. Para comprovar essa afirmação foi realizado um experimento de ressonância magnética nuclear de ¹²⁵Te a fim de comparar o deslocamento químico do átomo de telúrio com informações já consolidadas na literatura. No espectro, pode-se observar um único pico com um deslocamento químico de 1724 ppm, este que encontra-se em uma região de campo mais baixo do que espécies de haletos de piridiniltelúrio(II) descritas na literatura por da Silva et al (2017) (Figura 31). Essa mudança de campo pode ser explicada

considerando uma maior desblindagem do átomo de Te^{II} pelo átomo de oxigênio ou ainda pela presença de uma espécie de Te^{IV} , tendo em vista o deslocamento químico do átomo de telúrio no composto K_2TeO_3 (1732 ppm) (DUDDECK, 2007). Embora as distâncias de ligação $\text{Te}-\text{O}$ sugiram a presença de uma espécie de Te^{II} que é estabilizada pela doação de um par de elétrons do átomo de O1, analisando os dados obtidos na ressonância magnética nuclear de ^{125}Te , surge uma dúvida quanto ao número de oxidação do átomo de telúrio. A reação também foi acompanhada utilizando ressonância magnética de ^{31}P , observando-se um sinal com deslocamento químico de $-7,64$ ppm, evidenciando assim a inexistência de outra espécie em solução.

Figura 31 – Ressonância magnética nuclear de ^{125}Te para o material de partida $\text{H}^{\circ}\text{PyTeCl}_2$ (esquerda) (DA SILVA et al., 2017), ^{125}Te (centro) e ^{31}P (direita) para o composto $[\text{Re}(\text{O})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{PyTeCl})\text{Cl}]$ (**9**)



Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, para melhor compreender o que está acontecendo em termos de conectividade entre esse conjunto de átomos ($\text{Te1}-\text{O1}-\text{Re1}-\text{O2}$), foram realizados cálculos de DFT (do inglês *Density functional theory*) no nível B3LYP (TIRADO-RIVES; JORGENSEN, 2008) a partir dos dados obtidos experimentalmente da difração de raios X em monocristal. A geometria otimizada corresponde à geometria observada experimentalmente dentro de $0,01 \text{ \AA}$ para os fragmentos orgânicos da

molécula, ao passo que, os desvios maiores foram encontrados em torno dos átomos de Te e Re (0,02 Å). O desvio máximo foi observado para a ligação Te1–Cl1 onde o valor encontrado foi de 0,058 Å.

Para compreender melhor o estado de oxidação do átomo de Te1 e a distribuição geral de cargas no composto, realizou-se uma análise topológica de distribuição de densidade eletrônica, QTAIM (do inglês *Quantum theory of atoms in molecules*) seguido da integração da densidade eletrônica nas bacias (resultando em cargas de Bader) e um cálculo do momento dipolar atômico corrigiu as cargas de Hirshfeld (LU; CHEN, 2012) resultando em informações cruciais na região da ligação tais como a densidade eletrônica nos pontos críticos (BCPs), a qual nos permite determinar a natureza das ligações químicas descritas por esses pontos. Os valores de densidade eletrônica $\rho(r)$ e os laplacianos de $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ são essenciais para esta caracterização. De acordo com o sinal do laplaciano de densidade eletrônica no ponto crítico, a ligação pode ser classificada em dois tipos: *Closed shell* (quando o valor é positivo) e *Shared-shell* (quando o valor é negativo).

As curvaturas da matriz Hessiana ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$) também definem parâmetros importantes para a análise topológica. Um desses parâmetros é a elipticidade, $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$, que nos fornece informações de como a densidade de carga está acumulada através do plano perpendicular ao caminho de ligação. Outro importante parâmetro para a análise topológica é a razão entre o menor (λ_1) e o maior (λ_3) autovalor da matriz Hessiana nos pontos críticos, conhecidos como *eta index* ($\eta = \frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$) (CREMER; KRAKA, 1984). O parâmetro η descreve o quão macia é a ligação. O caráter metálico pode ser atribuído para ligações com valores de $\eta > 1$ enquanto valores de $\eta < 1$ são válidos para todas as interações de ligação do tipo *closed-shell*.

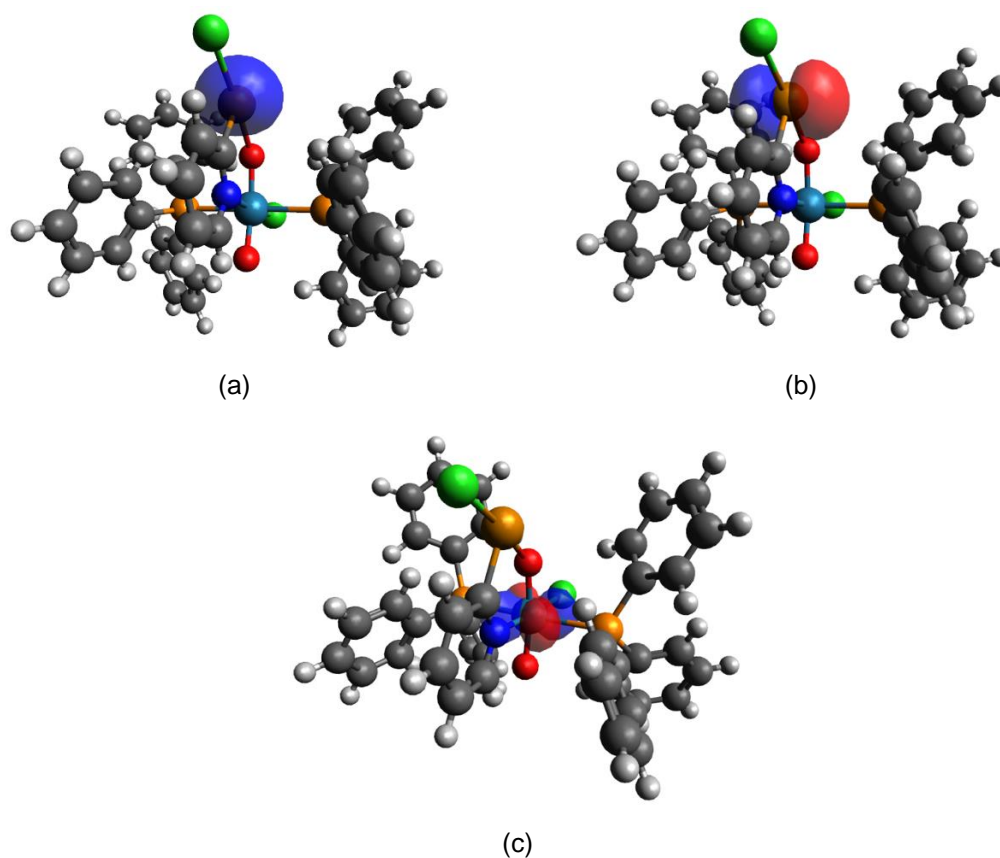
A razão da densidade de energia cinética, $\frac{G(r)}{\rho(r)}$, e a razão da densidade de energia, $\frac{H(r)}{\rho(r)}$ onde: $H(r) = G(r) + V(r)$ e $\frac{1}{4}\nabla^2\rho(r) = 2G(r) + V(r)$ onde $V(r)$ é a densidade de energia potencial também são parâmetros importantes para a interpretação dos resultados obtidos.

Além disso, foi medida da sobreposição da população eletrônica entre dois átomos (calculada pela ordem de ligação de Wiberg) (anexo E11) (LU; CHEN, 2012) e realizada uma análise de NBO (do inglês *natural bond orbital*) do sistema levando

em consideração a análise de perturbação de segunda ordem (anexo E14) para ligações altamente iônicas.

Através da análise de NBO para o composto **9**, podemos observar a existência de somente um par de elétrons isolado no átomo de rênio (Figura 32c) e dois pares de elétrons isolados no átomo de telúrio (Figura 32a e 32b).

Figura 32 – Mapeamento do: (a) σ -orbital tipo s LP1 de Te1. (b) π -orbital tipo p LP2 de Te1. (c) δ -orbital tipo $d_{x^2-y^2}$ LP1 de Re1



As isosuperfícies são mostradas no nível 0,06.
Fonte: Autoria própria.

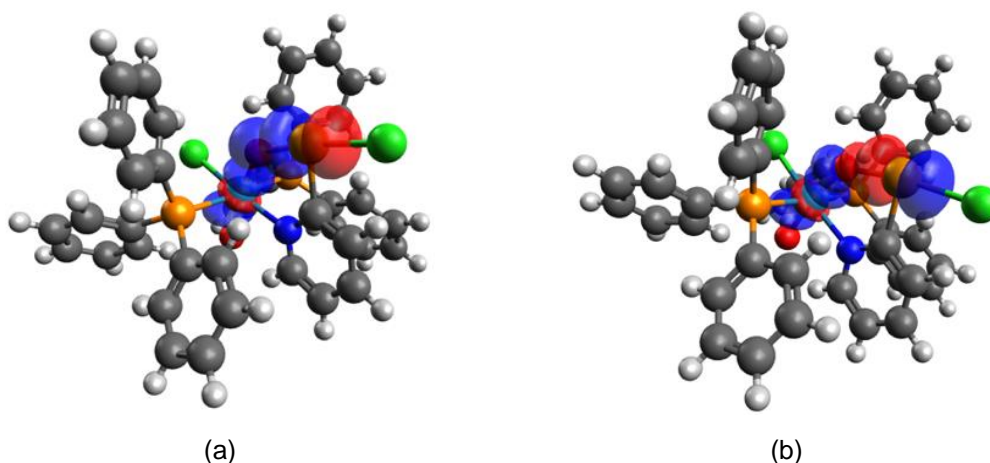
Sendo assim, a representação geral da estrutura de Lewis é consistente com o modelo onde, um centro metálico de Re^{V} e um átomo de Te^{II} estão conectados por uma ponte oxo do tipo $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}-\text{Te}^{\text{II}}$.

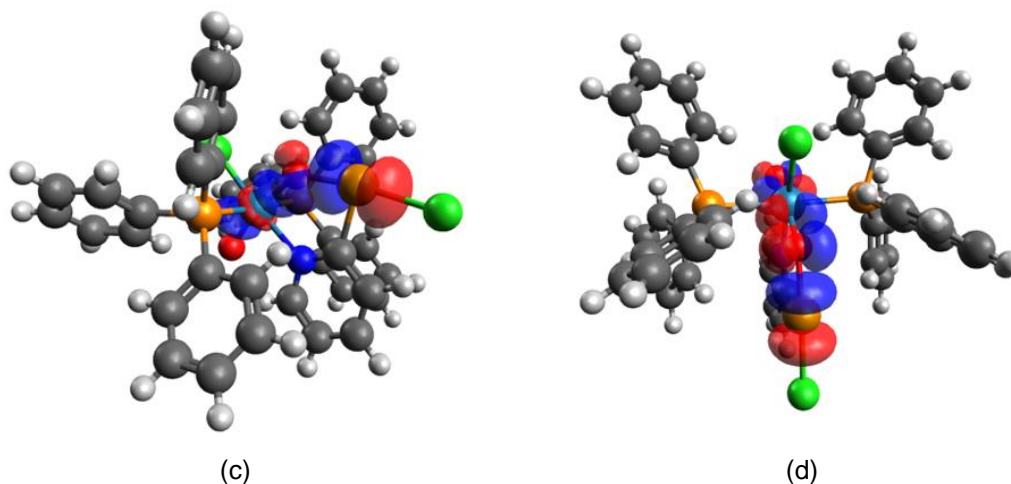
Ao analisarmos as interações dos pares de elétrons e dos orbitais vazios do composto **9** (Figura 33), pode-se concluir que a ligação $\text{O2}-\text{Re1}$ representa uma ligação dupla, com um caráter significativo de tripla ligação, devido a deslocalização dos pares de elétrons LP1 e LP2 para o orbital desocupado LV1 do átomo de rênio

(Figuras 33a e 33b, respectivamente). Essa observação também é consistente ao analisarmos a ordem de ligação de Wiberg, cujo valor é 2,9 (anexo E11), para a ligação de Re1–O2, sugerindo uma valência tripla para o átomo de O2.

Por outro lado, a ligação O1–Re1 pode ser descrita como uma ligação iônica simples a qual possui um caráter de dupla ligação devido a uma doação significativa do par de elétrons LP3 do átomo de O1 para o orbital π^* de Re1–O2 (Figura 33d). Com isso, pode-se assumir a existência de um sistema altamente deslocalizado, do tipo três centros-quatro elétrons ($3c-4e^-$), onde a ligação O1–Te1 é novamente uma ligação iônica simples devido a doação dos pares de elétron LP1, LP2 e LP4 de O1 para o orbital vazio LV1 do átomo de Te1. Embora esteja implícito um significativo caráter de ligação dupla, as ordens de ligação de O1 com Te1 e Re1, respectivamente, são consistentes com ligações simples, resultando em valência geral de 2 para O1 (anexo E11).

Figura 33 – (a) Doação do par de elétrons LP1 de O1 para o orbital vazio LV1 de Re1 e Te1. (b) Doação do par de elétrons LP2 de O1 para o orbital vazio LV1 de Re1 e Te1. (c) Doação do par de elétrons LP4 de O1 para o orbital vazio LV1 de Re1 e Te1. (d) Doação do par de elétrons LP3 de O1 para o orbital π^* de Re1–O2

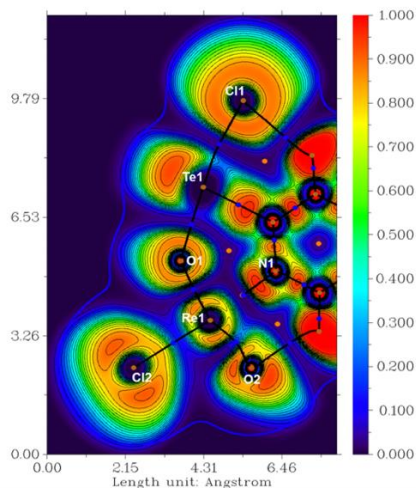




As isosuperfícies são mostradas no nível 0,08.
 Fonte: Autoria própria.

Para melhor compreender o grau de deslocalização de cargas, foi realizado um estudo de ELF (do inglês *electron localization function*) no plano Re1–O1–Te1. Os pontos críticos (3, –3), (3, –1) e (3,1) e a sua conectividade são demonstrados na Figura 34.

Figura 34 – Gráfico de ELF com os pontos críticos e conectividade entre eles



Os pontos críticos (3, –3), (3, –1) e (3,1) são mostrados em marrom, alaranjado e azul, respectivamente. As ligações entre eles são representadas pelas linhas pretas e as linhas de contorno das densidades eletrônicas e raios de Van der Waals são representadas em azul.
 Fonte: Autoria própria.

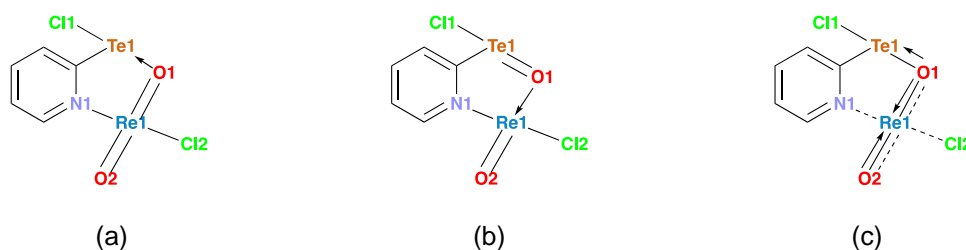
Os pontos críticos (3, –3) representam as posições do núcleo enquanto os pontos críticos (3, –1) são comumente encontrados nas posições das ligações. O

comportamento da densidade eletrônica em $(3, -1)$ revela algumas propriedades da ligação. Um exemplo dessas propriedades é a elipticidade ε , que caracteriza a distorção da simetria cilíndrica nos pontos críticos perpendiculares ao caminho da ligação. Sendo assim, pode ser utilizada como um indicador de componentes π na ligação.

Analisando a Tabela E16 (anexos), fica evidente que todas as ligações do sistema O2–Re1–O1–Te1 possuem um caráter parcial de dupla ligação ou que possuem uma participação π na ligação. Essa afirmação é representada pelo valor da elipticidade (ε) de O1–Te1 (0,2) e de O2–Re1 (0,5). Este último que, corrobora para o elevado caráter π na tripla ligação entre O2–Re1. No geral, $\nabla^2\rho(r)>0$, o pequeno valor de $\eta(r)$, $\rho(r)$ e $\delta(A,B)$ para O1–Re1 e O1–Te1 são consistentes com a natureza não-covalente destas ligações. Por outro lado, a ligação O2–Re1 é mais covalente do que as ligações envolvendo O1. O grau de covalência diminui nesta ordem: O1–Te1<O1–Re1<O2–Re1. O menor valor de $H(r)$ indica menor caráter covalente na interação.

Por isso, apesar da análise de NBO sugerir a existência de um complexo de dióxido de rênio(V) onde, um dos ligantes óxido doa densidade eletrônica para um cloreto de piridiniltelúrio(II), quando se avalia todos os estudos teóricos para este o composto, pode-se aceitar a existência de uma estrutura de ressonância onde, um derivado de Te^{IV} doa densidade eletrônica para um complexo de oxidorênio(III) através de um átomo de oxigênio (como mostrado na Figura 35).

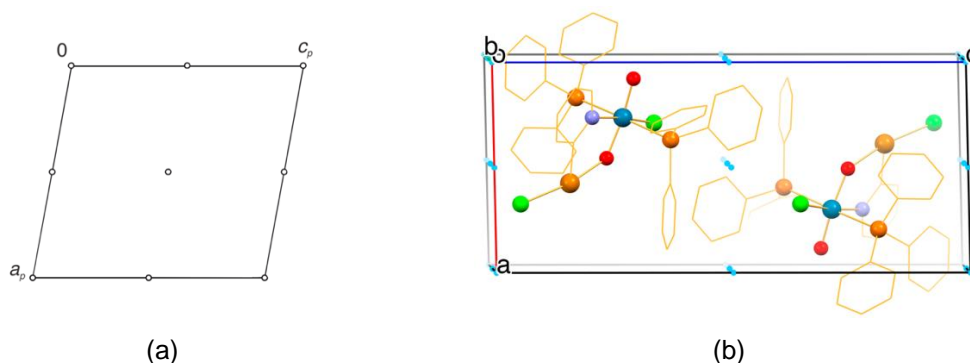
Figura 35 – Representação do composto **9** como: (a) $\text{Re}^{\text{V}}=\text{O}\rightarrow\text{Te}^{\text{II}}$. (b) $\text{Re}^{\text{III}}\leftarrow\text{O}=\text{Te}^{\text{IV}}$. (c) Estrutura de ressonância entre as duas espécies



Fonte: Autoria própria.

Os compostos **9** e **10** cristalizam no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 36 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 36 – Representação da cela unitária dos compostos **9** e **10** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



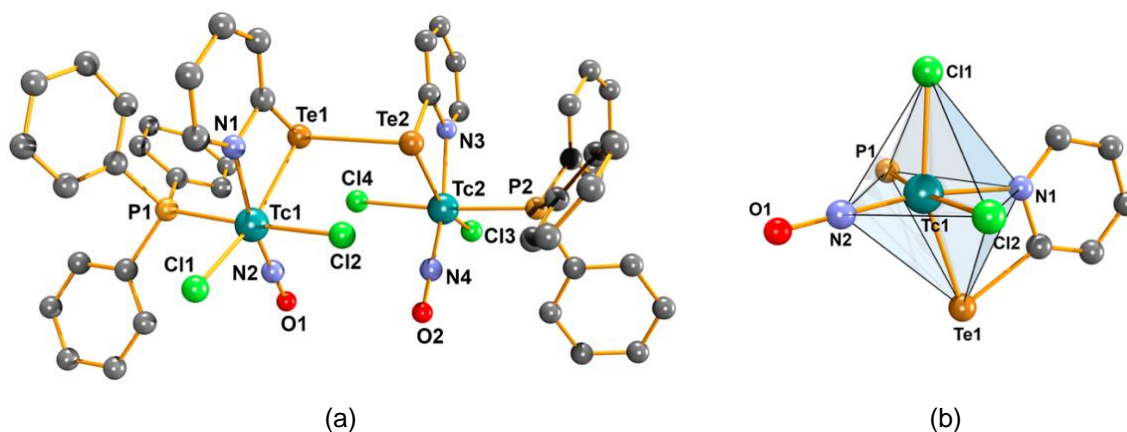
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão 1). A Figura b representa o conteúdo de cela tanto para o composto **9** quanto para o composto **10**, porém, para o último o grupamento triflúormetil foi omitido.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

5.5.7. Composto 11 - $[\text{Tc}_2(\text{NO})_2(\text{}^o\text{Py}_2\text{Te}_2\text{-}\kappa\text{N,Te})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4]$

O composto **11** foi obtido da reação do bis(2-piridinil)ditelano com $[\text{Tc}(\text{PPh}_3)_2\text{NO}(\text{MeCN})\text{Cl}_2]$ em tolueno. Neste composto ocorreu a coordenação de dois centros metálicos de Tc^{I} aos átomos de nitrogênio e telúrio pertencentes ao ligante. A forma neutra como encontra-se o ligante neste composto facilita a formação de um anel de quatro membros, o qual não é comum para este ligante na sua forma de 2-piridinilteluroolato devido ao volume e, conseqüentemente, ao ângulo formado neste anel Tc-N-C-Te (Figura 37). A esfera de coordenação de cada centro metálico é completada ainda por dois ligantes cloreto, um ligante nitrosil e um ligante trifenilfosfano. O andamento da reação foi acompanhado por ressonância magnética nuclear de ^{99}Tc , onde foi possível observar o surgimento de um sinal em 709 ppm (Figura 38). Além disso, esta é a primeira vez na literatura em que um complexo derivado de nitrosiltecnécio encontra-se ligado a um bis(aril)ditelano. A Tabela 11 mostra alguns comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11**.

Figura 37 – (a) Projeção molecular do composto **11**. (b) Representação do poliedro de coordenação para o átomo de Tc^I. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos piridina e trifenilfosfano foram omitidos para maior clareza



Fonte: Autoria própria.

Figura 38 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ⁹⁹Tc para o composto **11**

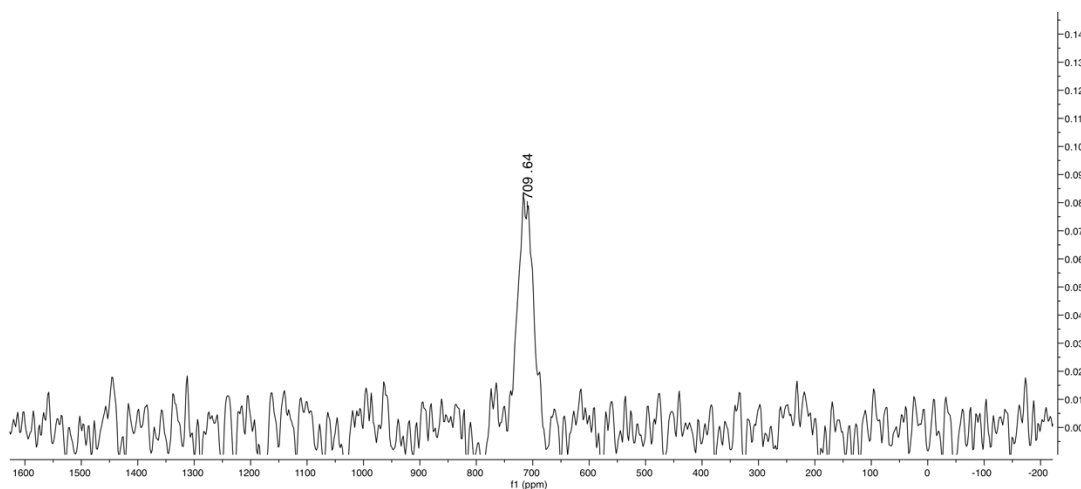


Tabela 11 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **11**

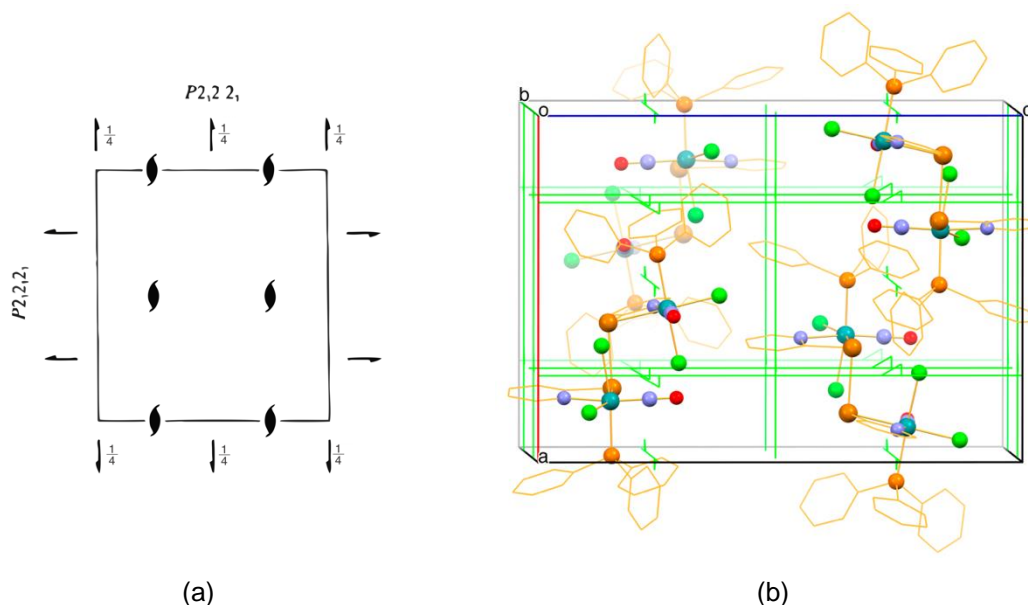
Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Te(1)–Tc(1)	2,6480(1)	N(1)–Tc(1)–Te(1)	70,607(1)
Cl(1)–Tc(1)	2,4112(1)	Cl(1)–Tc(1)–Cl(2)	88,545(2)
Cl(2)–Tc(1)	2,4754(2)	P(1)–Tc(1)–Cl(1)	88,239(2)
N(1)–Tc(1)	2,1946(1)	P(1)–Tc(1)–Te(1)	93,426(2)
N(2)–Tc(1)	1,7003(1)	Te(1)–Tc(1)–Cl(2)	87,291(2)
P(1)–Tc(1)	2,4080(2)	Cl(1)–Tc(1)–Te(1)	159,209(2)
Te(2)–Tc(2)	2,6704(2)	N(3)–Tc(2)–Te(2)	70,461(1)

Cl(3)–Tc(2)	2,4242(1)	Cl(3)–Tc(2)–Cl(4)	88,741(3)
Cl(4)–Tc(2)	2,4667(2)	P(2)–Tc(2)–Cl(3)	86,613(3)
N(3)–Tc(2)	2,1607(8)	P(2)–Tc(2)–Te(2)	93,255(3)
N(4)–Tc(2)	1,7196(7)	Te(2)–Tc(2)–Cl(4)	88,837(2)
P(2)–Tc(2)	2,3975(2)	Cl(3)–Tc(2)–Te(2)	159,170(2)

O desvio padrão está representado entre parênteses.

O composto **11** cristaliza no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial $P2_12_12_1$, número 19 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 39 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 39 – Representação da cela unitária do composto **11** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_12_12_1$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



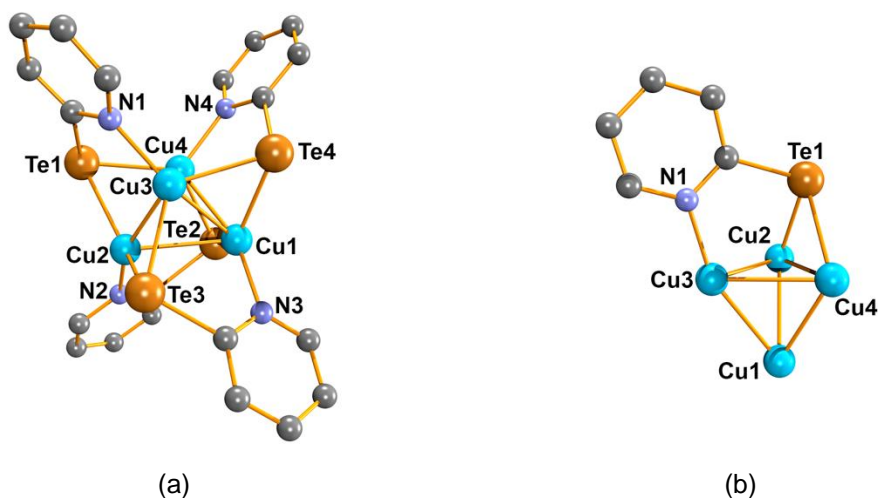
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1).
Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

5.5.8. Composto 12 – $[\text{Cu}(\mu\text{-Te}^{\text{O}}\text{Py}-\kappa\text{Te},\text{N})_4]$

O composto **12** foi obtido da reação do bis(2-piridinil)ditelano e cloreto de trifetilfosfanocobre(I) em uma mistura de tetraidrofurano e metanol. O composto obtido foi um *cluster* de cobre (Figura 40a), o qual a síntese já está descrita na

literatura por Sharma et al. (2011), porém, com outra metodologia para sua obtenção que faz uso de cloreto de cobre(I) e 2-piridinilteluroolato(1-) de sódio (previamente preparado em uma mistura de $^o\text{Py}_2\text{Te}_2$ e NaBH_4 em tetraidrofurano e metanol). Portanto, a metodologia utilizada para a síntese do composto **12**, pode servir como uma alternativa para a obtenção do *cluster* além de, neste caso, poder ser considerada mais simples por excluir a necessidade de um agente redutor mais forte (NaBH_4) e o uso de solventes mais nocivos, como o benzeno. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que, neste composto, quatro átomos de cobre constituem o caroço tetraédrico do *cluster*, e, a esfera de coordenação de cada átomo é constituída por dois átomos de telúrio provenientes do ligante 2-piridinilteluroolato(1-) em ponte com outros átomos de cobre vizinhos (Figura 40b), três átomos de cobre e um átomo de nitrogênio pertencente ao grupamento orgânico do ligante.

Figura 40 – Projeção estrutural do composto **12** (a) e representação da forma de coordenação das unidades 2-piridinilteluroolato(1-) no caroço tetraédrico de Cu^I (b)



Os átomos de hidrogênio pertencentes aos grupamentos piridina foram omitidos para maior clareza.
Fonte: Autoria própria.

A tabela 12 mostra comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**.

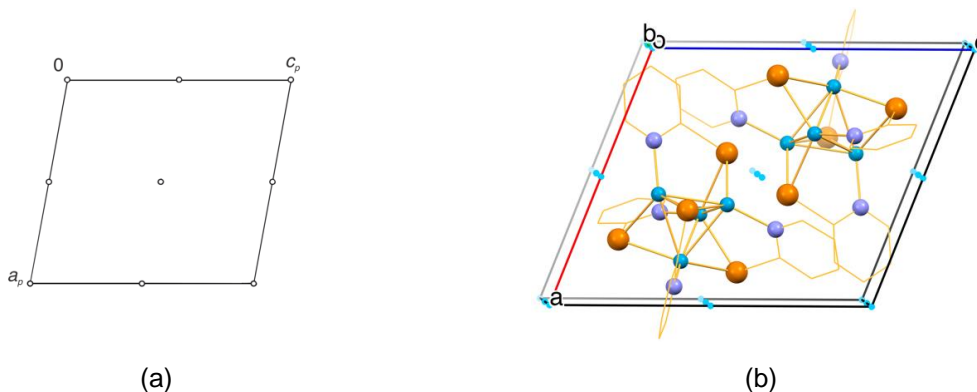
Tabela 12 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **12**

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Cu(1)–Cu(2)	2,5711(9)	Cu(1)–Cu(2)–Cu(3)	56,664(2)
Cu(1)–Cu(3)	2,7694(9)	Cu(1)–Cu(3)–Cu(4)	58,008(2)
Cu(1)–Cu(4)	2,5905(9)	Cu(1)–Cu(2)–Cu(4)	57,087(2)
Cu(2)–Cu(3)	2,6432(6)	Cu(2)–Cu(3)–Cu(4)	64,546(2)
Cu(2)–Cu(4)	2,7792(7)	Cu(3)–Cu(4)–Cu(1)	65,051(2)
Cu(3)–Cu(4)	2,5600(9)	Cu(2)–Te(1)–Cu(3)	62,460(2)
Te(1)–Cu(2)	2,5412(7)	Cu(1)–Te(2)–Cu(4)	58,853(2)
Te(1)–Cu(3)	2,5568(7)	Cu(1)–Te(3)–Cu(2)	59,814(2)
Te(2)–Cu(1)	2,5305(7)	Cu(3)–Te(4)–Cu(4)	58,855(2)
Te(2)–Cu(4)	2,5598(8)		
Te(3)–Cu(1)	2,5504(6)		
Te(3)–Cu(2)	2,5438(7)		
Te(4)–Cu(3)	2,5547(6)		
Te(4)–Cu(4)	2,5606(6)		
N(1)–Cu(4)	2,0213(4)		
N(2)–Cu(2)	2,0068(4)		
N(3)–Cu(3)	2,0042(4)		
N(4)–Cu(1)	2,0078(3)		

O desvio padrão está representado entre parênteses.

O composto **12** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 41 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 41 – Representação da cela unitária do composto **6** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



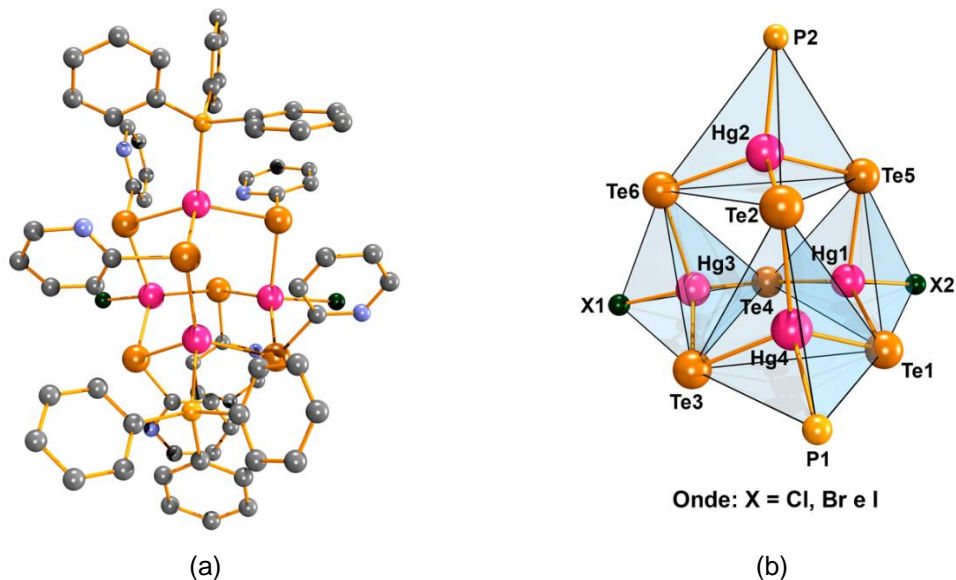
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

5.5.9. Compostos **13**, **14** - $[\text{Hg}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Te}^\circ\text{Py})_6\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br) e **15** - $[\text{Hg}_4(\text{Ph}_3\text{P})_2(\mu\text{-Te}^\circ\text{Py})_6\text{l}_2]\cdot\text{DMF}$

Os compostos **13**, **14** e **15** foram obtidos da reação de redistribuição do di(2-piridinilteluroolato)(1-) de mercúrio(II), gerado *in situ*, com o respectivo haleto de mercúrio(II) e trifenilfosfano em uma mistura de *N,N*-dimetilformamida e etanol. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que os compostos são *clusters* isoestruturais com um arranjo central do tipo adamantano, em que caroço do *cluster* é constituído de seis unidades aniônicas 2-piridinilteluroolato(1-) em ponte μ com quatro átomos de mercúrio, dos quais, dois possuem um ligante neutro trifenilfosfano e os outros dois possuem o respectivo haleto completando sua esfera de coordenação (Figura 42). Embora as metodologias para a obtenção de *clusters* adamantanoides derivados de calcogenolatos metálicos já estejam bem estabelecidas na literatura (LANG; BACK; DE OLIVEIRA, 2010), a rota sintética apresentada nesse trabalho pode ser uma alternativa no intuito de eliminar a etapa reacional de síntese e isolamento do di(arildicalcogenolato) de mercúrio(II), além de não necessitar o uso de mercúrio elementar para a síntese do mesmo.

Figura 42 – (a) Projeção estrutural dos compostos **13**, **14** e **15**. (b) e representação do caroço dos *clusters* com a representação dos poliedros de coordenação para os átomos de Hg^{II} (aqui, os grupamentos 2-piridinilteluroolato(1–), fenila e os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza)



Fonte: Autoria própria.

Nas Tabelas 13 e 14 são mostrados alguns dados selecionados de distâncias e ângulos de ligação para os compostos **13**, **14** e **15**, bem como dados de compostos semelhantes encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela 13 – Distâncias de ligação selecionadas para os compostos **13**, **14** e **15** e para compostos similares retirados da literatura

Tipos de ligação	Distâncias de ligação (Å)	Referência
	2,7312(2) – 2,8914(2) (13)	
Hg–Te	2,7285(6) – 2,8839 (7) (14)	2,8670(6) (adamantano) ¹
	2,7019(6) – 2,9775(1) (15)	
	2,5560(3); 2,5910(2) (13)	2,5403(4) (X = Cl) ²
Hg–X	2,6747(1); 2,7064(1) (14)	2,6063(2) (X = Br) ³
	2,8117(7); 2,8297(6) (15)	2,7967(8) (X = I) ¹
	2,5959(2); 2,6570(2) (13)	
Hg–P	2,6107(2); 2,6494(2) (14)	2,6333(3) ⁴
	2,6615(1); 2,6630(1) (15)	

O desvio padrão está representado entre parênteses. ¹(LANG; BACK; DE OLIVEIRA, 2010); ²(LANG et al. 2002); ³(MODESTO et al., 2012); ⁴(LANG et al., 2008).

Tabela 14 – Ângulos de ligação selecionados para os compostos **13**, **14** e **15** e para compostos similares retirados da literatura.

Sistema	Ângulos de ligação (°)	Referência
X–Hg–Te	99,543(6) – 109,437(7) (13)	105,236(2) ¹ (X = I)
	98,653 (2) – 109,147(2) (14)	
	102,996(2) – 109,276(2) (15)	
P–Hg–Te	98,033 (7) – 116,993(7) (13)	105,020(1) ²
	98,702(6) – 115,043(5) (14)	
	97,286(3) – 113,212(2) (15)	
Hg–Te–Hg	95,751(2) – 101,580(2) (13)	98,227(2) (adamantano) ¹
	96,107(2) – 100,982(2) (14)	
	95,995(3) – 102,573(2) (15)	

O desvio padrão está representado entre parênteses. ¹(LANG; BACK; DE OLIVEIRA, 2010); ²(LANG et al. 2008).

Através da análise de espectroscopia Raman confocal para os compostos **13**, **14** e **15** (Anexos C12, C13 e C14 respectivamente) foi possível observar picos que possibilitaram auxiliar na caracterização do composto. A Tabela 15 mostra valores referentes a conjuntos de ligações selecionados para os compostos.

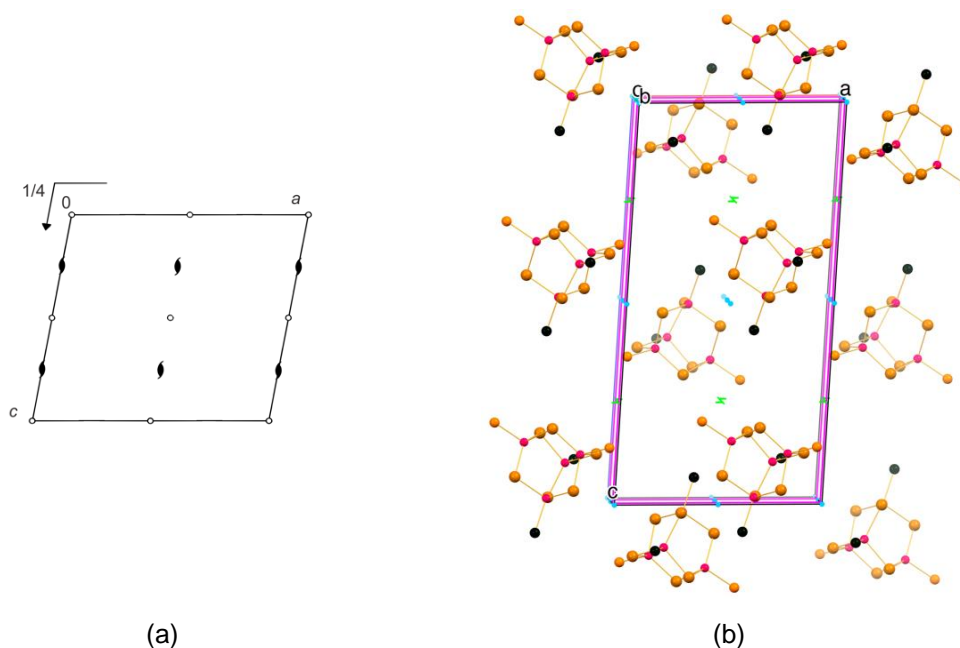
Tabela 15 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para os compostos **13**, **14** e **15**

Picos (cm ⁻¹)	Atribuição
431(13), 429(14) e 454 (15)	$\nu_{\text{Te-C}}^1$
137(13), 176(14) e 104 (15)	$\nu_{\text{Te-Hg}}^2$
271	$\nu_{\text{Hg-Cl}}^2$
203	$\nu_{\text{Hg-Br}}^2$
170	$\nu_{\text{Hg-I}}^2$

Valores suportados pela literatura: ¹(DANCE; MCWHINNIE, 1975); ²(DANCE; JONES, 1978).

Os compostos **13** e **14** cristalizam no sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, número 14 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 43 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 43 – Representação da cela unitária dos compostos **13** e **14** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P2_1/c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*

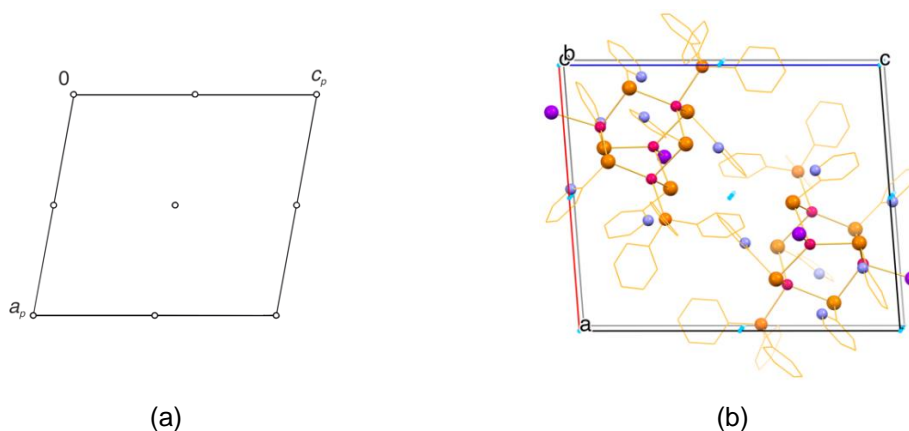


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$), linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1) e paralelogramos rosas (planos de espelhamento-deslizamento *glide* c). Os átomos de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

Já o composto **15** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 44 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 44 – Representação da cela unitária do composto **15** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$ extraídos da *International Tables for Crystallography*

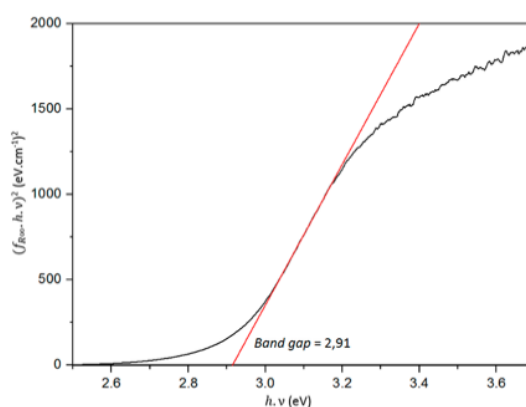


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

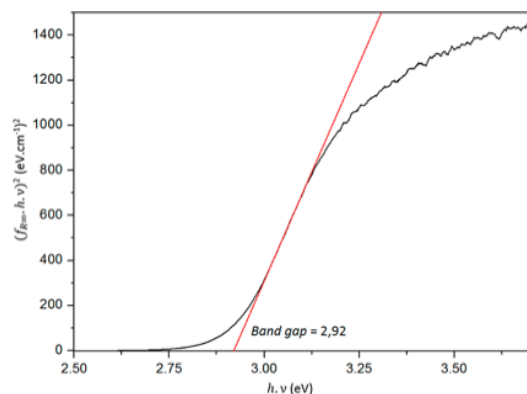
Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

Os compostos tiveram ainda seu valor de *band gap* estimado com base nos seus espectros de refletância difusa (Anexos F5, F6 e F7). Os valores de E_g para os compostos **13**, **14** e **15** são de 2,91 eV, 2,92 eV e 2,88 eV respectivamente. A Figura 45 mostra os gráficos de Tauc para os compostos.

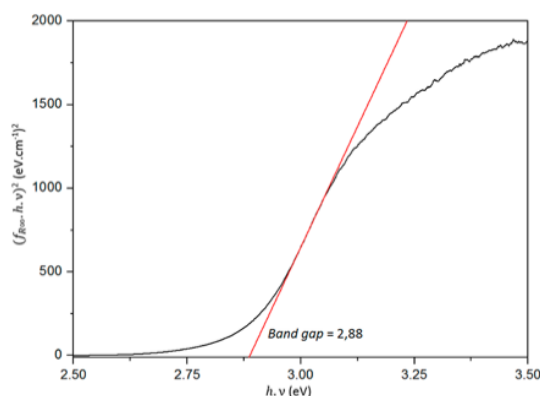
Figura 45 – Gráficos de Tauc para os compostos **13** (a), **14** (b) e **15** (c)



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autoria própria.

5.5.10. Compostos 16, 17 e 18 - $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^\circ\text{Py})_{12}\text{SCl}_2]\cdot 5,25\text{DMF}$, $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^\circ\text{Py})_{11,07}(\mu\text{-Te}^\circ\text{PyH})_{0,93}\text{SBr}_{2,93}]\cdot 7,62\text{DMF}$ e $[\text{Hg}_8(\mu\text{-Te}^\circ\text{Py})_{11,17}(\mu\text{-Te}^\circ\text{PyH})_{0,83}\text{Sl}_{2,83}]\cdot 7,25\text{DMF}$

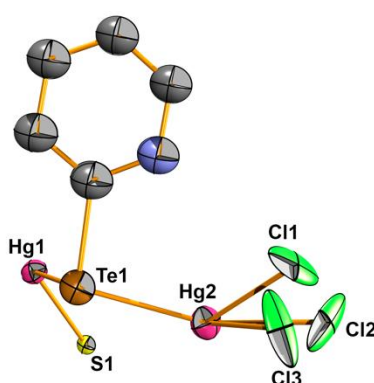
Os compostos **16**, **17** e **18** foram obtidos da reação do di(2-piridinilteluroolato)(1-) de mercúrio(II), gerado *in situ*, com o respectivo haleto de mercúrio(II) e tioureia em uma mistura de *N,N*-dimetilformamida e etanol. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o composto **16** é um *cluster*, cujo caroço é constituído por oito átomos de mercúrio, doze unidades 2-piridinilteluroolato(1-), quatro ligantes cloreto e um ligante sulfeto em ponte μ_4 na porção central do caroço (Figura 50).

O composto **16** apresenta uma desordem (Figura 46) onde, os quatro ligantes cloreto possuem uma multiplicidade de 0,5. Sendo assim, o composto não apresenta carga, como mostra a Tabela 16.

Tabela 16 – Somatório das cargas totais para o composto **16**

Ligante/Centro metálico	Carga	Somatório das cargas
8 × Hg ²⁺	+16	Zero
0,5 × (4×Cl ⁻)	-2	
1 × S ²⁻	-2	
12 × (°PyTe) ⁻	-12	

Figura 46 – Representação das elipsoides térmicas da unidade assimétrica do composto **16** evidenciando a desordem no átomo de cloro. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza



Fonte: Autoria própria.

Por outro lado, embora os compostos **17** e **18** possuam o mesmo arranjo atômico que o composto **16**, cada ligante brometo e iodeto possui multiplicidade de 0,732 e 0,707, respectivamente. Neste caso, a soma das cargas para os compostos seria expressa pela Tabela 17:

Tabela 17 – Somatório das cargas totais parciais para os compostos **17** e **18**

Ligante/Centro metálico (17)	Carga (17)	Ligante/Centro metálico (18)	Carga (18)	Somatório das cargas
8 × Hg ²⁺	+16	8 × Hg ²⁺	+16	
4 × (0,732 Br ⁻)	-2,93	4 × (0,707 I ⁻)	-2,83	-0,93 (17) e
1 × S ²⁻	-2	1 × S ²⁻	-2	-0,83 (18)
12 × (°PyTe) ⁻	-12	12 × (°PyTe) ⁻	-12	

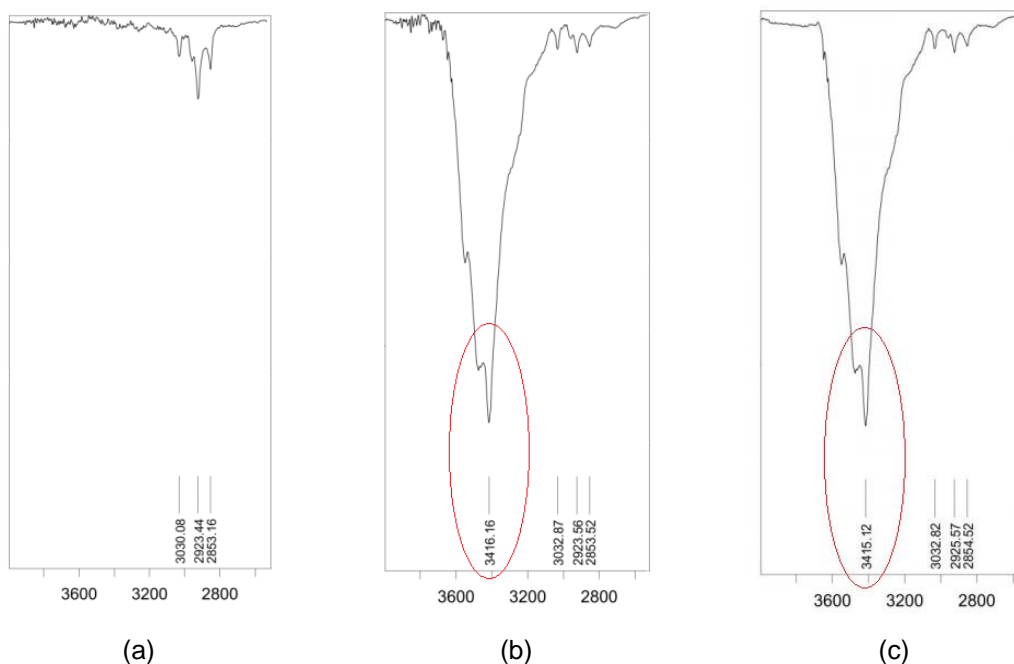
Entretanto, para que essas cargas negativas sejam neutralizadas, ocorre a protonação dos átomos de nitrogênio pertencentes ao grupamento orgânico piridinila. Essa protonação faz com que os compostos exibam um comportamento de *zwitterion*, semelhante ao ocorrido nos compostos **1** e **2**. A multiplicidade de cada átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio nos compostos **17** e **18** é 0,078 e 0,069, respectivamente. O real somatório de cargas para esses *clusters* é expresso na Tabela 18.

Tabela 18 – Somatório das cargas totais reais para o composto **17** e **18**

Ligante/Centro metálico (17)	Carga (17)	Ligante/Centro metálico (18)	Carga (18)	Somatório das cargas
12 × (0,078 NH ⁺)	+0,93	12 × (0,069 NH ⁺)	+0,83	Zero (17) e (18)
8 × Hg ²⁺	+16	8 × Hg ²⁺	+16	
4 × (0,732 Br ⁻)	-2,93	4 × (0,707 I ⁻)	-2,83	
1 × S ²⁻	-2	1 × S ²⁻	-2	
12 × (°PyTe) ⁻	-12	12 × (°PyTe) ⁻	-12	

Essa protonação dos átomos de nitrogênio é evidenciada no espectro de FT-IR, onde pode-se verificar um sinal em 3416,16 cm⁻¹ e 3415,12 cm⁻¹ referente ao estiramento N–H aromático para os compostos **17** e **18**, respectivamente (Figura 47).

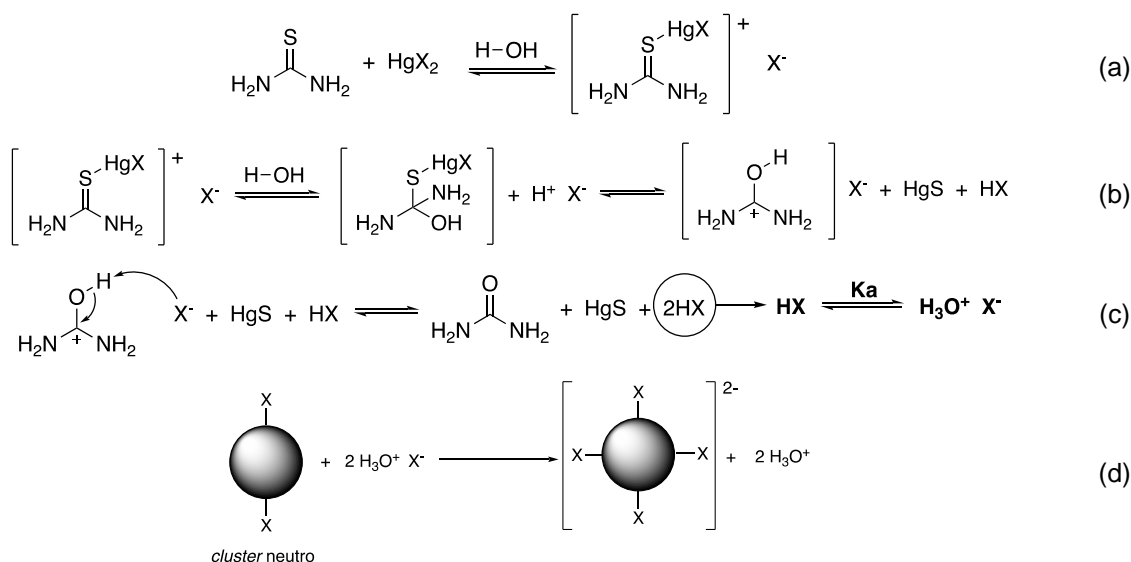
Figura 47 – Recorte no espectro de infravermelho dos compostos **16**, **17** e **18** para evidenciar a região de estiramento N–H aromático



Fonte: Autoria própria.

Não existe evidência experimental que possa explicar satisfatoriamente o comportamento distinto dos compostos **17** e **18** em comparação com o composto **16**. Entretanto, considerando um mecanismo de formação de sulfetos metálicos a partir da hidrólise da tioureia (GARCÍA-VALENZUELA, 2017) e a utilização de solventes hidratados e excesso de tioureia, pode-se sugerir uma explicação do porquê os compostos **17** e **18** são *zwitterions*, diferentemente do composto **16** que não possui cargas. A tioureia, presente em excesso, coordena um átomo de mercúrio de uma espécie HgX_2 formando um complexo catiônico de Hg^{II} e íon X^- (Figura 48 a) com subsequente ataque nucleofílico de uma molécula de água e formação de um equivalente de HX (Figura 48 b). Posteriormente, ocorre a eliminação de HgS e a formação de um intermediário, o qual é deprotonado para a formação de ureia e mais um equivalente de HX (Figura 48 c).

Figura 48 – Equilíbrio sugerido baseado na hidrólise da tioureia e formação de sulfetos metálicos para explicar a formação da ligação N–H nos compostos **17** e **18**. (a) Coordenação da tiouréia no haleto de mercúrio(II). (b) Ataque nucleofílico e formação de 1 equivalente de HX e HgS. (c) Abstração do próton ácido e formação de mais um equivalente de HX. (d) Interação dos íons X^- com os átomos de mercúrio livres do *cluster*.



Fonte: Autoria própria.

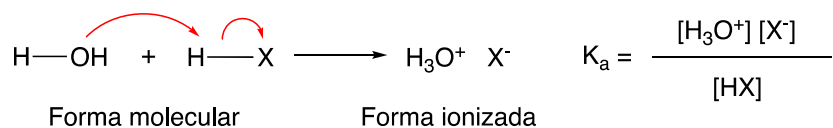
O maior tamanho dos ânions Br^- e I^- , quando comparados com o cátion H^+ , leva a uma menor sobreposição de orbitais entre eles e, conseqüentemente, mais fraca é a ligação H–X e mais fácil a liberação de íons X^- no meio reacional. A Tabela 19 mostra a comparação dos valores de pK_a para os três hidrácidos.

Tabela 19 – Valores de pK_a para os hidrácidos HCl, HBr e HI

Hidrácido	HCl	HBr	HI
pK_a	-7	-9	-10

Como a definição matemática de pK_a é $-\log K_a$, os menores valores de pK_a identificam que a espécie em questão se encontra mais na sua forma ionizada (Figura 49).

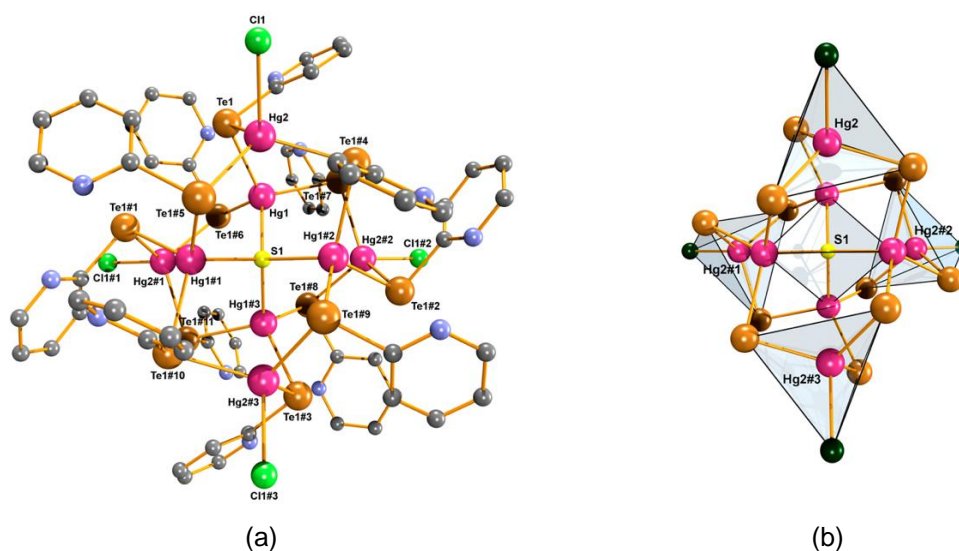
Figura 49 – Dissociação de um hidrácido em meio aquoso. Na Figura, X representa um átomo de halogênio qualquer

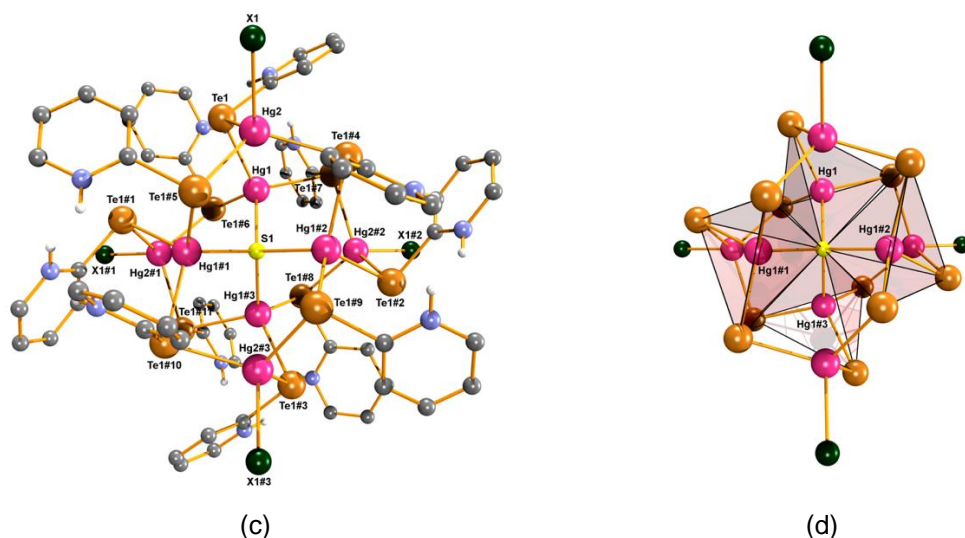


Fonte: Autoria própria.

Sendo assim, no caso dos compostos **17** e **18**, o hidrácido formado é dissociado mais facilmente por decorrência do maior tamanho dos ânions, quando comparados com o cátion H^+ . Conseqüentemente, libera mais facilmente íons brometo e iodeto que podem interagir com os centros metálicos de mercúrio com posições livres e gerarem as espécies do tipo *zwitterion*. A ligeira diferença entre a multiplicidade dos átomos de bromo e iodo para os compostos **17** e **18** pode ser interpretada em decorrência da maior energia de ligação entre $\text{Hg}-\text{Br}$, $184,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, quando comparado com $\text{Hg}-\text{I}$, $145,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (KING et al., 2006).

Figura 50 – (a) e (c) Projeção estrutural dos compostos **16**, **17** e **18**. (b) e (d) Poliedros de coordenação para os átomos de S1 e Hg2. (e) Poliedros de coordenação para o átomo de Hg1





Os átomos de hidrogênio (com exceção dos piridínicos) foram omitidos para maior clareza. Para o composto **16**, cada átomo de cloro possui multiplicidade 0,5. Para os compostos **17** e **18**, cada átomo de halogênio possui multiplicidade 0,73 e 0,70 respectivamente. Cada átomo de hidrogênio ligado ao N1 possui multiplicidade de 0,077 (**17**) e 0,069 (**18**). As operações de simetria utilizadas para a reprodução da unidade assimétrica são: **#1** ($x, 1/2 - y, 1/2 - z$); **#2** ($1/2 - x, 1/2 - y, z$); **#3** ($1/2 - x, y, 1/2 - z$); **#4** (y, z, x); **#5** (z, x, y); **#6** ($z, 1/2 - x, 1/2 - y$); **#7** ($1/2 - y, 1/2 - z, x$); **#8** ($1/2 - z, 1/2 - x, y$); **#9** ($1/2 - z, x, 1/2 - y$); **#10** ($1/2 - y, z, 1/2 - x$) e **#11** ($y, 1/2 - z, 1/2 - x$).
Fonte: Autoria própria.

Nas Tabelas 20 e 21 são mostrados alguns dados selecionados de distâncias e ângulos de ligação para os compostos **16**, **17** e **18** bem como dados de compostos semelhantes encontrados na literatura para fins de comparação.

Tabela 20 – Distâncias de ligação selecionadas para os compostos **16**, **17** e **18** e para compostos similares retirados da literatura

Tipos de ligação	Distâncias de ligação (Å)	Referência
	2,7687(9) (16)	
Hg–Te	2,7656(1) (17)	2,7797(9) ¹
	2,7697(1) (18)	
	2,6758(3) (16)	2,5403(4) (X = Cl) ²
Hg–X	2,7020(3) (17)	2,6063(2) (X = Br) ¹
	2,8513(2) (18)	2,7967(8) (X = I) ³
	2,5460(6) (16)	
Hg–S	2,5451(6) (17)	2,5580(2) ¹
	2,5446(6) (18)	

O desvio padrão está representado entre parênteses. ¹(MODESTO et al., 2012); ²(LANG et al., 2002); ³(LANG; BACK; DE OLIVEIRA, 2010).

Tabela 21 – Ângulos de ligação selecionados para os compostos **16**, **17** e **18** e para compostos similares retirados da literatura

Sistema	Ângulos de ligação (°)	Referência
X–Hg–Te	94,758(4) (16)	107,428(5) ¹ (X = Br)
	105,169(7) (17)	
	106,129(4) (18)	
S–Hg–Te	109,354(3) (16)	107,991(7) ¹
	109,208(3) (17)	
	109,371(3) (18)	
Hg–Te–Hg	95,420(2) (16)	96,304(3) ¹
	94,835(3) (17)	
	96,170(3) (18)	

O desvio padrão está representado entre parênteses. ¹(MODESTO et al., 2012).

Através da análise de espectroscopia Raman confocal para os compostos **16**, **17** e **18** (Anexos C15, C16 e C17 respectivamente) foi possível observar picos que possibilitaram auxiliar na caracterização dos compostos. A Tabela 22 mostra valores referentes a conjuntos de ligações selecionados para os compostos.

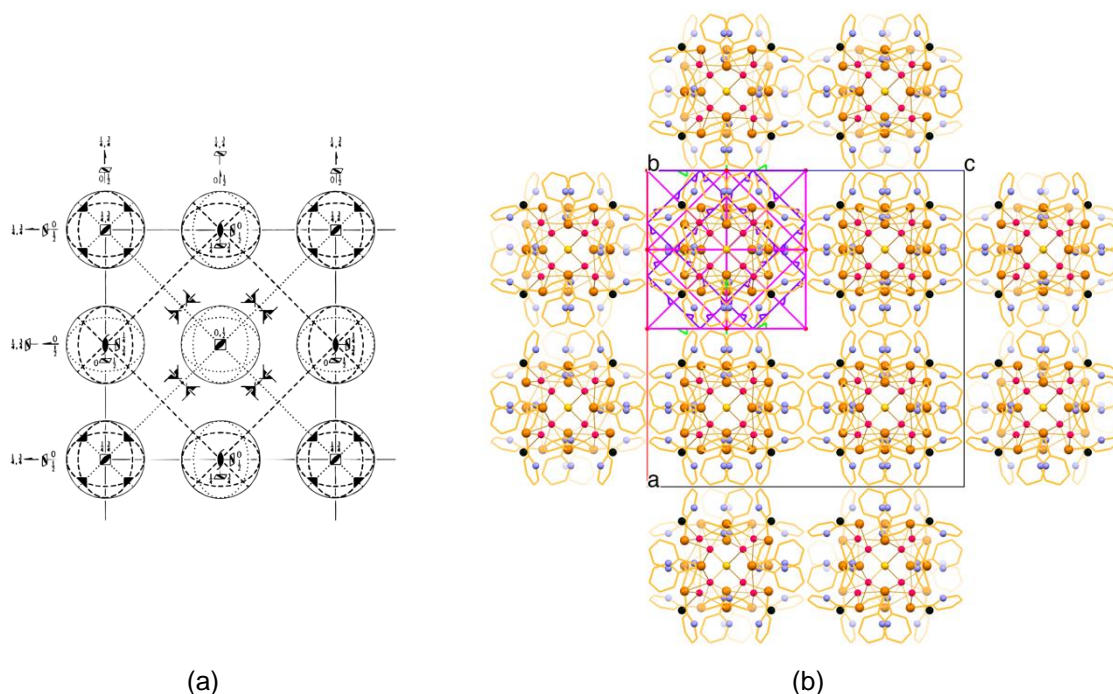
Tabela 22 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para os compostos **16**, **17** e **18**

Picos (cm ⁻¹)	Atribuição
452(16), 452(17) e 452 (18)	$\nu_{\text{Te-C}}^1$
254(16), 253(17) e 119 (18)	$\nu_{\text{Te-Hg}}^2$
116	$\nu_{\text{Hg-Cl}}^2$
111	$\nu_{\text{Hg-Br}}^2$
108	$\nu_{\text{Hg-I}}^2$

Valores suportados pela literatura: ¹(DANCE; MCWHINNIE, 1975); ²(DANCE; JONES, 1978).

Os compostos **16**, **17** e **18** são isoestruturais e cristalizam no sistema cristalino cúbico, grupo espacial $F\bar{4}3c$, número 219 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 51 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 51 – Representação da cela unitária dos compostos **16**, **17** e **18** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $F\bar{4}3c$ extraídos da *International Tables for Crystallography*



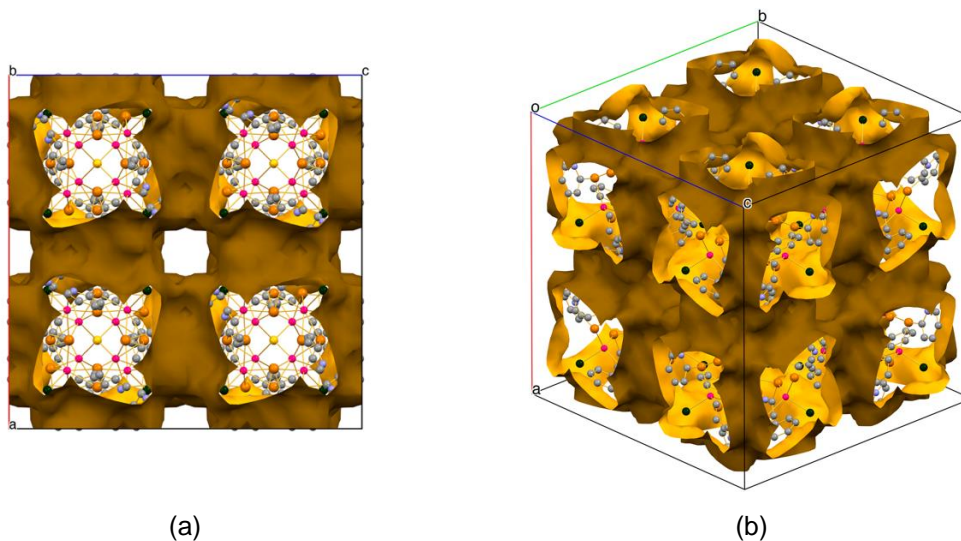
Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Linhas verdes com flechas (eixos de rotação-translação 2_1), linhas rosas (planos de espelhamento deslizamento), linhas lilás com flechas (eixo de rotação 3), pontos rosas (eixos de rotação-inversão $\bar{4}$).

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

A alta simetria e o arranjo dos compostos **16**, **17** e **18** no estado sólido leva à formação de cavidades dentro da cela unitária dos mesmos com volumes de 6512, 6239 e 6330 Å³, respectivamente. Nestes espaços (Figura 52), encontram-se moléculas de *N,N*-dimetilformamida atuando como solvatos. Devido à grande quantidade de moléculas de DMF desordenadas dentro da cela unitária dos compostos, realizou-se uma correção SQUEEZE (SPEK, 2015), inserida no programa PLATON (SPEK, 2003), para remover essas densidades residuais.

Tendo em vista os valores removidos (1705 (**16**), 2443 (**17**) e 2320 (**18**) elétrons) e o fato de cada molécula de DMF possuir 40 elétrons, pode-se dizer que os compostos **16**, **17** e **18** apresentam 42, 61 e 58 moléculas de DMF atuando como solvato dentro da sua cela unitária. Estes valores obtidos foram divididos pelo número de unidades moleculares na cela unitária (Z), obtendo-se valores de 5,25, 7,62 e 7,25 moléculas, as quais foram incluídas nas respectivas fórmulas moleculares dos compostos.

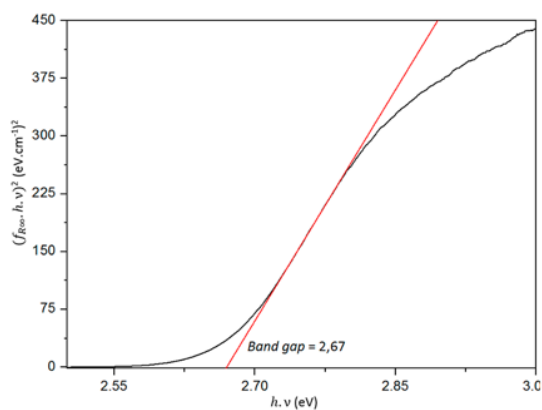
Figura 52 – (a) Representação das cavidades encontradas na cela unitária dos compostos **16**, **17** e **18** (em amarelo ouro). (b) Representação da cela unitária em outra perspectiva para uma melhor visualização do espaço tridimensional

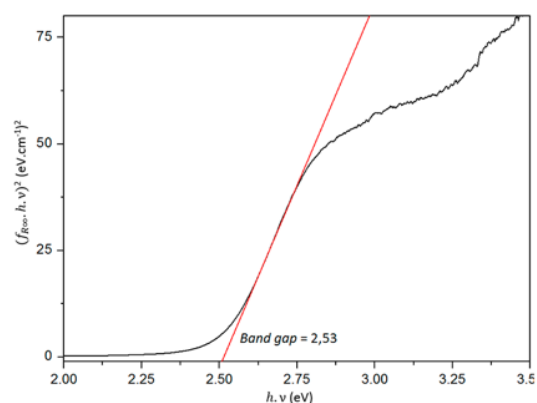


Fonte: Autoria própria.

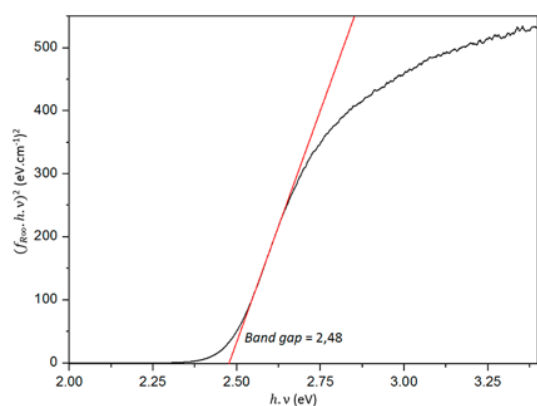
Os compostos tiveram ainda seu valor de *band gap* estimado com base nos seus espectros de refletância difusa (Anexos F8, F9 e F10). Os valores de E_g para os compostos **16**, **17** e **18** são de 2,67 eV, 2,53 eV e 2,48 eV respectivamente. A Figura 53 mostra os gráficos de Tauc para os compostos.

Figura 53 – Gráficos de Tauc para os compostos **16** (a), **17** (b) e **18** (c)





(b)



(b)

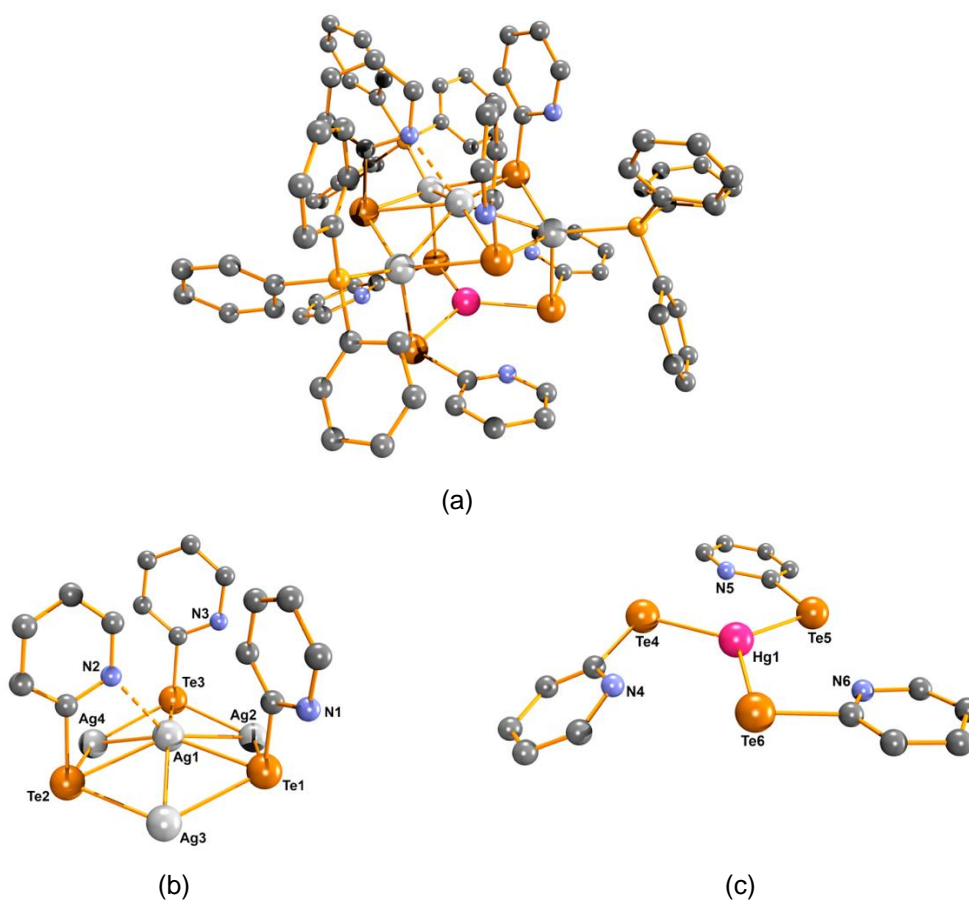
Fonte: Autoria própria.

5.5.11. Composto 19 - [HgAg₄(PPh₃)₃(μ-Te^oPy)₃(μ₃-Te^oPy)₃]

O composto **19** foi obtido da reação do di(2-piridinilteluroolato)(1-) de mercúrio(II), gerado *in situ*, com nitrato de trifenilfosfanoprata(I) em uma mistura de *N,N*-dimefilformamida e etanol. A análise por difração de raios X em monocristal mostra que o composto é um *cluster* heteronuclear (Figura 54a) onde, na parte superior do caroço (Figura 54b), é constituído por um hexágono intercalando três unidades aniônicas 2-piridinilteluroolato(1-) e três átomos de Ag⁺ (Ag₂, Ag₃ e Ag₄) coordenados por um ligante trifenilfosfano. Na cavidade central desse hexágono, encontra-se um átomo de Ag⁺, o qual interage com os seis átomos que constituem o hexágono e um átomo de nitrogênio (N₂) pertencente a um dos grupamentos 2-piridinilteluroolato(1-). A parte inferior do caroço (Figura 54c) é formada por um átomo de Hg²⁺ conectado trigonalmente a três unidades 2-piridinilteluroolato(1-).

O arranjo apresentado na porção central de composto **19** é semelhante ao descrito por Xu et al. (2012) para os compostos $[\text{CdM}_4(\mu\text{-TePh})_3(\mu_3\text{-TePh})_3(\text{PPh}_4)_4]$ (onde $M = \text{Cu}$ ou Ag) e por Mello et al. (2019) para o composto $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$.

Figura 54 – (a) Projeção molecular do composto **19**. (b) Representação da porção superior do *caroço* heteronuclear do *cluster*. (c) Representação da porção inferior. Os átomos de hidrogênio dos grupamentos piridina e fenila foram omitidos para maior clareza.



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 23 mostra alguns comprimentos e ângulos de ligação para os compostos selecionados.

Tabela 23 – Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **19**

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
N(2)–Ag(1)	2,4969(1)	Te(2)–Ag(1)–N(2)	64,855(3)
Te–Ag	2,8025(1)–2,8746(1)	Te(1)–Ag(1)–Ag(4)	155,287(3)
Te–Hg	2,6732(1)–2,6908(1)	Te(2)–Ag(1)–Ag(2)	153,159(3)
Ag–Ag	2,8076(1)–2,8739(1)	Te(3)–Ag(1)–Ag(3)	155,598(4)
P–Ag	2,4612(1)–2,4985(1)		

O desvio padrão está representado entre parênteses.

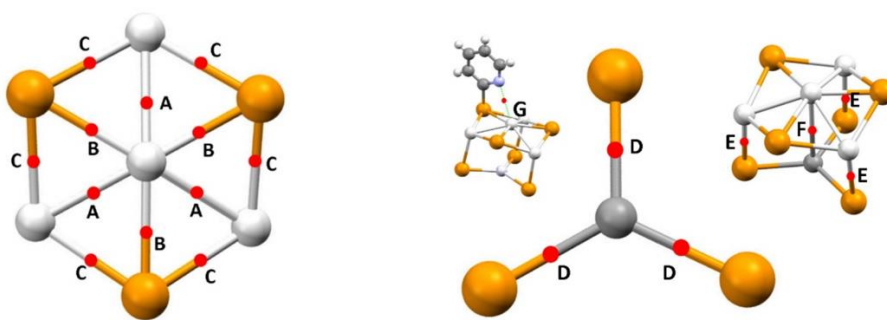
Para melhor avaliar a natureza das interações na porção superior do caroço, foram realizados cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) a partir dos dados obtidos experimentalmente da difração de raios X em monocristal. Os orbitais moleculares bem como as ligações Ag–Ag, Ag–Te e Te–Hg foram descritas utilizando-se o conjunto de bases def2-TZVP (PRITCHARD et al., 2019) com potenciais centrais eficazes para Te, Ag e Hg. Subsequentemente, foi feita a análise topológica da distribuição de densidade eletrônica baseada na teoria quântica de átomos em moléculas (QTAIM) utilizando o programa Multiwfn (BADER, 1990). Na QTAIM, são definidos diferentes pontos críticos nas distribuições de densidade eletrônica (LU; CHEN, 2012).

A análise de densidade eletrônica nos pontos críticos (BCPs) nos permite determinar a natureza das ligações químicas descritas por esses pontos. Os valores de densidade eletrônica $\rho(r)$ e os laplacianos de $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ são essenciais para esta caracterização. De acordo com o sinal do laplaciano de densidade eletrônica no ponto crítico, a ligação pode ser classificada em dois tipos: *Closed shell* (quando o valor é positivo) e *Shared-* (quando o valor é negativo). As curvaturas da matriz Hessiana ($\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$) também definem parâmetros importantes para a análise topológica. Um desses parâmetros é a elipticidade, $\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1$, que nos fornece informações de como a densidade de carga está acumulada através do plano perpendicular ao caminho de ligação.

Outro importante parâmetro para a análise topológica é a razão entre o menor (λ_1) e o maior (λ_3) autovalor da matriz Hessiana nos pontos críticos, conhecidos como *eta index* ($\eta = \frac{|\lambda_1|}{\lambda_3}$) (CREMER; KRAKA, 1984). O parâmetro η descreve o quão macia é a ligação. O caráter metálico pode ser atribuído para ligações com valores de $\eta > 1$

enquanto valores de $\eta < 1$ são válidos para todas as interações de ligação do tipo *closed-shell*. O caráter covalente pode ser atribuído para ligações com valores negativos de densidade de energia total nos pontos críticos, H_{bcp} , definido por $H_{bcp} = G(r) + H(r)$ (JENKINS; MORRISON, 2000; ESPINOSA; MOLINS; LECOMTE, 1998). A Figura 55 demonstra os pontos críticos obtidos a partir dos cálculos de QTAIM para o caroço do composto **19**.

Figura 55 – Representação esquemática dos pontos críticos de ligação (BCPs – do inglês *Bond Critical Points*) nomeados de A, B, C, D, E, F e G para o composto **19**. As esferas laranja, cinza claro, cinza escuro e violeta representam os átomos de telúrio, prata, mercúrio e nitrogênio, respectivamente



Fonte: Autoria própria.

Considerando os valores obtidos na Tabela E17 (anexos), pode-se concluir que as interações (Ag–Ag, Ag–Te, Hg–Te e Ag–N) são ligações do tipo *closed-shell* (tendo em vista que $\nabla^2\rho(r) > 0$). Os menores valores de elipticidade foram obtidos nos pontos críticos D, E, F e G ($\varepsilon < 1$) quando comparados com A, B e C ($\varepsilon > 1$). Isso significa uma menor concentração de cargas ao longo da ligação, indicando que essas ligações possuem um maior caráter iônico. Isso nos permite afirmar que, o átomo de Ag1 (na parte central do hexágono) é estabilizado por ligações iônicas Ag–Ag (A BCP, $\bar{\varepsilon} = 0,608$) e Te–Ag (B BCP, $\bar{\varepsilon} = 0,411$), onde as ligações Ag–Ag possuem uma maior deslocalização de cargas em torno do ponto crítico de ligação.

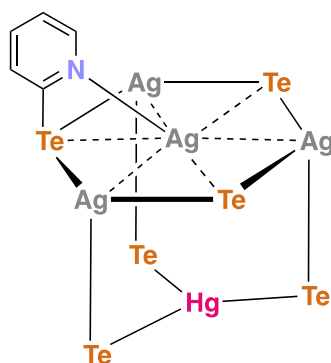
A existência de uma ligação química efetiva Ag–Ag é descartada quando se analisa o parâmetro topológico η ($\eta < 1$ para todas as ligações estudadas). Este valor está relacionado com a rigidez das ligações do tipo *closed-shell* no composto. Ao analisarmos o ponto crítico F, pode-se descartar também a existência da ligação entre

Ag1–Hg1, uma vez que, a densidade eletrônica neste ponto é extremamente pequena ($\rho = 0,0082$).

Por outro lado, ao analisarmos os parâmetros topológicos obtidos na ligação N2–Ag1, podemos verificar a existência de uma ligação química efetiva entre estes dois átomos, a qual possui uma densidade energética de $-56,02$ kJ localizada no ponto crítico G. As mesmas conclusões podem ser aplicadas nos pontos críticos C, onde a densidade média total de energia é de $-49,79$ kJ.

Sendo assim, o conjunto de ligações na porção central do *cluster* pode ser melhor representado como mostra a Figura 56.

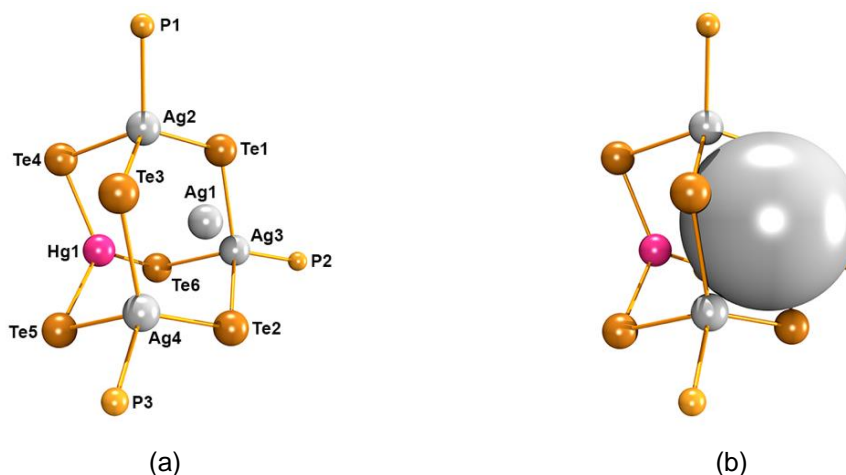
Figura 56 – Interações envolvendo os átomos da porção central do composto **19** confirmadas por cálculos computacionais. Linhas contínuas representam ligações de caráter covalente enquanto linhas tracejadas representam interações de caráter iônico. Os ligantes PPh₃ e os grupamentos piridina dos demais átomos de Te foram omitidos para melhor clareza



Fonte: Autoria própria.

O caroço do *cluster* pode ser analisado também fazendo-se uma analogia aos compostos **13**, **14** e **15** onde, um átomo de prata encontra-se na porção central de uma das três faces do adamantano. Levando isso em conta, tentou-se a incorporação de mais um átomo de prata em uma das outras duas faces restantes, entretanto, não se obteve sucesso. Analisando a projeção de preenchimento espacial (Figura 57), pode-se perceber que um átomo de prata na porção central de uma das faces do adamantano possui um tamanho suficiente para que não se tenha mais espaço para a inserção de um segundo átomo de prata.

Figura 57 – (a) Projeção do caroço do composto **13** demonstrando o arranjo do tipo adamantano onde, um átomo de prata encontra-se no centro de uma das faces hexagonais. (b) demonstração da ocupação espacial do átomo de prata localizado no centro de uma das faces do adamantano. Os grupamentos piridinila e fenila conectados aos átomos de telúrio e fósforo, respectivamente, foram omitidos para uma melhor visualização da porção central do *cluster*



Fonte: Autoria própria.

Através da análise de espectroscopia Raman confocal para o composto **19** (Anexo C18) foi possível observar picos que possibilitaram auxiliar na caracterização do composto. A Tabela 24 mostra valores referentes a conjuntos de ligações selecionados para o composto.

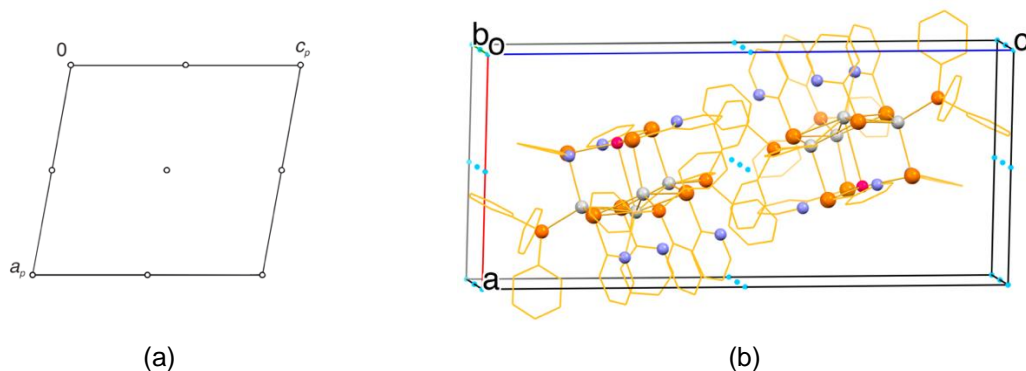
Tabela 24 – Picos de espectroscopia Raman selecionados para o composto **19**

Pico (cm ⁻¹)	Atribuição
453	$\nu_{\text{Te-C}}^1$
175	$\nu_{\text{Te-Hg}}^2$
118	$\nu_{\text{Te-Ag}}^3$

Valores suportados pela literatura: ¹(DANCE; MCWHINNIE, 1975); ²(DANCE; JONES, 1978); ³(QIN et al., 2007).

O composto **19** cristaliza no sistema cristalino triclinico, grupo espacial $P\bar{1}$, número 2 da *International Tables for Crystallography*. A Figura 57 mostra a cela unitária com o conteúdo de cela e os operadores de simetria correspondentes ao grupo espacial.

Figura 57 – Representação da cela unitária do composto **19** com o conteúdo de cela e os operadores de simetria contidos no grupo espacial $P\bar{1}$ extraídos da *International Tables for Crystallography*

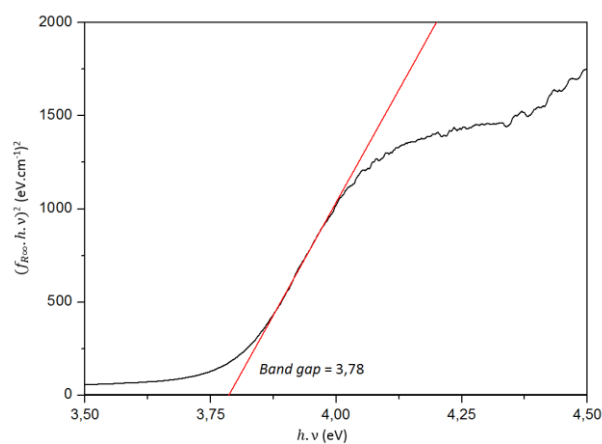


Os operadores de simetria, de acordo com a *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002), são mostrados da seguinte forma: Pontos azuis (centros de inversão $\bar{1}$).

Fonte: (a) adaptado de *International Tables for Crystallography* (HAHN, 2002); (b) autoria própria.

O composto teve ainda seu valor de *band gap* estimado com base no seu espectro de refletância difusa (Anexo F11). O valor de E_g para o composto **19** é de 3,78 eV. A Figura 58 mostra o gráfico de Tauc para o composto.

Figura 58 – Gráfico de Tauc para o composto **19**



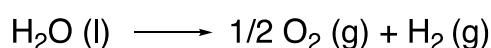
Fonte: Autoria própria.

6. APLICAÇÕES

6.1. FOTOCATÁLISE

No intuito de contribuir no desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados como fotocatalisadores para produção de hidrogênio a partir da quebra fotolítica da água, foi realizado o estudo do emprego do composto **4** (devido a precedentes na literatura, ao seu maior rendimento, fácil metodologia sintética e valor de E_g) como agente sensibilizador do TiO_2 com a finalidade de modificar suas propriedades fotocatalíticas e empregar o compósito em questão na fotocatálise. A fotólise da água utilizando a luz solar é um processo em que ocorre a conversão da água em hidrogênio e oxigênio gasosos, como mostra a Equação 3.

Equação 3 – Reação de conversão da água líquida em hidrogênio e oxigênio gasoso.

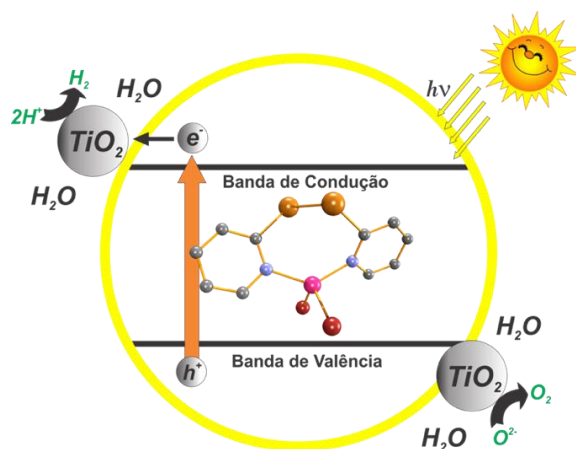


Fonte: Autoria própria.

Termodinamicamente, a reação geral de quebra da água possui uma grande mudança positiva em termos de energia livre de Gibbs ($\Delta G^0 = +237,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$; 2,46 eV por molécula). Como a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio gasosos é um processo que envolve dois elétrons, utiliza-se superfícies fotocatalíticas para absorver a energia solar e gerar elétrons e buracos que possam, respectivamente, reduzir e oxidar as moléculas de água adsorvidas na superfície dos fotocatalisadores (YERGA et al., 2009).

No experimento realizado, o fotocatalisador (compósito **TiO₂-4**) encontra-se suspenso em água atuando como um microfotoeletródo capaz de realizar reações de oxirredução na sua superfície. A Figura 59 mostra, de maneira simplificada, as etapas que ocorrem durante o processo.

Figura 59 – Representação esquemática do princípio básico para a reação de fotólise da água utilizando um fotocatalisador semiconductor sólido

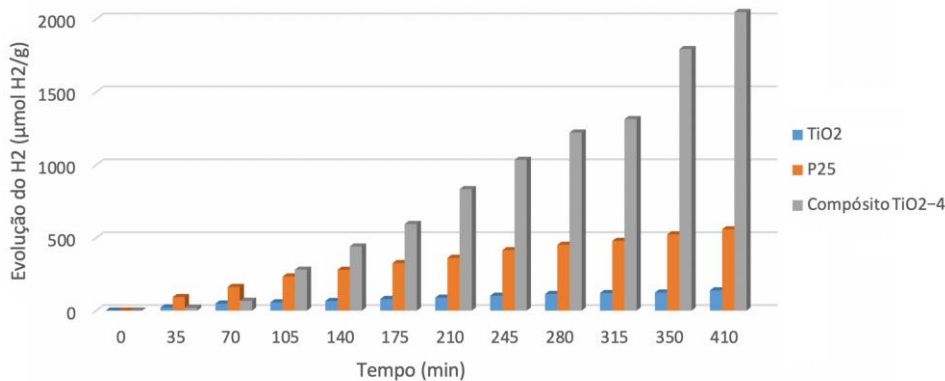


Fonte: Figura adaptada da literatura (MELLO et al., 2019).

Primeiramente, ocorre a absorção da luz solar e a geração de fotoelétrons excitados (e^-) na banda de condução e buracos (h^+) na banda de valência do fotocatalisador. Após essa etapa, ocorre a migração dos pares elétron-buraco para a superfície do fotocatalisador. A última etapa consiste na reação entre as cargas geradas e a água. Os elétrons e os buracos podem reduzir e oxidar, respectivamente, moléculas de água adsorvidas na superfície do fotocatalisador.

O Gráfico 3 mostra a comparação dos resultados da produção de hidrogênio utilizando o composto comercial Degussa P25 (TiO_2 com partículas de 21 nm de tamanho médio, Sigma-Aldrich), o compósito **TiO₂-4** e o TiO_2 (preparado nos mesmos moldes do compósito **TiO₂-4**) como fotocatalisadores para a produção de hidrogênio a partir da fotólise da água.

Gráfico 3 – Comparação da produção de hidrogênio do compósito **TiO₂-4**, DEGUSSA P25 e do TiO₂



Fonte: Autoria própria.

Como podemos observar no Gráfico 3, tanto o compósito **TiO₂-4** quanto o TiO₂ mostraram-se, inicialmente, inferior ao composto comercial Degussa P25 para a produção de hidrogênio. Entretanto, após um tempo de 105 min, a produção de H₂ pelo compósito **TiO₂-4** começa a se sobressair ao TiO₂ e ao P25. Quando atinge o tempo de 210 min, o compósito **TiO₂-4** praticamente dobra o valor de hidrogênio produzido em relação ao Degussa P25, chegando a triplicar em um tempo de 400 min.

Quando se compara com a literatura, a quantidade de H₂ gasoso produzida pelo compósito **TiO₂-4**, em um tempo de três horas, é aproximadamente dez vezes superior ao obtido por Delgado (2018). Além disso, a quantidade produzida em um tempo de cinco horas é aproximadamente cinco vezes superior ao obtido por Mello (2019) em condições similares.

Sendo assim, podemos considerar o composto **4** como um potencial sensibilizador do TiO₂, uma vez que a quantidade de hidrogênio gasoso produzida é superior aos valores já reportados na literatura. Além disso, como podemos notar no Gráfico 3, em nenhum momento, durante as sete horas de teste, percebe-se a diminuição da efetividade do fotocatalisador.

7. CONCLUSÕES

A partir dos dados obtidos para os compostos sintetizados neste trabalho pode-se concluir que:

✓ O composto bis(2-piridinil)ditelano mostrou-se ser um ligante versátil, uma vez que, pôde ser empregado como um simples quelante (neutro), ligante aniônico (na forma de 2-piridinilteluroolato(1-)) ou formar um ligante do tipo “teluroéter” (oriundo da saída de um átomo de telúrio do ligante bis(2-piridinil)ditelano);

✓ Tendo em vista os diferentes comportamentos do ligante em questão, foi possível a obtenção de diferentes tipos de compostos: Haletos de ariltelúrio(II) do tipo *zwitterion*, compostos de coordenação simples, *clusters* monometálicos neutros, *clusters* monometálicos *zwitteriônicos* e *clusters* heteronucleares neutros;

✓ Com a presença de um centro macio (telúrio) e um centro de dureza intermediária (N), pode-se fazer um melhor planejamento reacional e prever o comportamento do ligante frente à diferentes centros metálicos;

✓ A utilização de um grupamento orgânico funcionalizado, como é o caso da piridina, proporcionou a formação de estruturas carregadas. Com isso, cria-se a possibilidade de sintetizar compostos com uma maior hidrofiliçidade, o que é de fundamental importância para uma melhor interação na fotocatalise;

✓ A implementação de um grupamento trifluorometil no anel piridínico possibilitou a geração do ligante inédito bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano além de proporcionar o acompanhamento dos compostos por meio de ressonância magnética nuclear de ^{19}F ;

✓ Através da análise estrutural por difração de raios X em monocristal foi possível elucidar a composição estrutural dos compostos obtidos **(1-19)**;

✓ As análises por espectroscopia vibracional infravermelho e espectroscopia Raman foram de fundamental importância para elucidar algumas peculiaridades nos compostos, como por exemplo os estiramentos N-H dos compostos *zwitteriônicos*;

- ✓ A reação do bis(2-piridinil)ditelano com um derivado de tecnécio proporcionou o primeiro composto de nitrosiltecnécio derivado de bis(aril)ditelano descrito na literatura;
- ✓ A criação de uma metodologia alternativa para a síntese de *clusters* derivados de bis(aril)ditelano partindo do di(2-piridinil)telurolato de mercúrio(II) gerado *in situ*, não havendo a necessidade de etapas prévias de síntese e isolamento do mesmo;
- ✓ A utilização de haletos *zwitteriônicos* de ariltelúrio(II) como ácidos de Lewis em reações com complexos metálicos que possuem um átomo doador de elétrons, possibilitou a estabilização do Tel^{II} sem a necessidade da formação de *zwitterions*;
- ✓ A utilização do composto **4** como agente sensibilizador do TiO_2 e utilização do compósito gerado como fotocatalisador para a produção de hidrogênio gasoso a partir da fotólise da água mostrou-se bastante promissora nos testes iniciais, exibindo valores significativamente superiores aos reportados na literatura;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Em: **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**, Bookman, sétima edição, 2018.

BADER, R. F. W. Em: **Atoms in Molecules – A Quantum Theory**, Oxford University Press. 1990.

BARCLAY, G. A.; HOSKINS, B. F. The Crystal structure of acetylacetonone-mono-(*o*-hydroxyaniyl)copper(II). **Journal of the Chemical Society**, p. 1979–1991, 1965.

BATSANOV, S. S. Van der Waals radii of elements. **Inorganic Materials**, vol. 37, n. 9, p. 871–885, 2001.

BERTHEREAU, A. et al. Nonlinear optical properties of some tellurium(IV) oxide glasses. **Materials Research Bulletin**, vol. 29, n.9, p. 933–941, 1994.

BERTRAND, J. A.; COTTON, F. A.; DOLLASE, W. A. The cristal structure of cesium dodecachlorotrírhenate(III), a compound with a new type of metal atom cluster, **Inorganic Chemistry**, vol. 2, n. 6, p. 1166–1171, 1963.

BHASIN, K. K. et al. One-pot systhesis of pyridyltellurium derivatives from a reaction with isopropylmagnesium chloride and X-ray crystal structures of various pyridyl ditellurides. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 24, p. 4781–4788, 2004.

BLANCHARD, S. S. et al. The synthesis, characterization and substitution reactions of the mixed ligand technetium(I) nitrosyl complex trans-trans-[(NO)(NCCH₃)Cl₂(PPh₃)₂Tc]. **Inorganica Chimica Acta**, v. 244, 121–130, 1996.

BOCK, S. et al. Absorption and Remission Characterization of pure dielectric (nano-)powders using diffuse reflectance spectroscopy: Na End-to-end Instruction. **Applied Sciences**, v. 9, n. 22, p. 4933–4969, 2019.

BRUKER USA, **APEX3, SAINT e SADABS** Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2015.

CANGOPADHYAY, J. et al. Pyridylazole chelation of oxorhenium(v) and imidorhenium(v). rates and trends of oxygen atom transfer from re^{vo} to tertiary phosphines. **Inorganic Chemistry**, v. 41, n. 9, p. 2616–2622, 2002.

CARGNELUTTI, R. et al. Coordination chemistry and synthetic approaches of pydidyl-selenium ligands: A decade update. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 426, 213537, 2021.

CARGNELUTTI, R. et al. Metal complexes with bis(2-pyridyl)diselenoethers: Sctructural chemistry and catalysis. **New Journal of Chemistry**, v. 39, p. 7948–7953, 2015.

CHANDRASEKHAR, V. et al. Telluroxane-supported coordination ligands: Synthetic and structural aspects. **Polyhedron**, vol. 52, p. 1362–1368, 2013.

CHAUHAN, R. S. et al. Tellurium(0) as ligand: Synthesis and characterization of 2-pyridyltellurolates of platinum(II) and structures of $[\text{Pt}\{2\text{-Te-3-(R)C}_5\text{H}_3\text{N}\}_2\text{Te(PR}'_3)]$ (R = H or Me). **Inorganic Chemistry**, v. 49, p. 4179–4185, 2010.

CORRIGAN, J.F.; FUHR, O.; FENSKE, D. Metal chalcogenide clusters on the border between molecules and materials. **Advanced Materials**, v. 21, n. 18, p. 1867–1871, 2009.

COTTON, F. A. et al. Em: **Advanced Inorganic Chemistry: Sixth edition**. John Wiley & Sons, inc., 1999,

CREMER, D.; KRAKA, E. A description of the chemical bond in terms of local properties of electron density and energy. **Croatica Chemica Acta**, vol. 57, n. 6, p. 1259–1281, 1984.

DA SILVA, F. D. et al. Versatility of bis(2-pyridyl)ditellane. **Chemistry Selected**, v. 2, n. 9, p. 2708–2712, 2017.

DANCE, N. S.; JONES, C. H. W. A spectroscopic investigation of some organotellurium-mercury(II) complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 152, p. 175–185, 1978.

DANCE, N. S.; MCWHINNIE, W. R. Isotopic studies by vibrational spectroscopy of the tellurium-carbon bond in diaryltellurium dihalides. **Dalton Transactions**, p. 43–45; 1975.

DELGADO, C. P. Síntese e caracterização de complexos metálicos (Cu^I , Cu^{II} , Co^{II} , Pd^{II}) derivados do ligante 2-(2-piridinilselanometil)piridina. **Dissertação de Mestrado**, 2018.

DOS SANTOS, S. S. et al. Bis(4-pyridyl)ditelluride as starting material for the synthesis of zwitterionic compounds and metal complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 723, p. 115–121, 2013.

ESPINOSA, E.; MOLINS, E.; LECOMTE, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. **Chemical Physics Letters**, v. 285, p. 170–173, 1998.

FOSS, O.; HUSEBYE, S. The Crystal and molecular structures of complexes of benzenetellurenyl chloride and bromide with thiourea. **Acta Chemica Scandinavica**, vol. 20, n. 1, p.132–142, 1966.

FRIEDFELD, M. R.; STEIN, J. L.; COSSAIRT, B. M. Main-group-semiconductor cluster molecules as synthetic intermediates to nanostructures. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 8689–8697, 2017.

FROST, R. L. et al. Raman spectroscopy of the basic chloride minerals atacamite and paratacamite: Implications for the study of copper, brass and bronze objects of archeological significance. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 801–806, 2002.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, p. 37–38, 1972.

GARCÍA-VALENZUELA, J. A. Simple thiourea hydrolysis or intermediate mechanism? Taking up the formation of metal sulfides from metal-thiourea alkaline solutions. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 99–115, 2017.

HAHN, EDITED BY T. **International tables for crystallography. Volume A, Space-group symmetry**. Fifth revised edition. Dordrecht; London: Published for the International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers, 2002.

HANZL, E. R. Novas rotas de síntese de óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio mesoestruturados via método sol-gel por template com surfactnantes. **Dissertação de mestrado**, 2009.

HENKEL, G.; KREBS, H. G. Metallothioneins: Zinc, cadmium, mercury and copper thiolates and selenolates mimicking protein active site features – Structural aspects and biological implications. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 2, p. 801–824, 2004.

HIDAI, M.; KUWATA, S.; MIZOBE, Y. Synthesis and reactivities of cubane-type sulfido containing noble metals. **Accounts of Chemical Research**, v. 33, n. 1, p. 46–52, 2000.

HÜBSCHLE, C. B.; SHELDRIK, G. M.; DITTRICH, B. ShelXle: A Qt graphical user interface for SHELXL. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1281–1284, 2011.

JENKINS, S.; MORRISON, I. The chemical character of the intermolecular bonds of seven phases of ice as revealed by ab initio calculation of electron densities. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 97–102, 2000.

KEDARNATH, G. et al. Bis(3-methyl-2-pyridyl)ditelluride and pyridyl tellurolate complexes of zinc cadmium, mercury: Synthesis characterization and their conversion to metal telluride nanoparticles. **Dalton Transactions**, n. 39, p. 8378–8385, 2009.

KING, R. B. et al. Bond Energies, Em: **Encyclopedia of Inorganic Chemistry**, John Wiley and Sons, Ltd. p.1–4, 2006.

LANG, E. S. et al. On the chemical and structural rearrange of Hg-organyltellurolate clusters: Synthesis, X-ray characterization, tga and raman evaluation of $[(\text{PhTe})_6(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Hg}_5\text{Cl}_4]\cdot 2\text{THF}$ and $[(\text{PhTe})_8\text{Hg}_6\text{Py}_2\text{Cl}_4]\cdot \text{Py}$ (Py = pyridine). **Journal of Cluster Science**, v. 19, p. 459–469, 2008.

LANG, E. S. et al. Syntheses and structures of new tellurium-mercury clusters with twelve- and six-membered rings. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v.2002, n. 2, p. 331–333, 2002.

LANG, E. S.; BACK, D. F.; DE OLIVEIRA, G. M. On the search of size- and shape-controlled metal chalcogenide cluster compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 695, n. 17, p. 1966–1971, 2010.

LEBUIIS, A. M.; BEAUCHAMP, A. L. Oxotrichlorobis(triphenylphosphine) rhenium(V), $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$: A reinvestigation. **Canadian Journal of Chemistry**, vol. 71, n. 4, p. 441–449, 1993.

LEE, H. et al. Spectroscopic ellipsometry and Raman study of fluorinated nanocrystalline carbon thin film. **Journal of Applied Physics**, vol. 90, n. 2, p. 813–818, 2001.

LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **Journal of Computational Chemistry**, v. 33, p. 580–592, 2012.

MACRAE, C. F. et al. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 39, n. 3, p. 453–457, 2006.

MASSAUX, M.; BERNARD, M. J.; LE BIHAN, M. T. Etude structurale de $\text{CuBr}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$. **Acta Crystallographica Section B**, v. B27, p. 2419–2424, 1971.

MASSAUX, M.; LE BIHAN, M. T. Etude comparée des structures cristallines de $\text{CuX}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ et de $\text{CuX}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). **Acta Crystallographica Section B**, v. B32, p. 2032–2039, 1976.

MELLO, M. A. et al. Synthesis and characterisation of $[\text{Cu}_4\text{In}(\text{PPh}_3)_3\text{SePh}(\mu\text{-SePh})_3(\mu_3\text{-SePh})_3]$, and its application as a precursor of a sensitizer for a photocatalyst. **New Journal of Chemistry**, v. 43, p. 14196–14201, 2019.

MISKOWSKI, V. et al. The copper coordination group in “blue” copper proteins. **Biochemistry**, vol. 14, n. 6, p. 1244–1250, 1975.

MODESTO, M. I. P. R. et al. A facile preparation of two isostructural metal-organochalcogen clusters from simple starting materials: Sonochemical synthesis, X-ray structures and spectroscopic remarks. **Inorganica Chimica Acta**, v. 392, p. 103–107, 2012.

MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER, D. Em: **Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)**, v. 67, p. 1307, 1995.

MURPHY, A. B. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, p. 1326–1337, 2007.

OBA, M. et al. Formation of diaryl telluroxides and tellurones by photosensitized oxygenation of diaryl tellurides. **Inorganic Chemistry**, vol. 49, n. 22, p. 10680–10686, 2010.

OLSZEWSKA, T. et al. Helicity discrimination in diaryl dichalcogenides generated by inclusion complexation with chiral hosts. **Organic Letters**, v. 14, n. 10, p. 2568–2571, 2012.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PENNINGTON, W. T. Diamond – Visual crystal structure information system. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 1028–1029, 1999.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. Em: **Purification of Laboratory Chemicals**, Oxford: Pergamon Press, 1988.

POROPUDAS, M. J. et al. Versatile solid-state coordination chemistry of telluroether complexes of silver(I) and copper(I). **Dalton Transactions**, v. 42, p. 16868–16877, 2013.

PRITCHARD, B. P. New basis set exchange: Na open, up-to-date resource for the molecular sciences community. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v.59, p. 4814–4820, 2019.

QIN, A. et al. Silver telluride nanotubes prepared by the hydrothermal method. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 7403–7409, 2007.

SALAMA, S.; SCHUGAR, H., SPIRO, T. G. Resonance Raman spectroscopy of tetrahedral cobalt(II) thiourea and mercaptide complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 1, 104–107, 1979.

SANDMAN, D. J. et al. Conformational Polymorphism of di(2-naphthyl)Ditelluride. **Organometallics**, v. 13, p. 348–353, 1994.

SEGAL, I. et al. Synthesis and cytotoxicity of pyridine and quinoline oxorhenium(V) complexes with tridentate (NS₂, S₃)/monodentate (S) coordination. **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, v. 48, n. 2, p.296–300, 2012.

SHARMA, R. K. et al. Copper(I) 2-pyridyl selenolates and tellurolates: Synthesis, structures and their utility as molecular precursors for the preparation of copper chalcogenide nanocrystals and thin films. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 9194–9201, 2011.

SHELDRICK, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. **Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry**, v. 71, p.3–8, 2015b.

SHELDRICK, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. **Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography**, v. 71, n. 1, p. 3–8, 2015a.

SPEK, A. L. PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors. **Acta Crystallographica Section C**, v. C71, p. 9–18, 2015.

SPEK, A. L. Single-crystal structure validation with the program PLATON. **Journal of Applied Crystallography**, v. 36, p. 7–13, 2003.

SRIVASTAVA, P. C. et al. Synthesis, crystal structure, supramolecular associations and third-order non-linear optical (NLO) properties of some organotellurium (IV) derivatives. **Polyhedron**, v. 42, n. 1, p. 36–42, 2012.

STEIN, R. A.; KNOBLER, C. Crystal and molecular structure of a 1:1 complex of silver nitrate and triphenylphosphine, $\text{AgNO}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. **Inorganic Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 242–245, 1977.

THONE, C.; VANCEA, F.; JONES, P. G.; **CSD Communication (Private Communication)**, 2010.

TIRADO-RIVES, J.; JORGENSEN, W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 4, n. 2, p. 297–306, 2008.

TORREGGIANI, A.; TADDEI, P.; FINI, G. Characterization of dioxygenated cobalt(II)-carnosine complexes by Raman and IR spectroscopy. **Biopolymers (Biospectroscopy)**, v. 67, 70–81, 2002.

TVERJANOVICH et al. Structure of Se-Te glasses by Raman spectroscopy and DFT modeling. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 00, p. 1–10, 2018.

XU, C. et al. Isolation and structures of new soluble ternary cadmium-copper(silver)-telluroate clusters. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 21, p. 1–3, 2012.

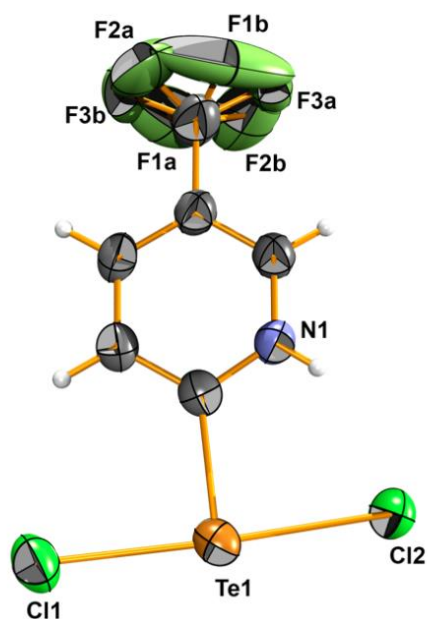
YERGA, R. M. N. et al. Water splitting on semiconductor catalysts under visible light irradiation. **Chemistry-Sustainability-Energy-Materials**, v. 2, p. 471–485, 2009.

ZAREMBOWITZ, J.; MALEKI, R. Copper(I) halide adducts with acetonitrile: An infrared and Raman investigation. **Spectrochimica Acta**, v. 39A, n. 1, p. 43–46, 1983.

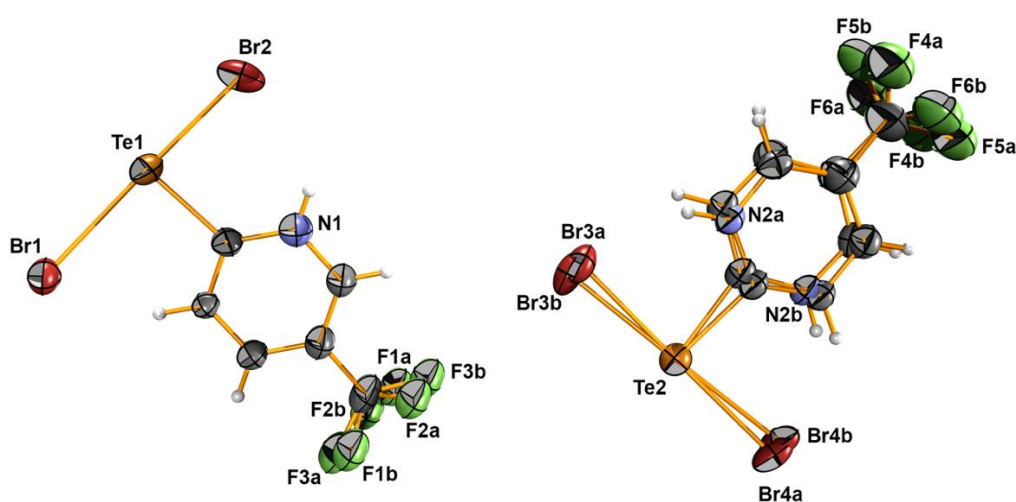
ANEXOS

ANEXO A – REPRESENTAÇÕES DAS ELIPSÓIDES TÉRMICAS

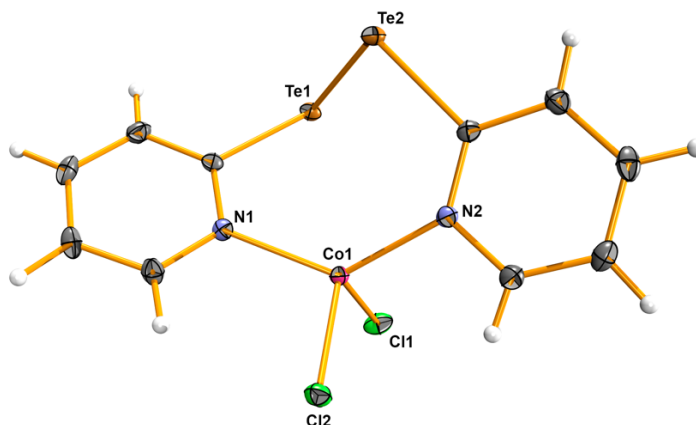
ANEXO A1 – Representação das elipsóides termais da estrutura molecular do composto **1**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



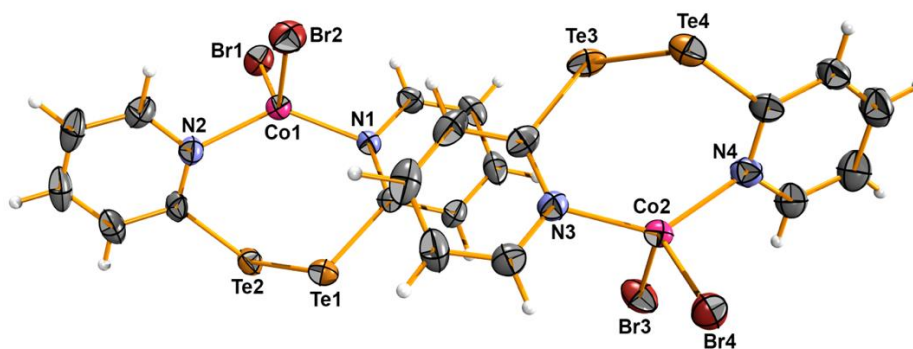
ANEXO A2 – Representação das elipsóides termais da estrutura molecular do composto **2**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



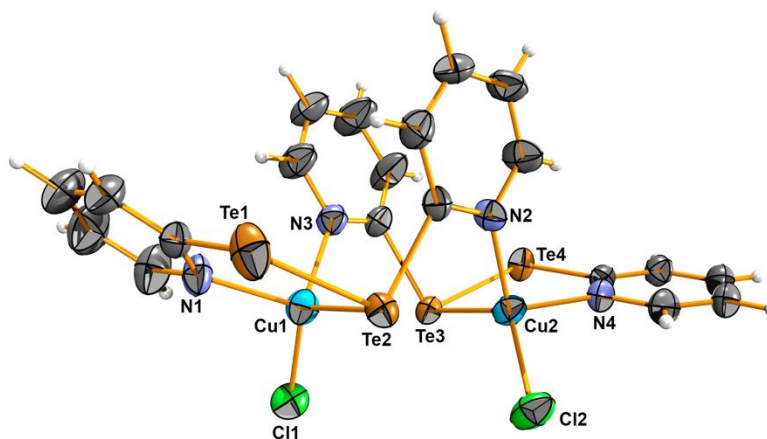
ANEXO A3 – Representação das elipsoides termais da estrutura molecular do composto **3**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



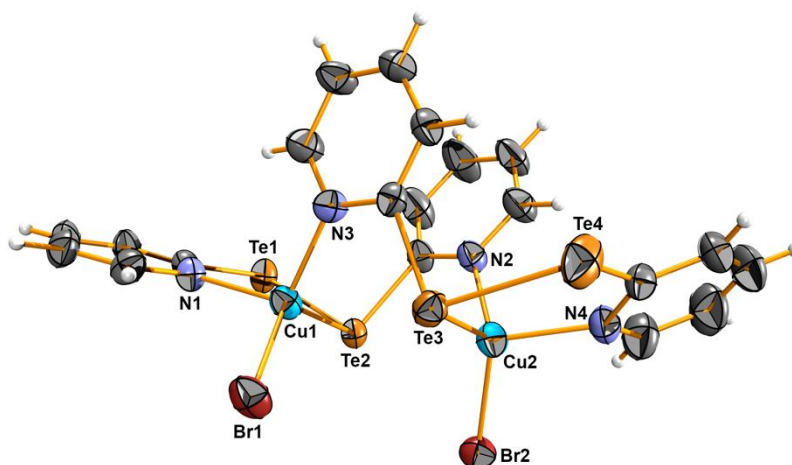
ANEXO A4 – Representação das elipsoides termais da estrutura molecular do composto **4**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



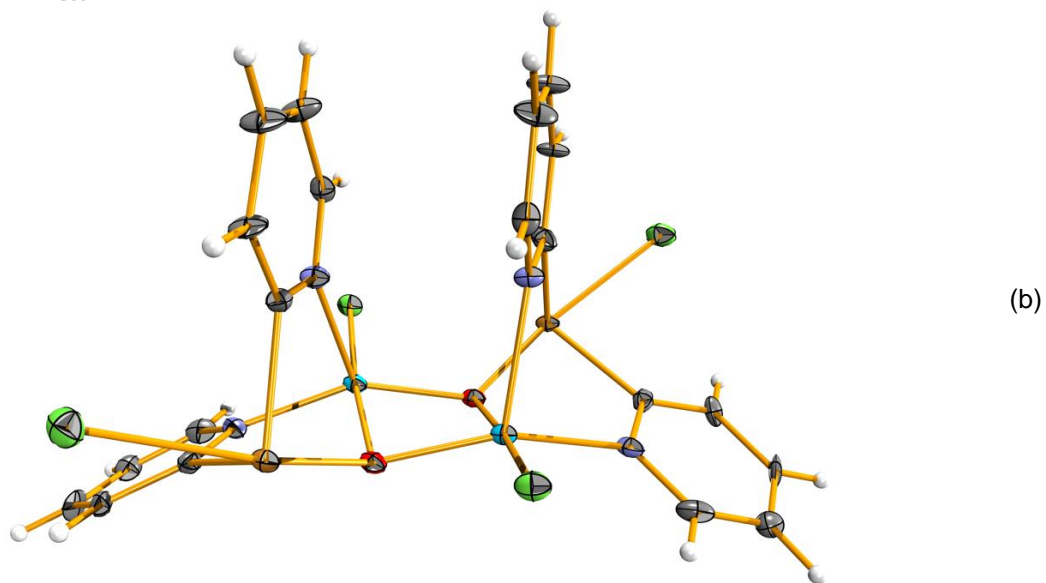
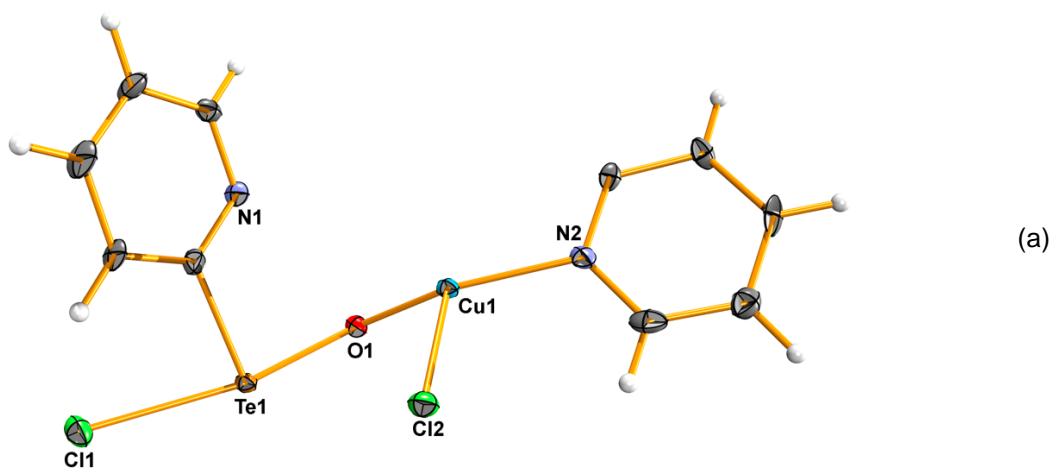
ANEXO A5 – Representação das elipsoides termais da estrutura molecular do composto **5**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



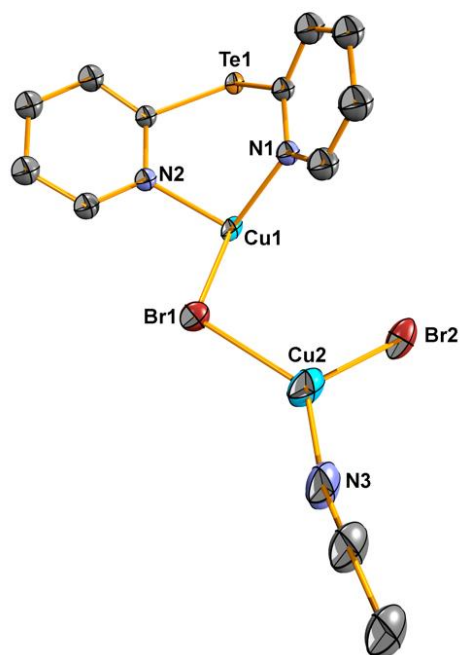
ANEXO A6 – Representação das elipsoides termiais da estrutura molecular do composto **6**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



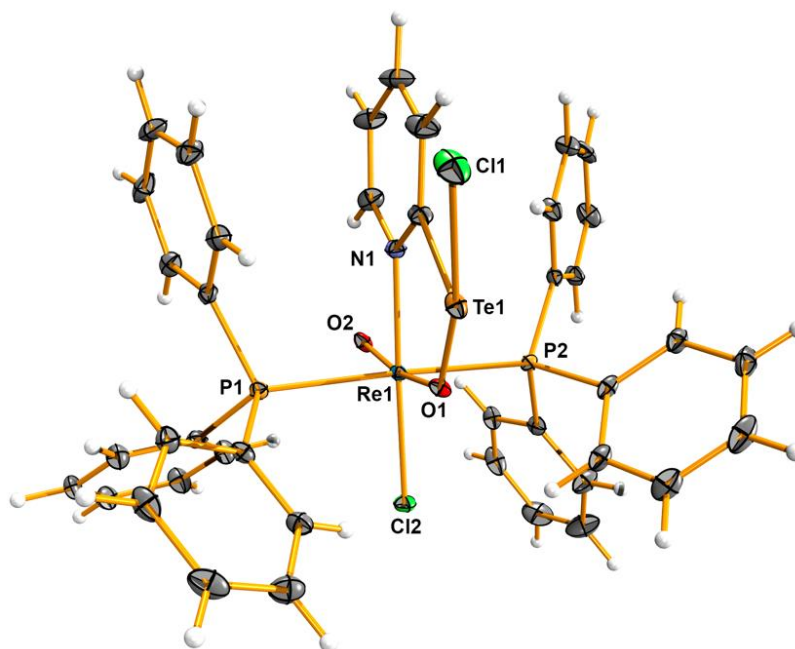
ANEXO A7 – Representação das elipsoides termiais da unidade assimétrica (a) e da estrutura molecular (b) do composto **7**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



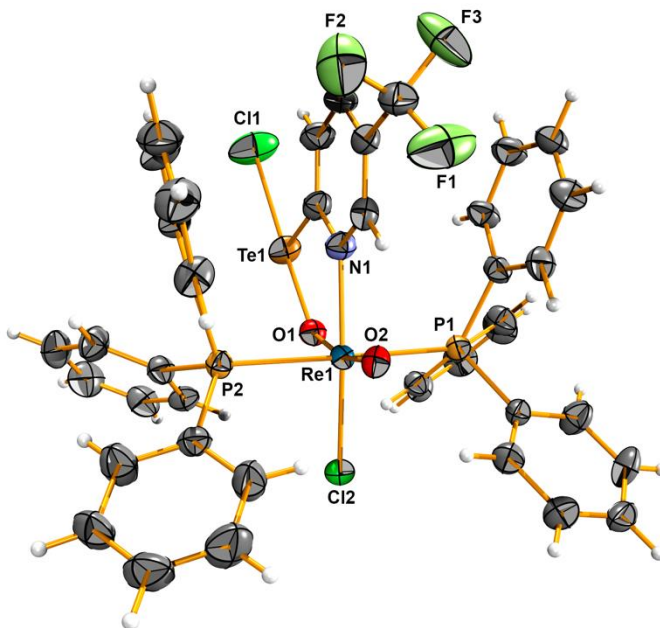
ANEXO A8 – Representação das elipsoides térmicas da estrutura molecular do composto **8**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



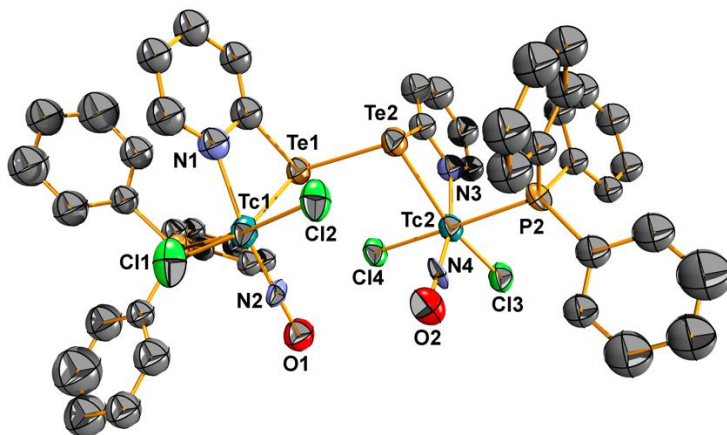
ANEXO A9 – Representação das elipsoides térmicas da estrutura molecular do composto **9**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



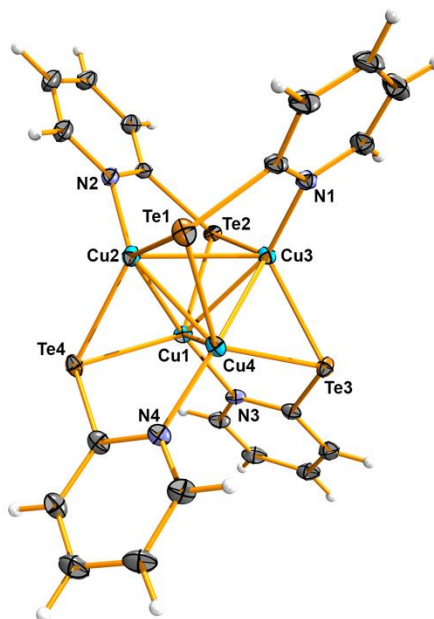
ANEXO A10 – Representação das elipsoides termais da estrutura molecular do composto **10**.
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



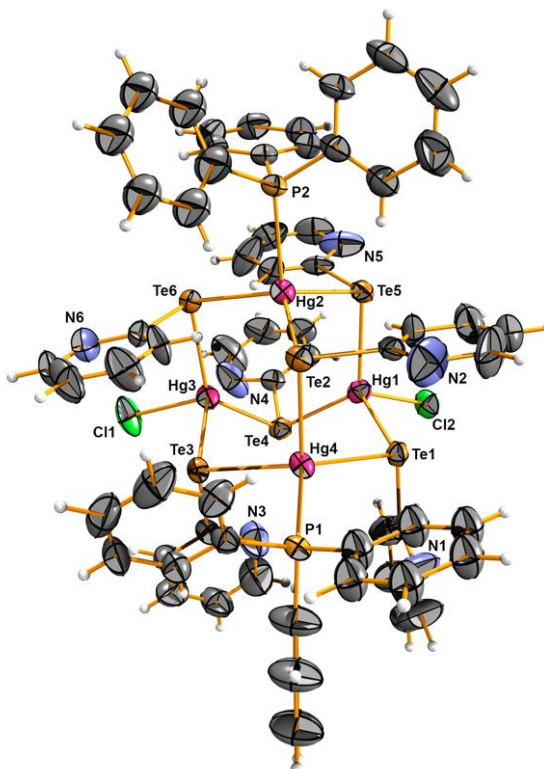
ANEXO A11 – Representação das elipsoides termais da estrutura molecular do composto **11**.
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



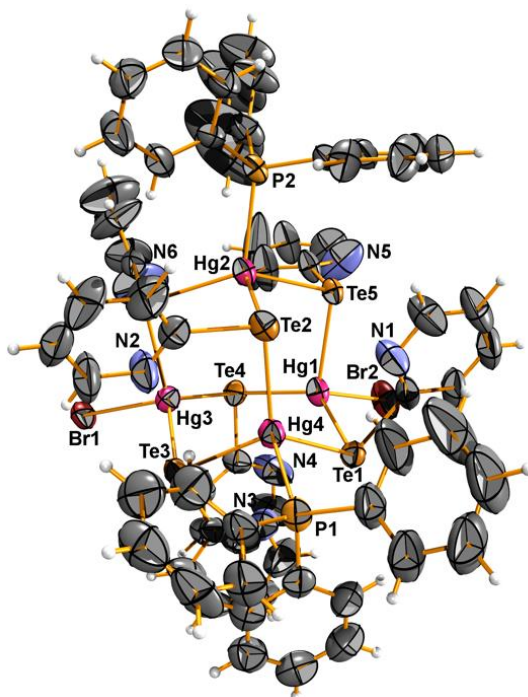
ANEXO A12 – Representação das elipsoides térmicas da estrutura molecular do composto **12**.
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



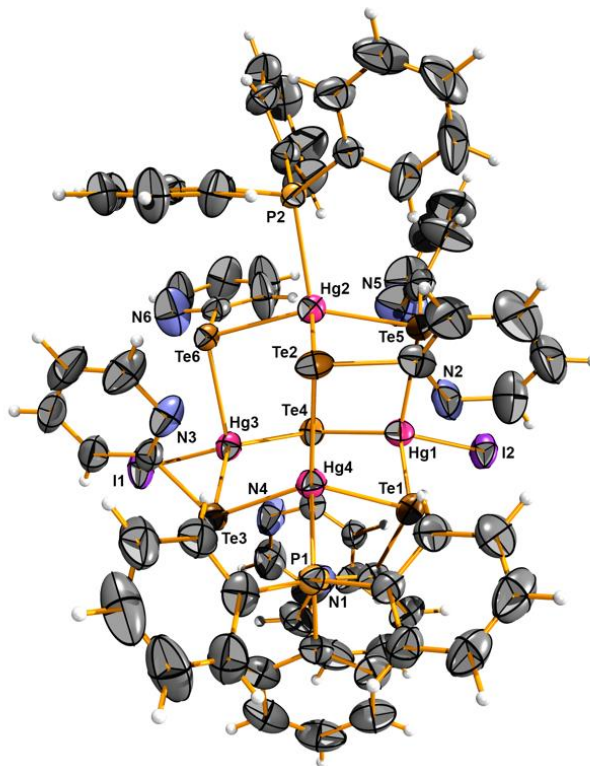
ANEXO A13 – Representação das elipsoides térmicas da estrutura molecular do composto **13**.
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



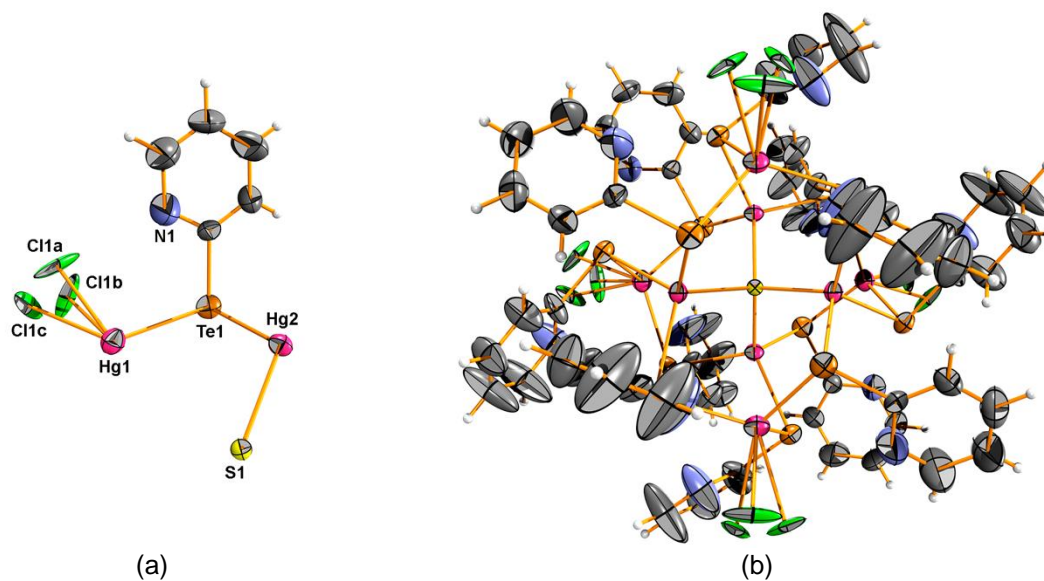
ANEXO A14 – Representação das elipsoides térmicas da estrutura molecular do composto **14**.
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



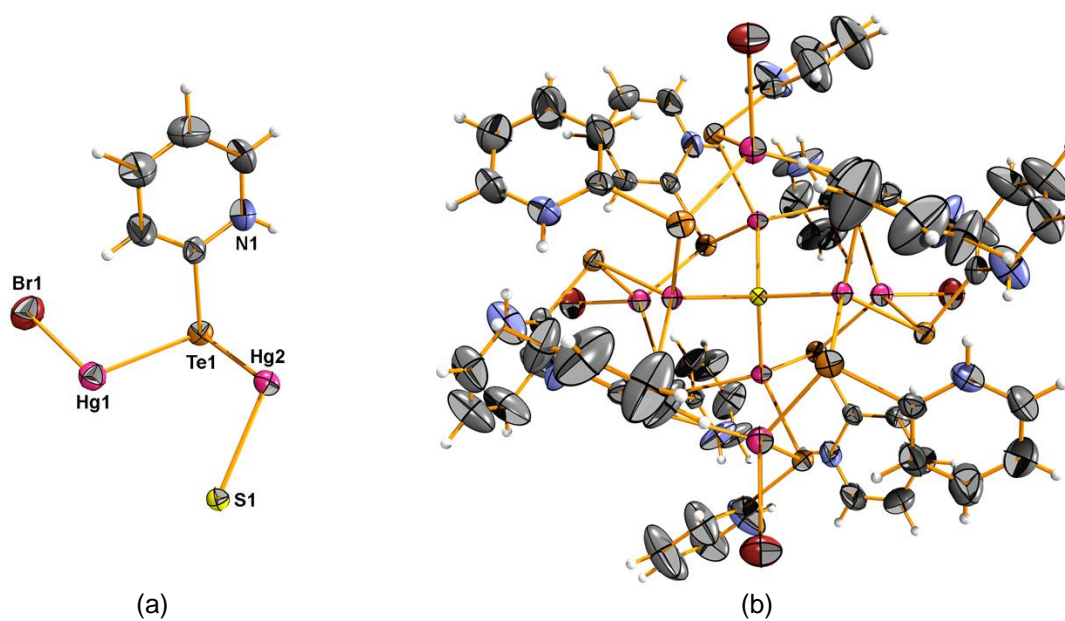
ANEXO A15 – Representação das elipsoides térmicas da estrutura molecular do composto **15**.
Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



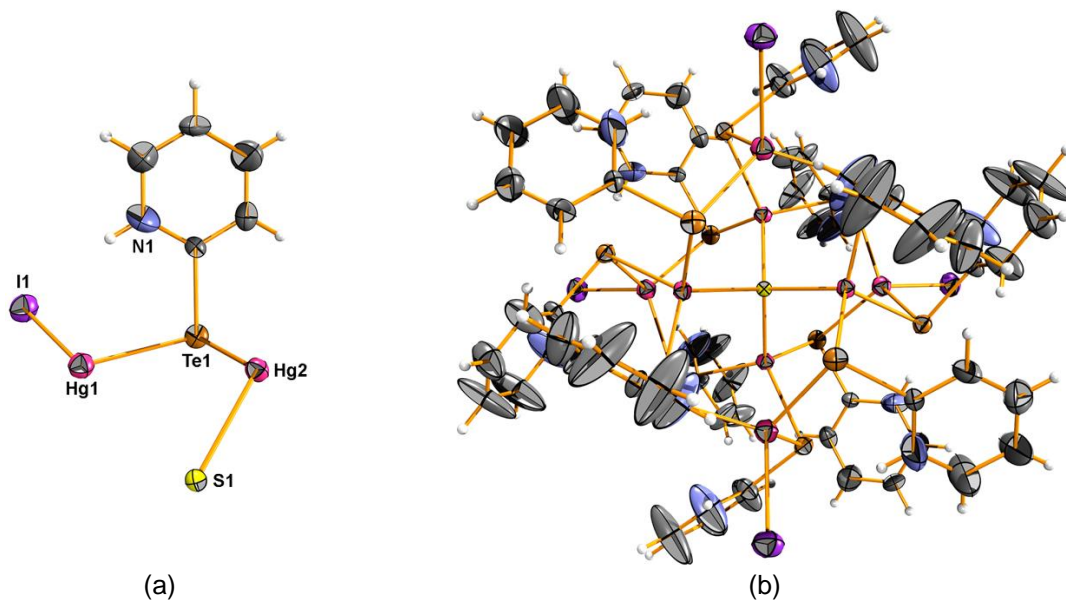
ANEXO A16 – Representação das elipsoides térmicas da unidade assimétrica (a) e da estrutura molecular (b) do composto **16**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



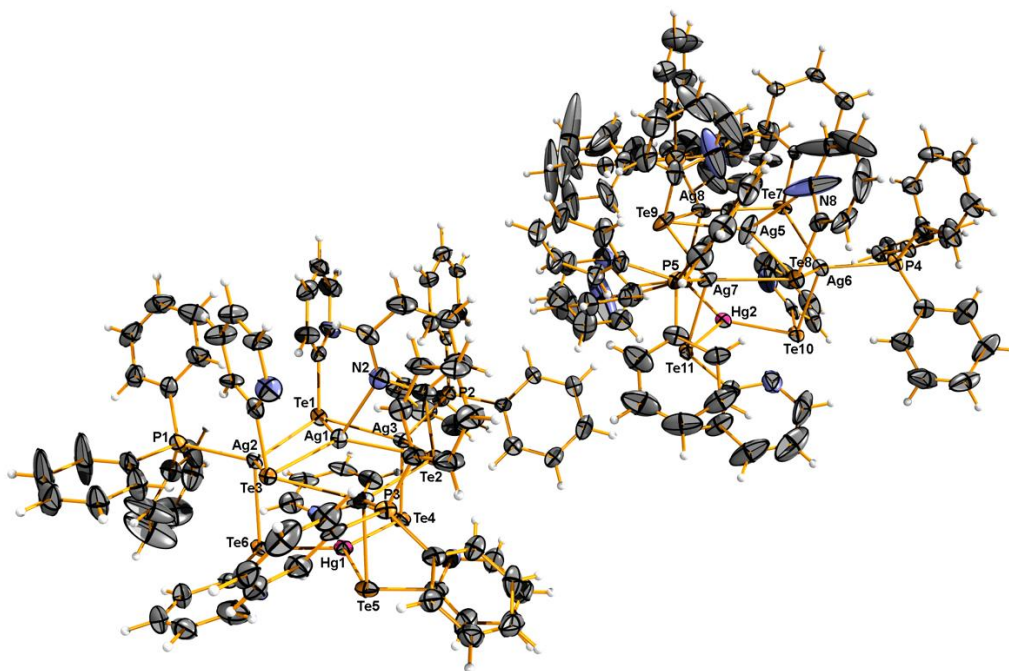
ANEXO A17 – Representação das elipsoides térmicas da unidade assimétrica (a) e da estrutura molecular (b) do composto **17**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional



ANEXO A18 – Representação das elipsóides térmicas da unidade assimétrica (a) e da estrutura molecular (b) do composto **18**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional

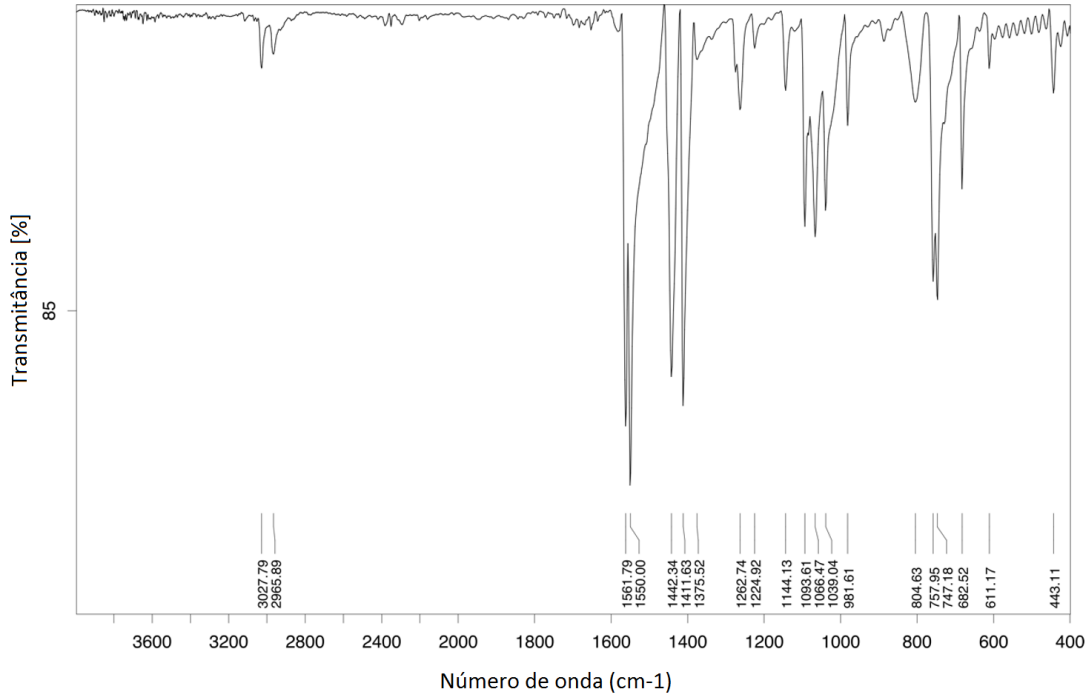


ANEXO A19 – Representação das elipsóides térmicas da estrutura molecular do composto **19**. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% da probabilidade ocupacional

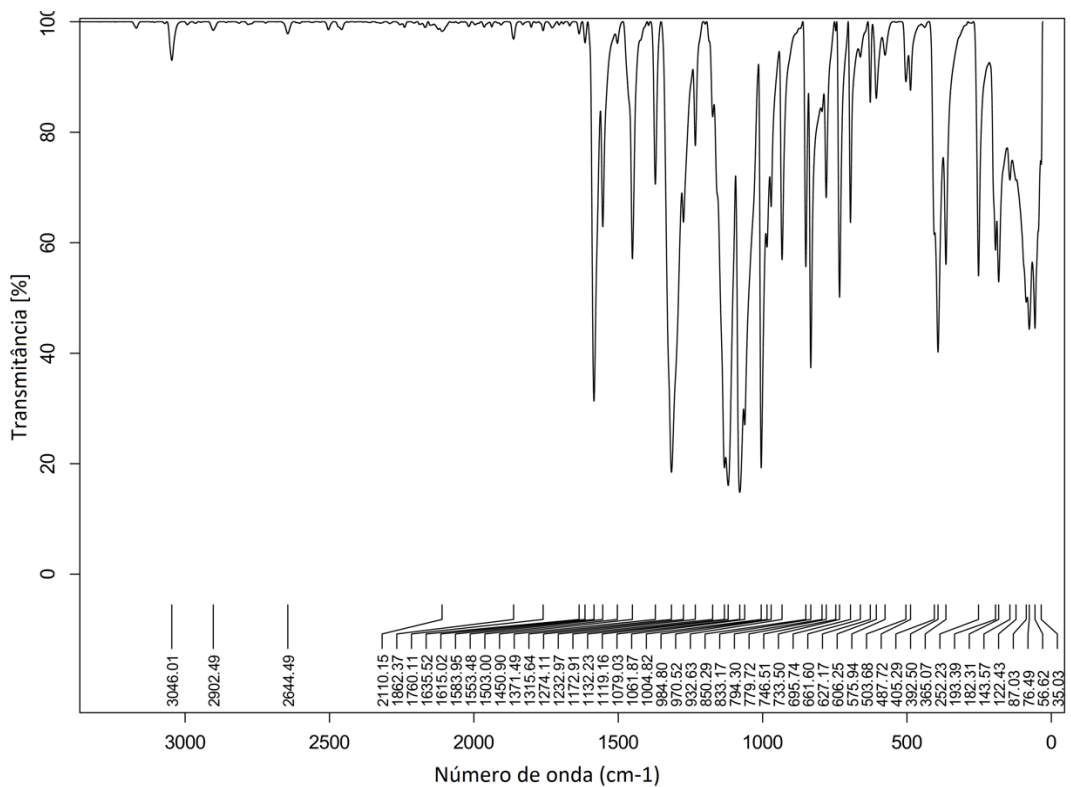


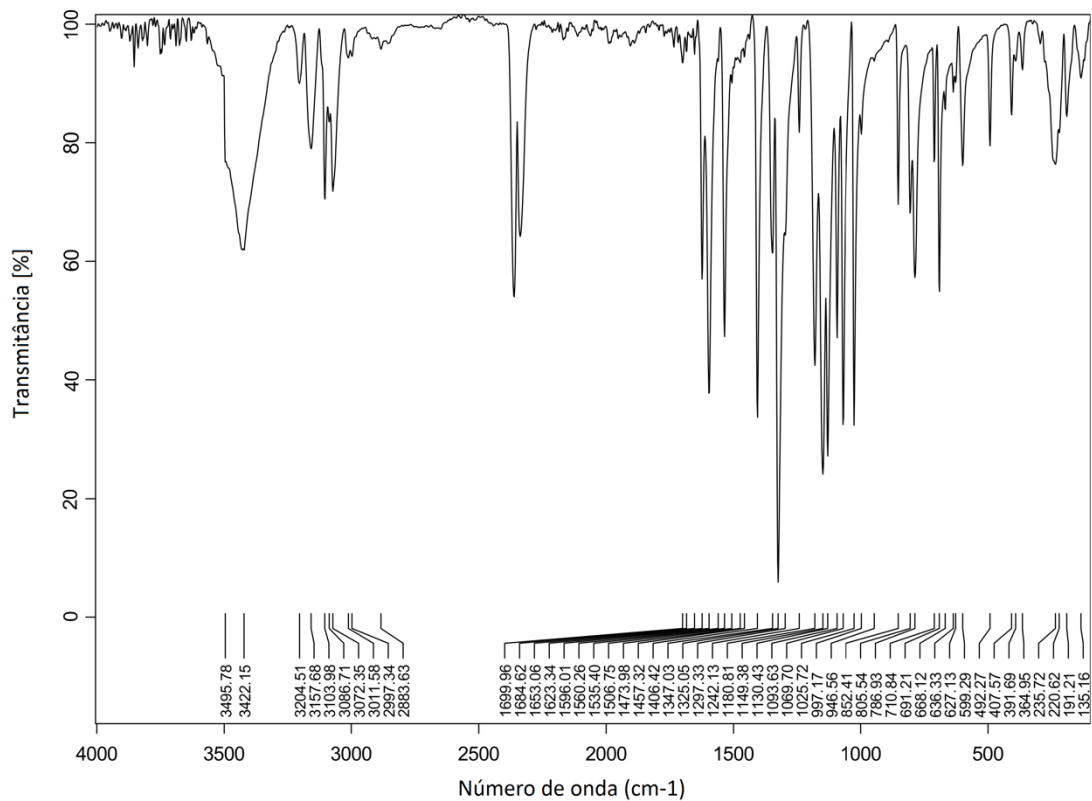
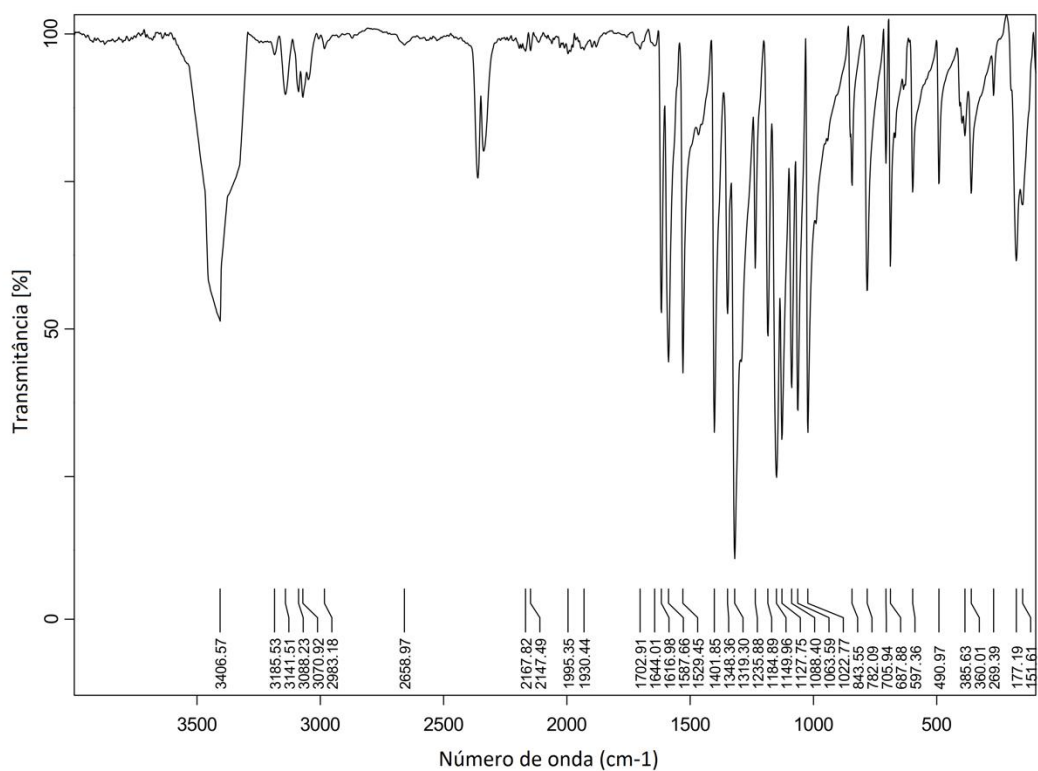
ANEXO B – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

ANEXO B1 – Espectro de infravermelho do bis(2-piridinil)ditelano

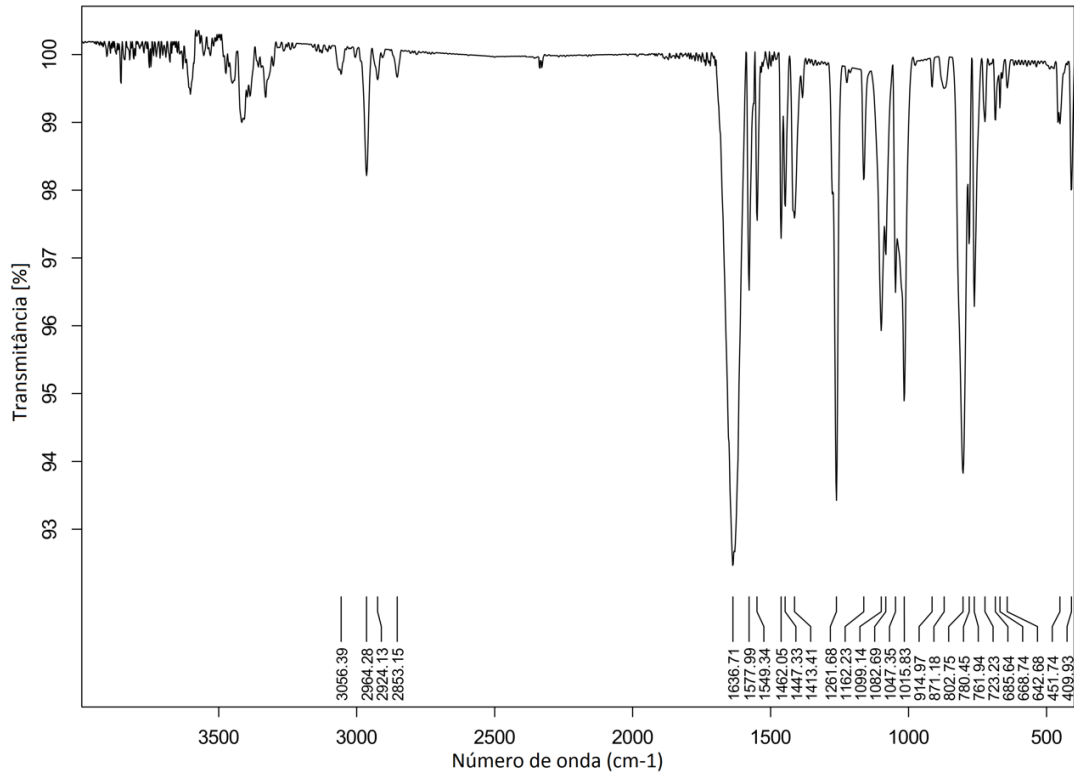


ANEXO B2 – Espectro de infravermelho do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano

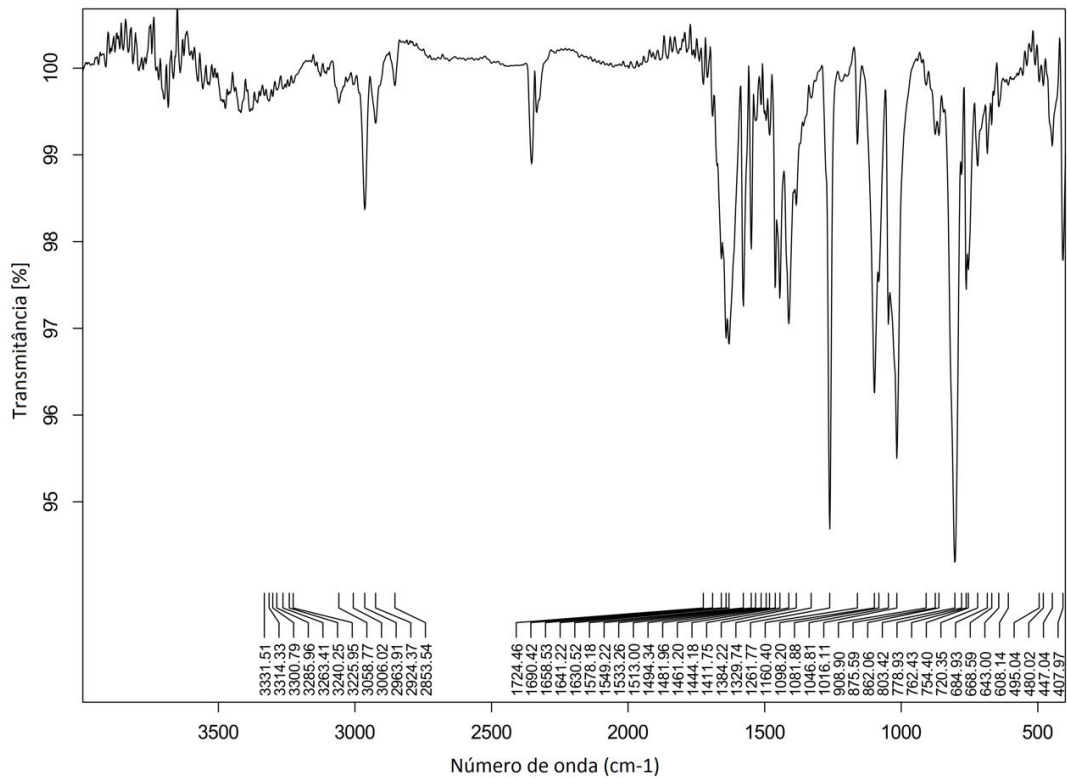


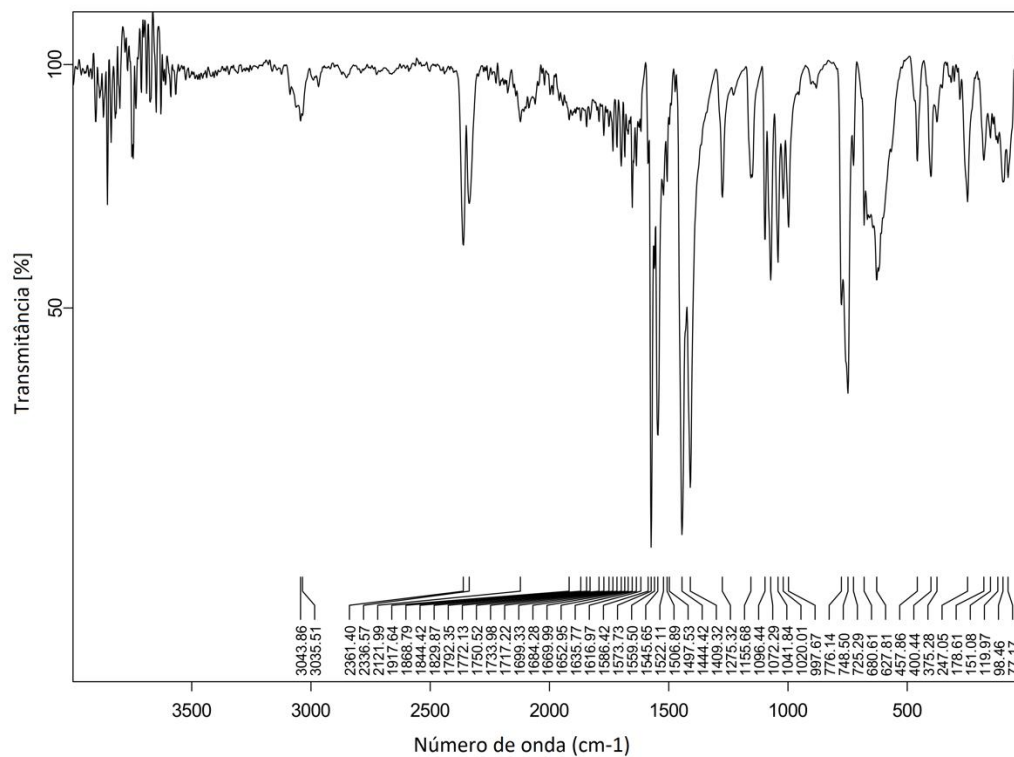
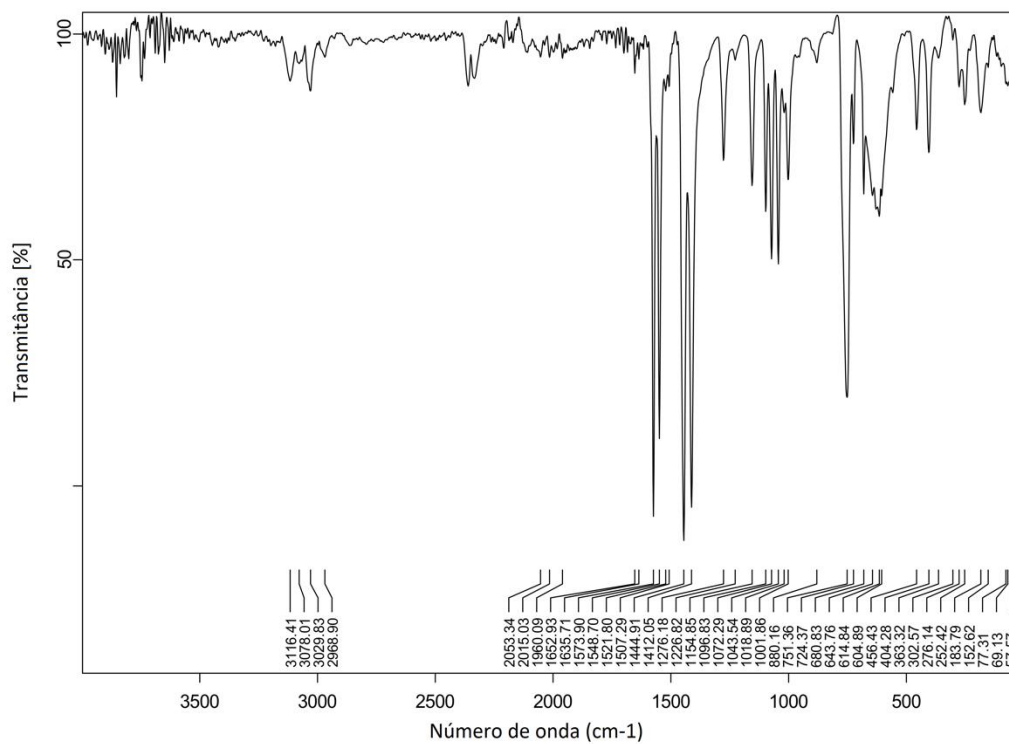
ANEXO B3 – Espectro de infravermelho do composto 1**ANEXO B4 – Espectro de infravermelho do composto 2**

ANEXO B5 – Espectro de infravermelho do composto 3

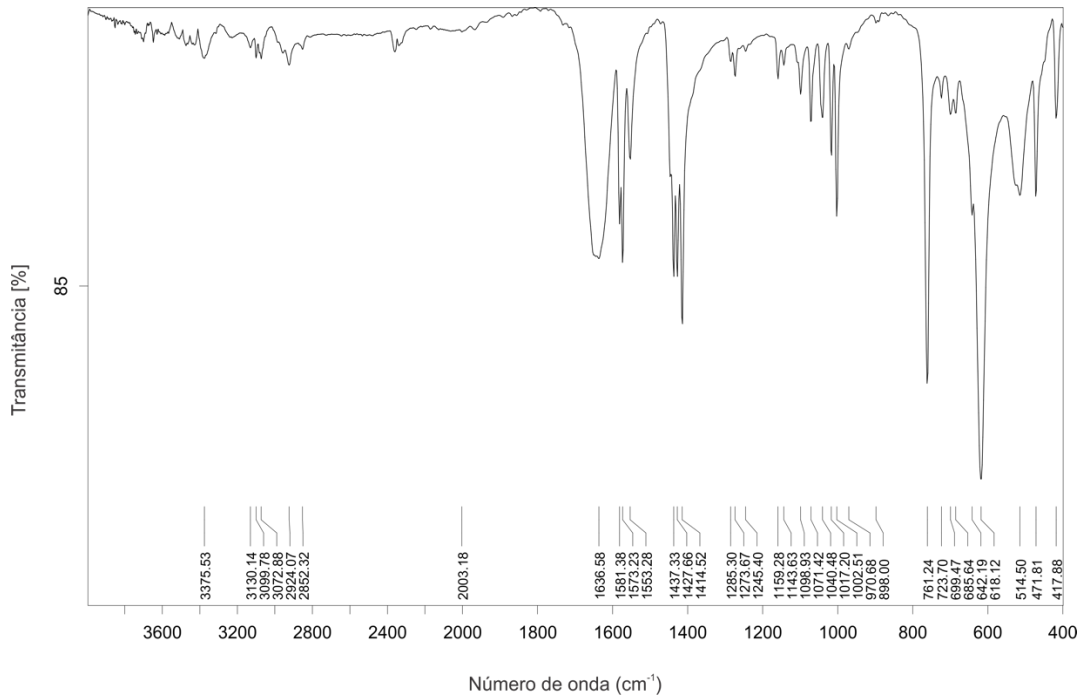


ANEXO B6 – Espectro de infravermelho do composto 4

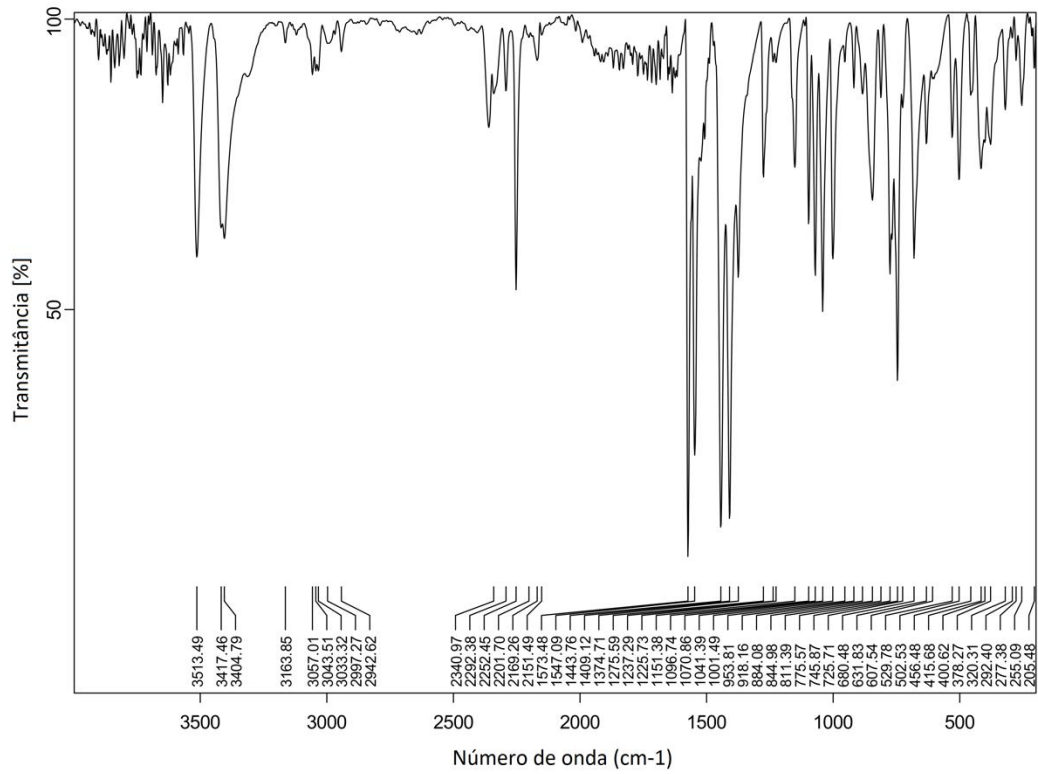


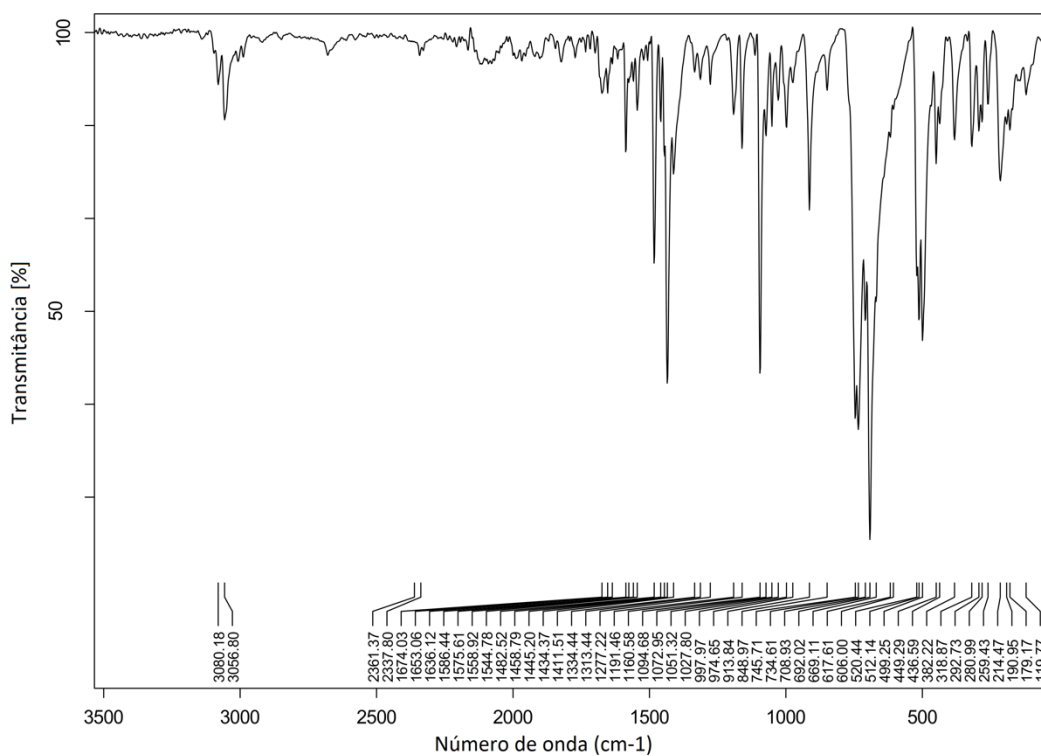
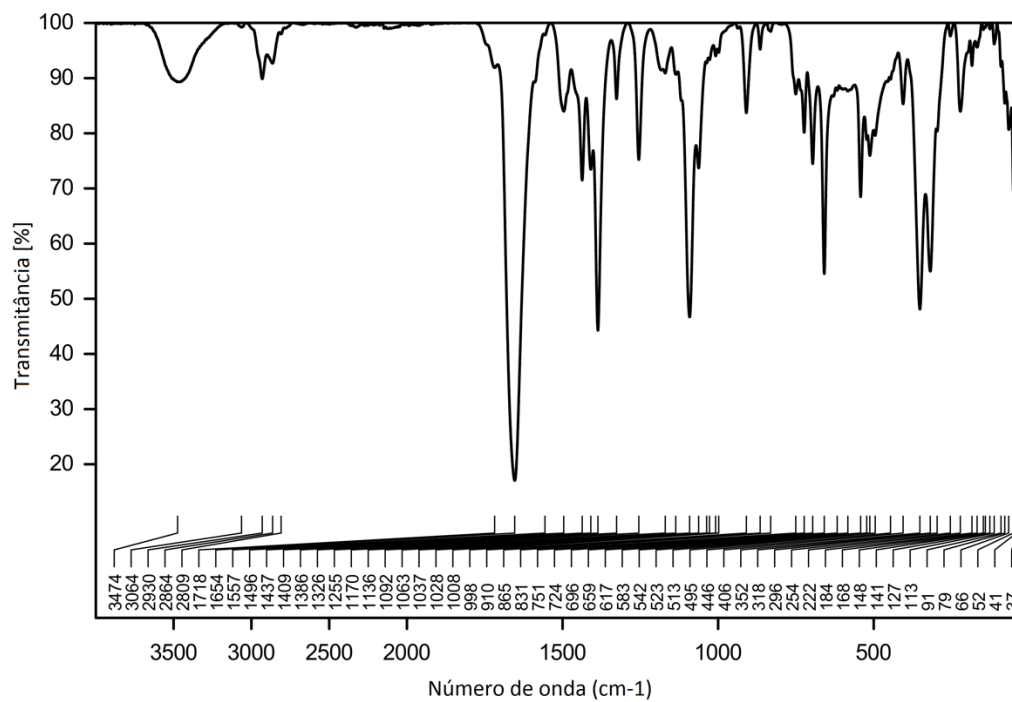
ANEXO B7 – Espectro de infravermelho do composto 5**ANEXO B8 – Espectro de infravermelho do composto 6**

ANEXO B9 – Espectro de infravermelho do composto 7

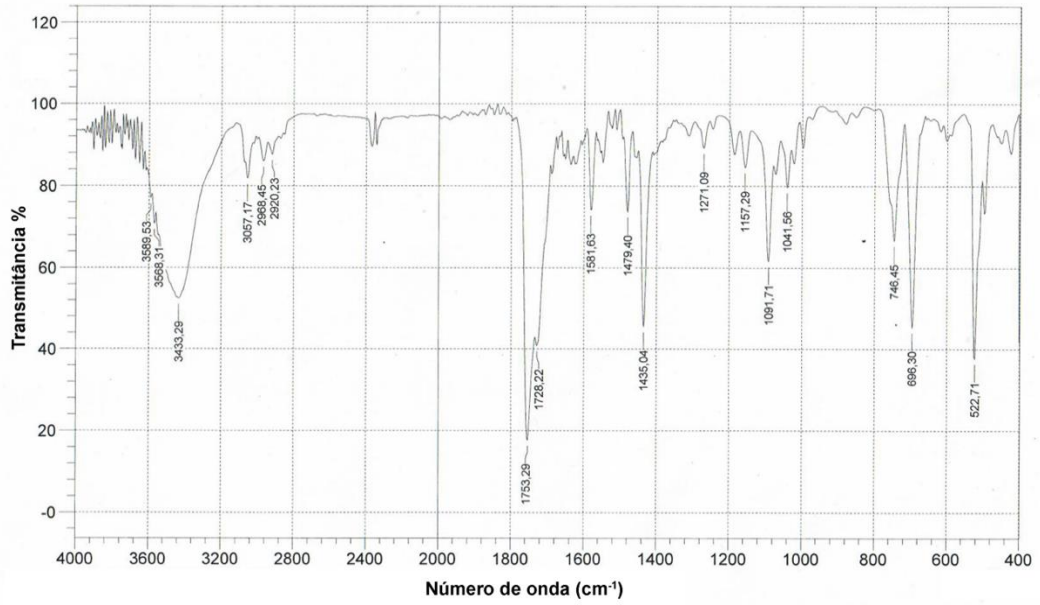


ANEXO B10 – Espectro de infravermelho do composto 8

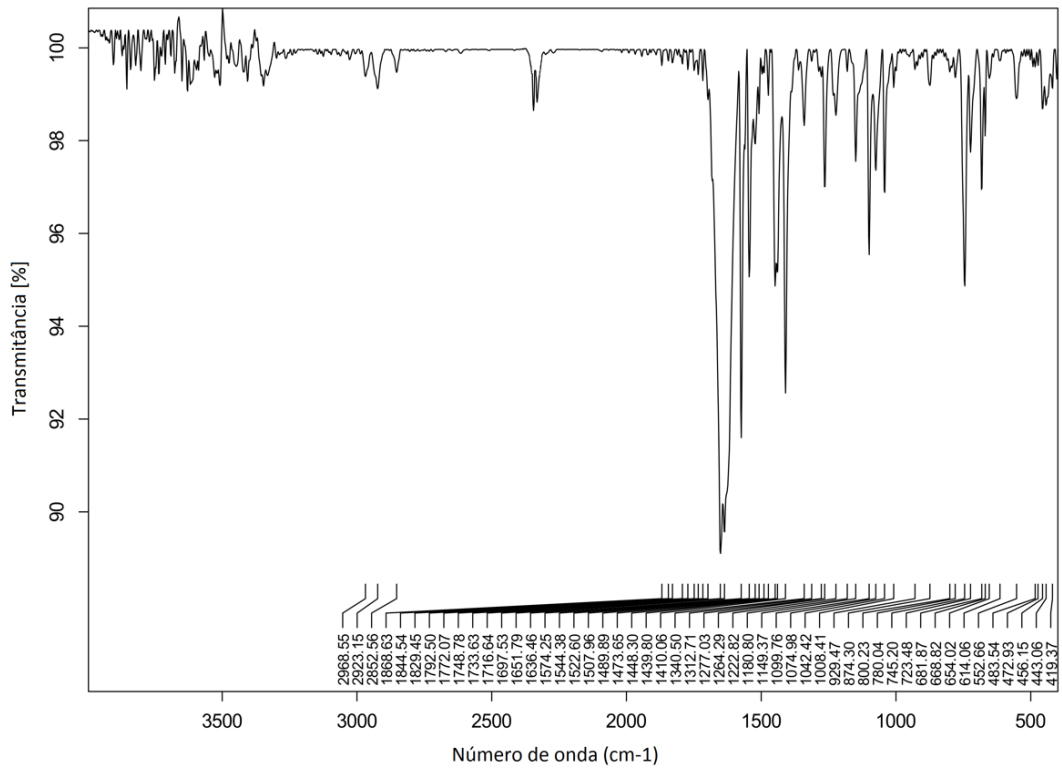


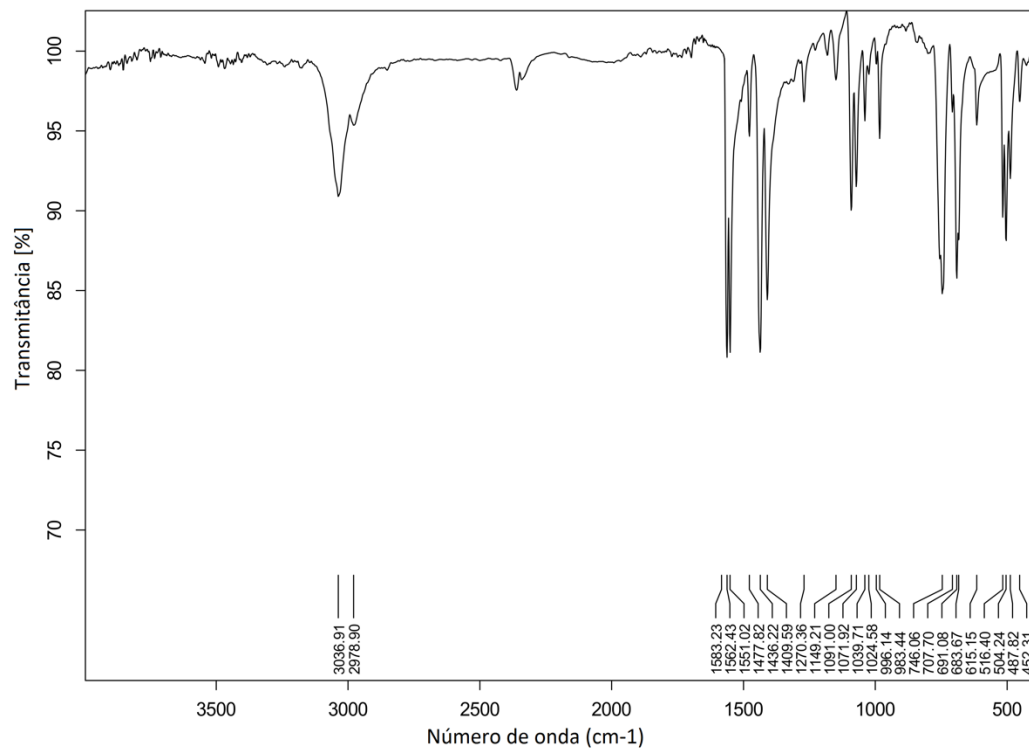
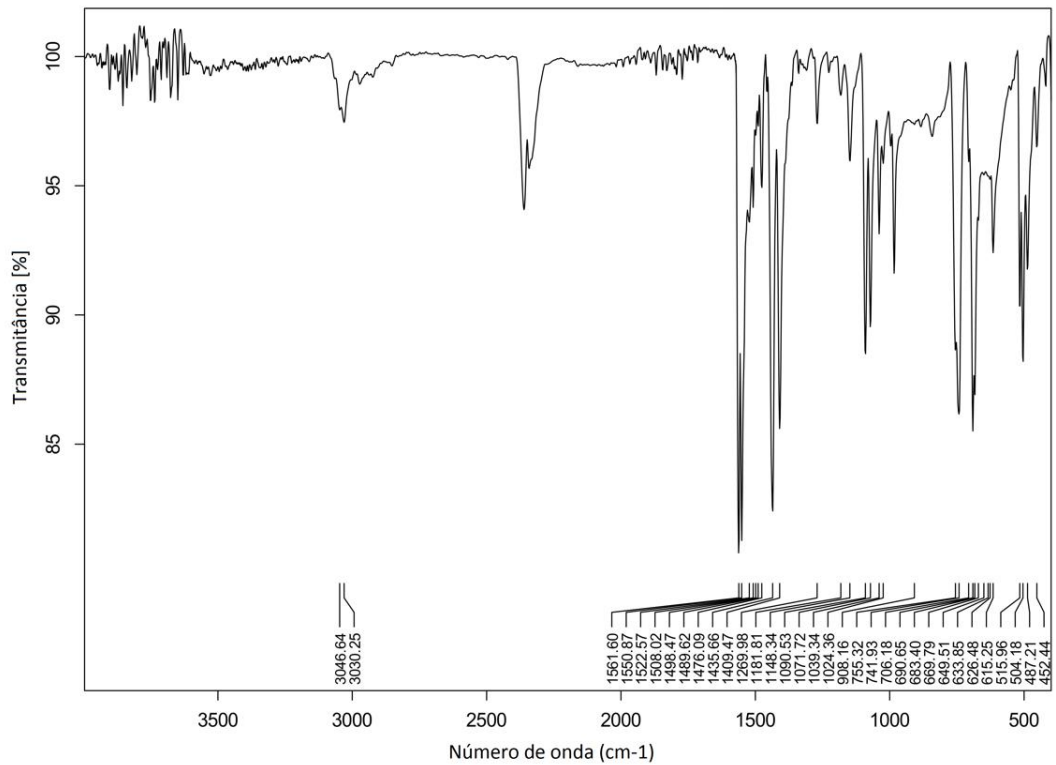
ANEXO B11 – Espectro de infravermelho do composto 9**ANEXO B12 – Espectro de infravermelho do composto 10**

ANEXO B13 – Espectro de infravermelho do composto 11

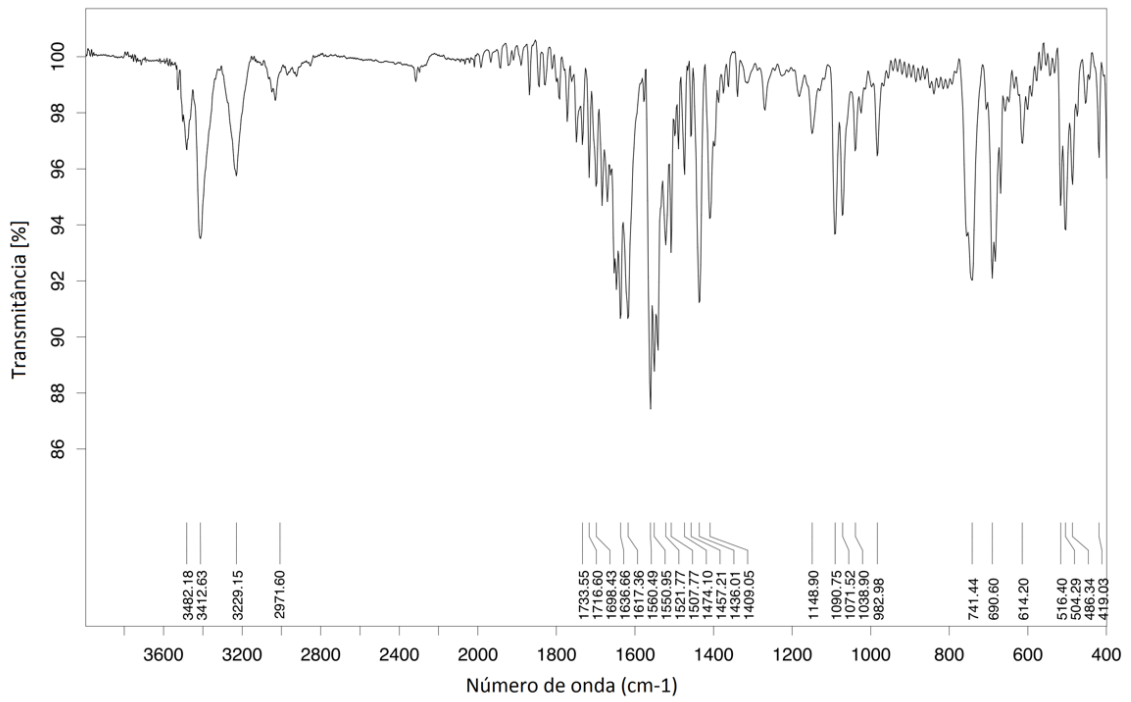


ANEXO B14 – Espectro de infravermelho do composto 12

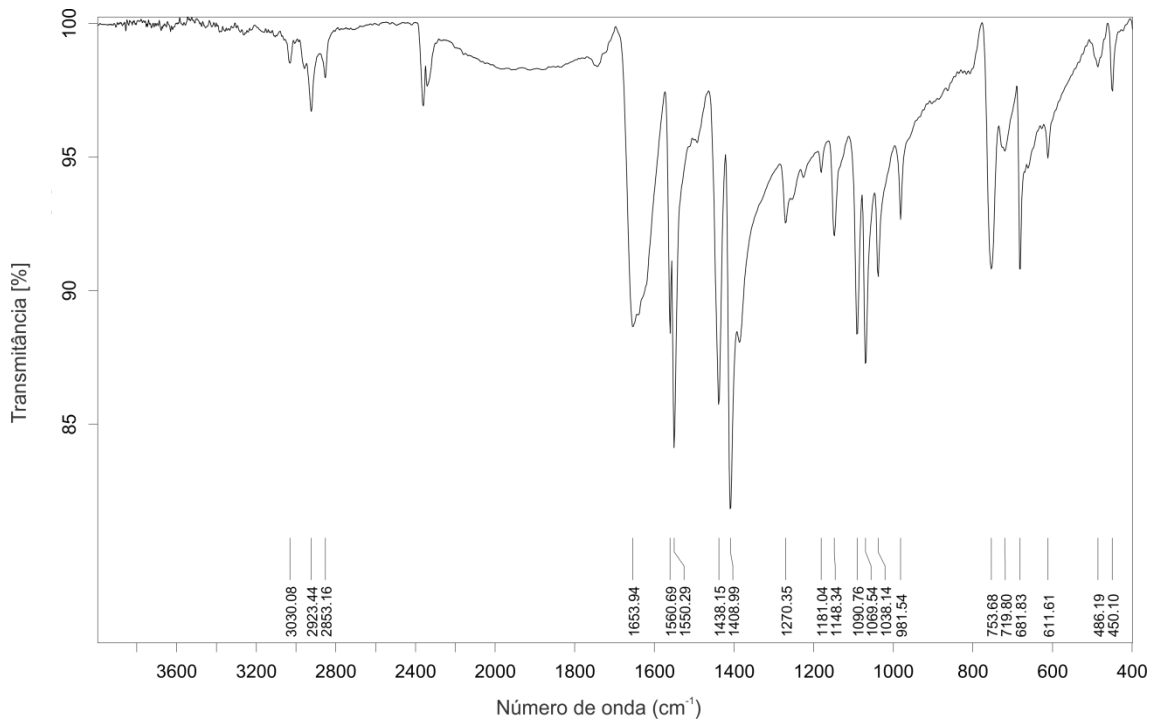


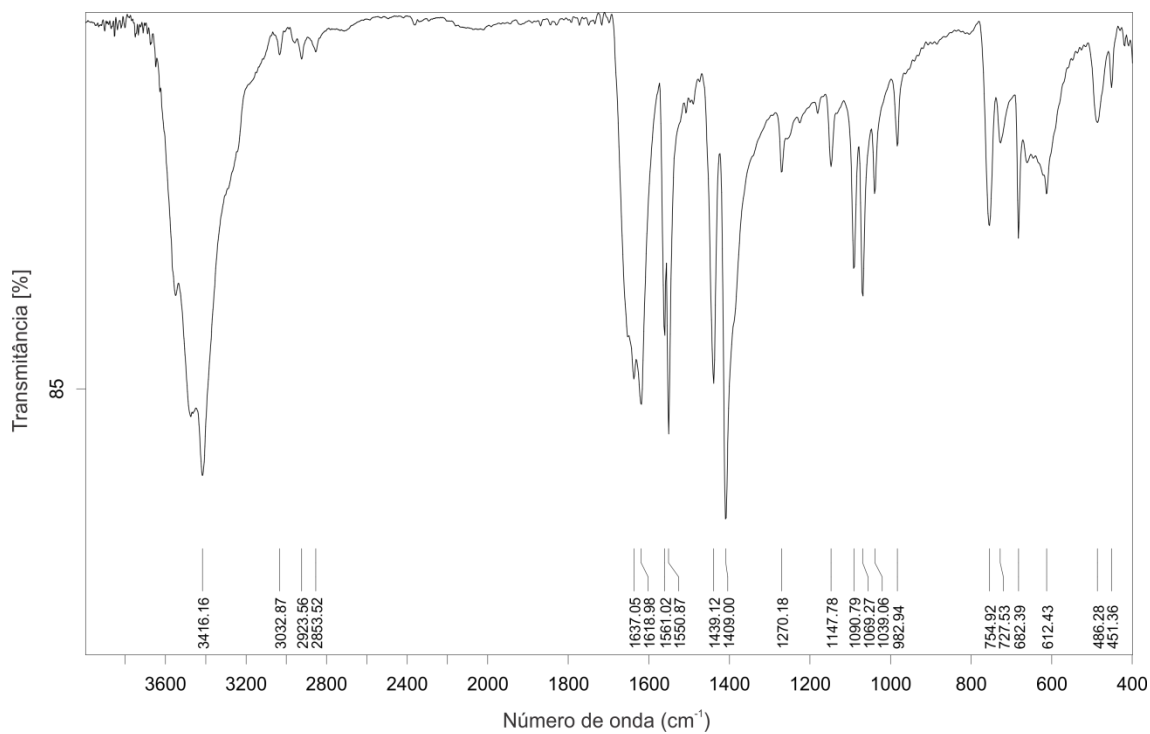
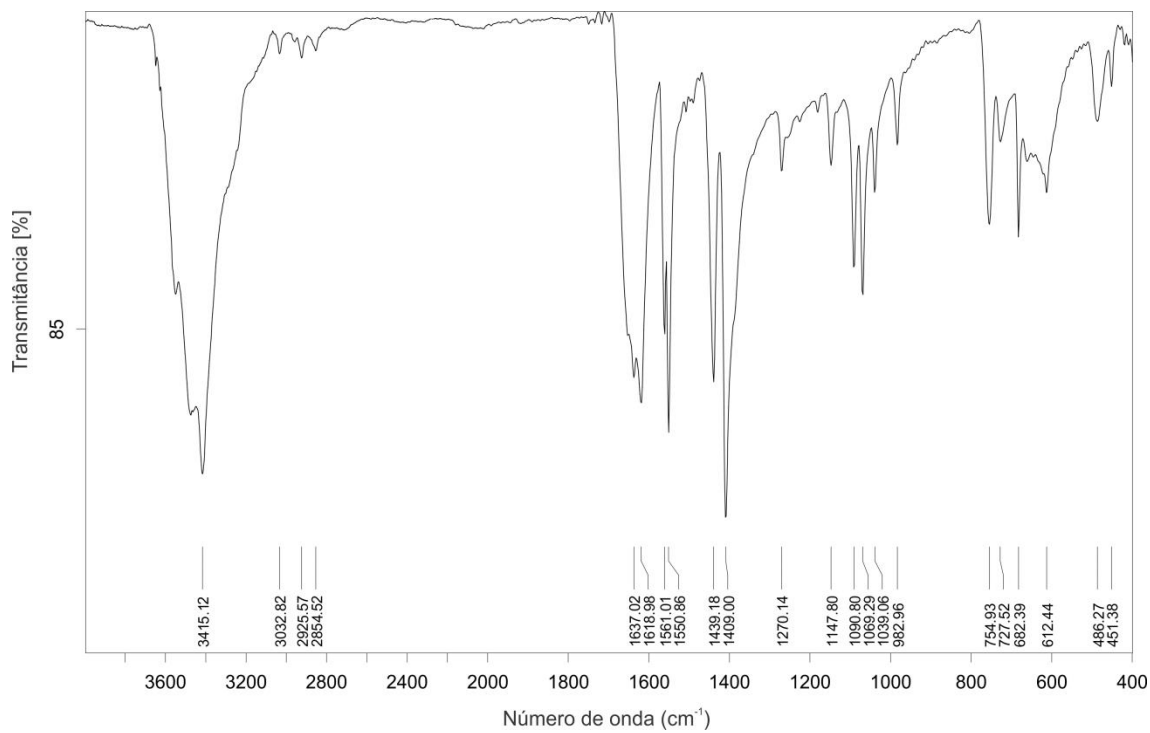
ANEXO B15 – Espectro de infravermelho do composto 13**ANEXO B16 – Espectro de infravermelho do composto 14**

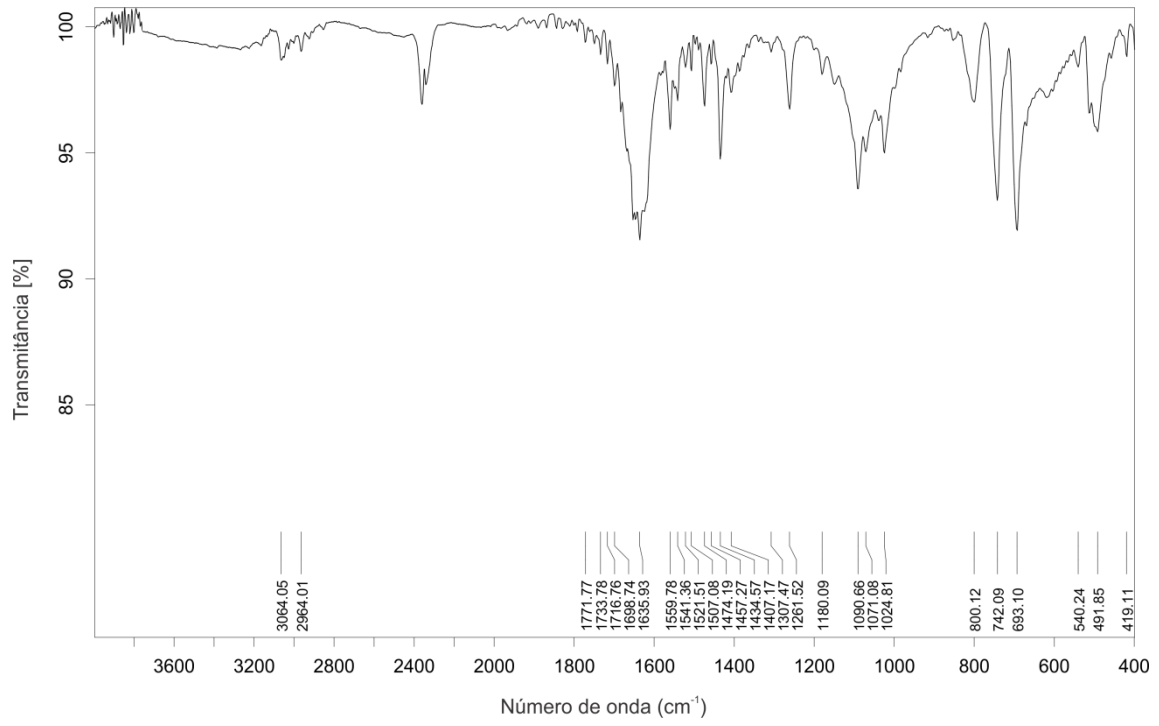
ANEXO B17 – Espectro de infravermelho do composto 15

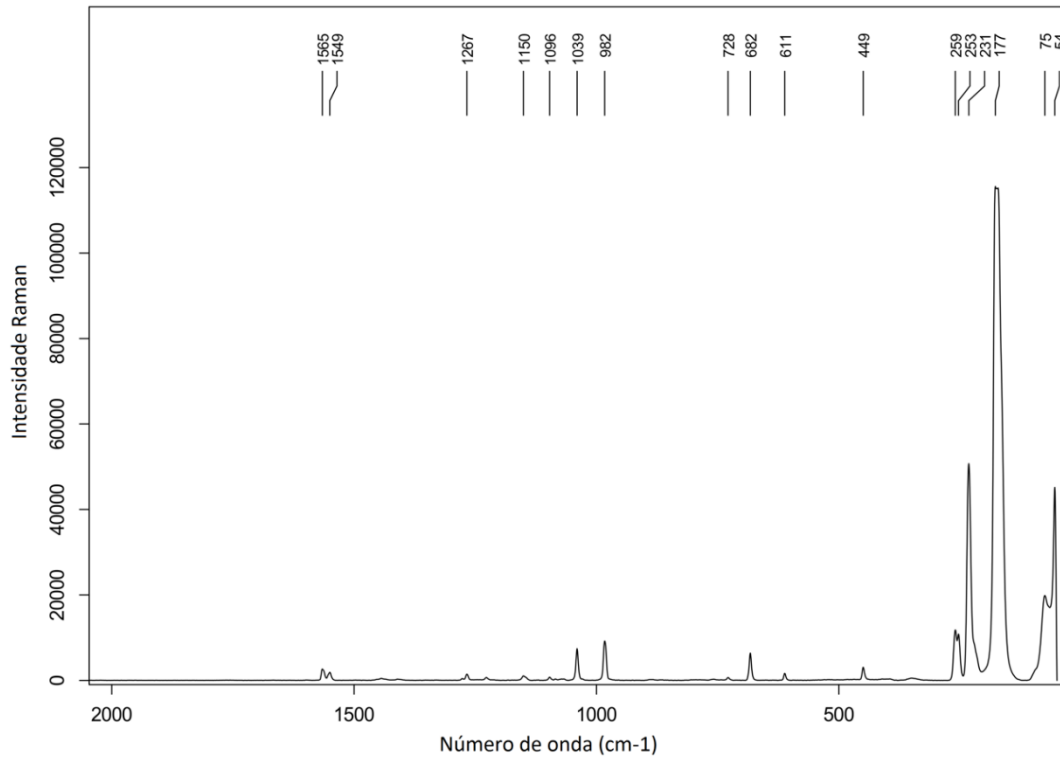
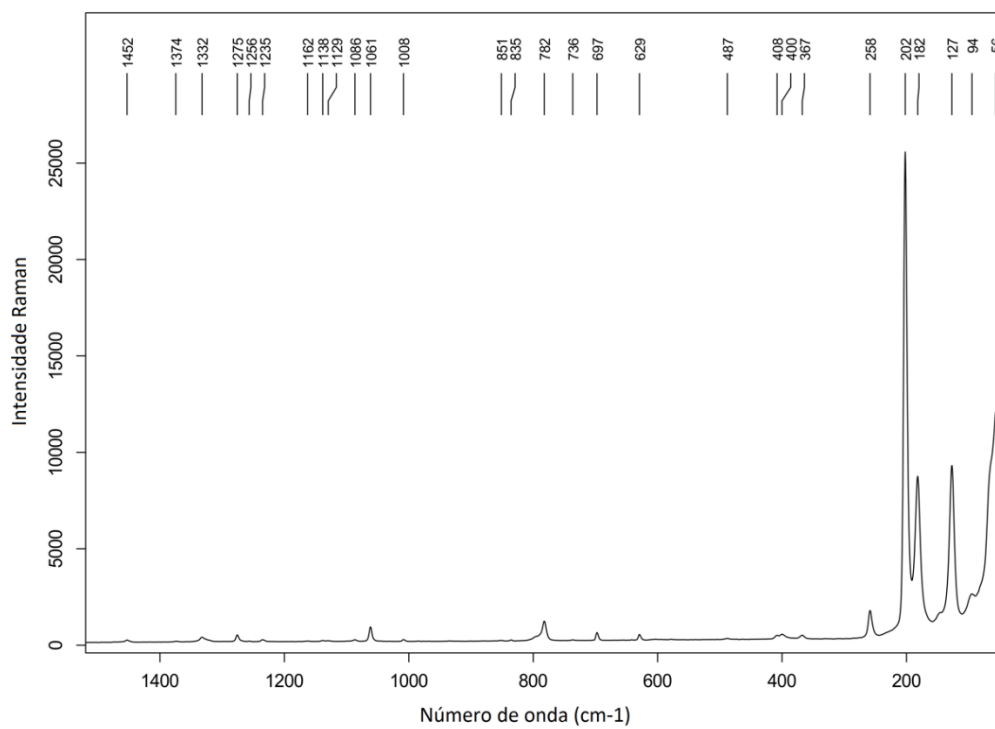


ANEXO B18 – Espectro de infravermelho do composto 16

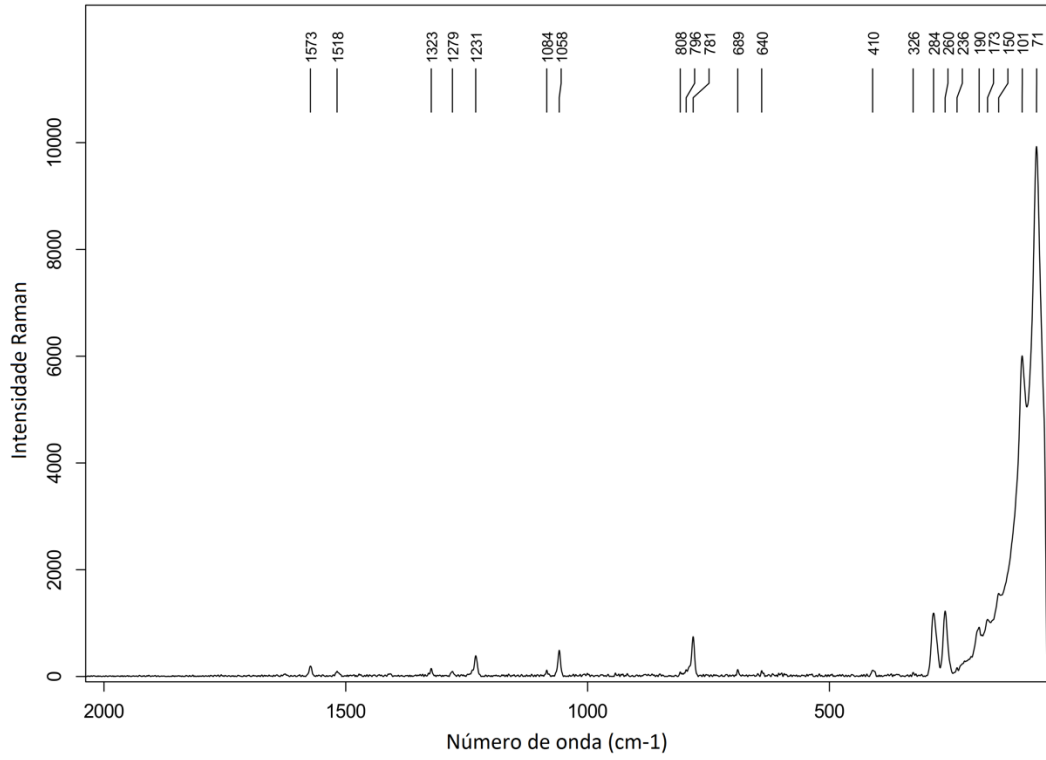


ANEXO B19 – Espectro de infravermelho do composto 17**ANEXO B20 – Espectro de infravermelho do composto 18**

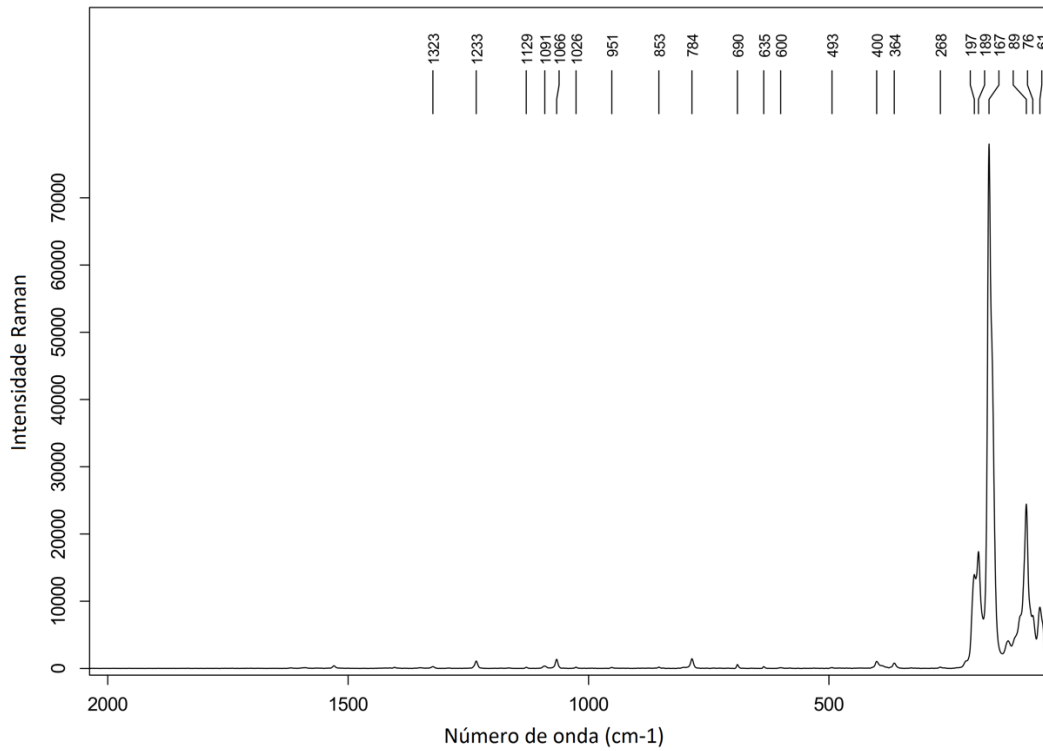
ANEXO B21 – Espectro de infravermelho do composto 19

ANEXO C – ESPECTROS RAMAN CONFOCAL**ANEXO C1 – Espectro Raman confocal do composto ${}^{\circ}\text{Py}_2\text{Te}_2$** **ANEXO C2 – Espectro Raman confocal do composto $(\text{Tfpy})_2\text{Te}_2$** 

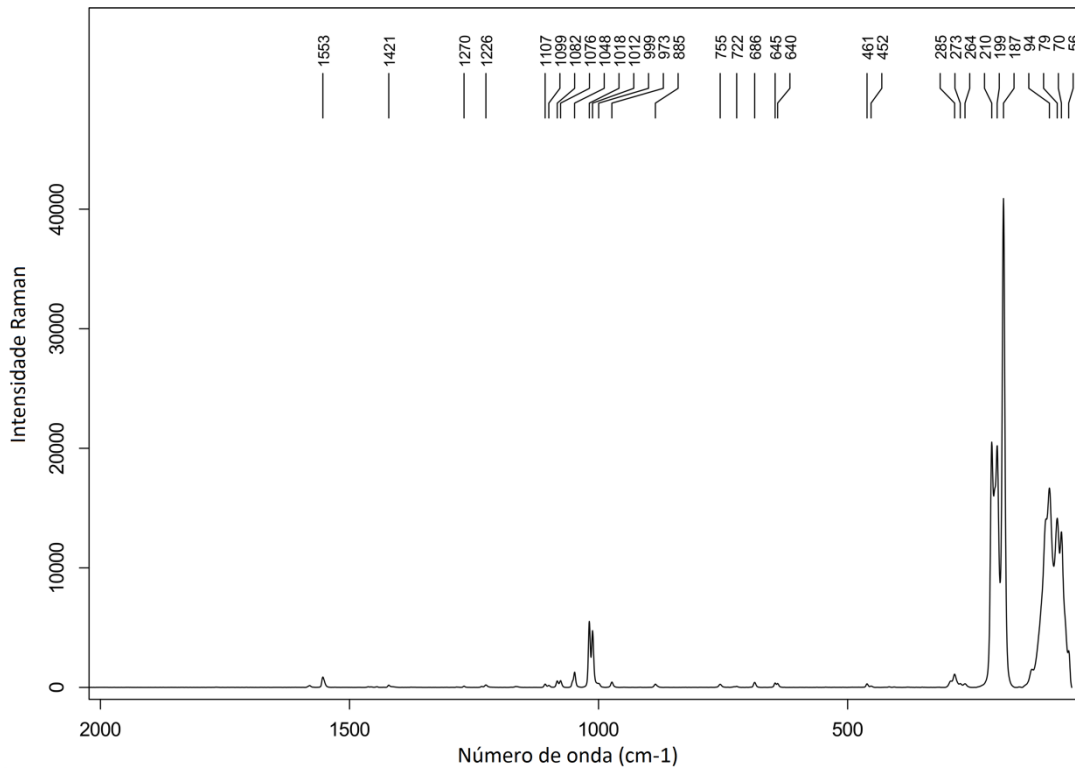
ANEXO C3 – Espectro Raman confocal do composto 1



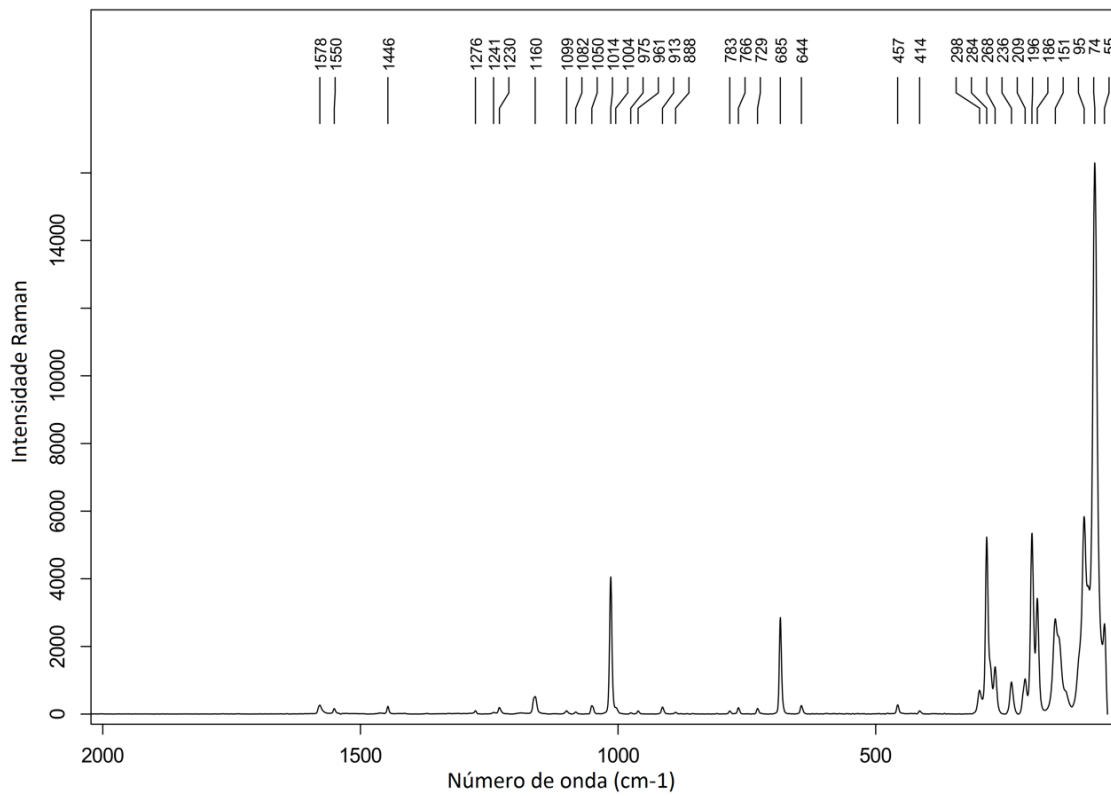
ANEXO C4 – Espectro Raman confocal do composto 2



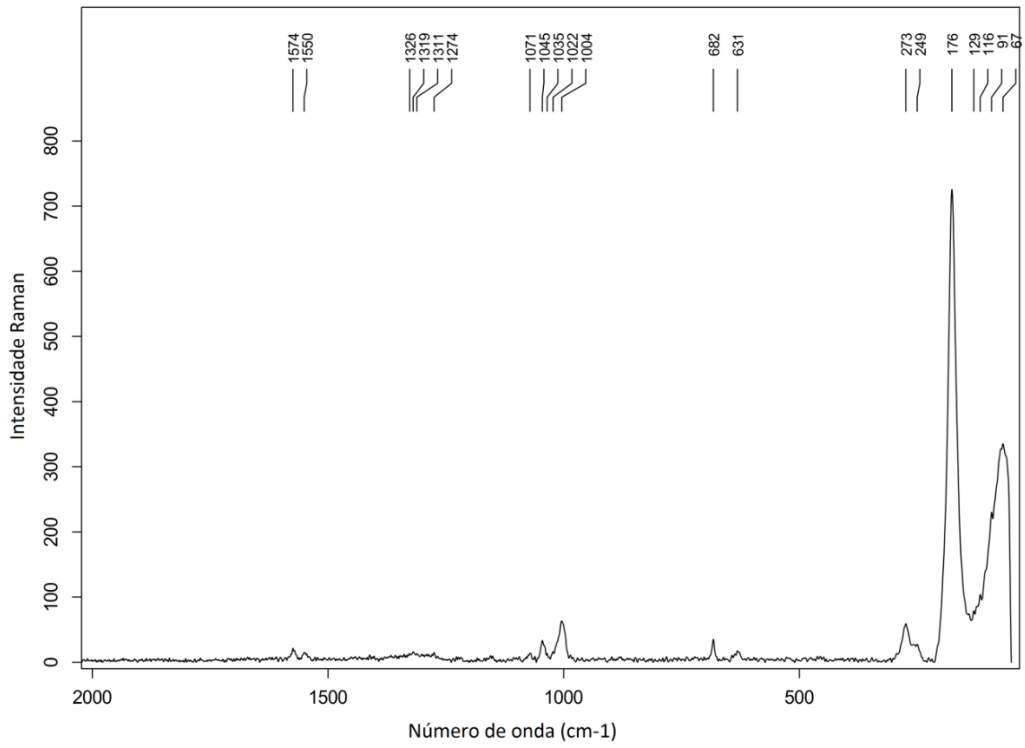
ANEXO C5 – Espectro Raman confocal do composto 3



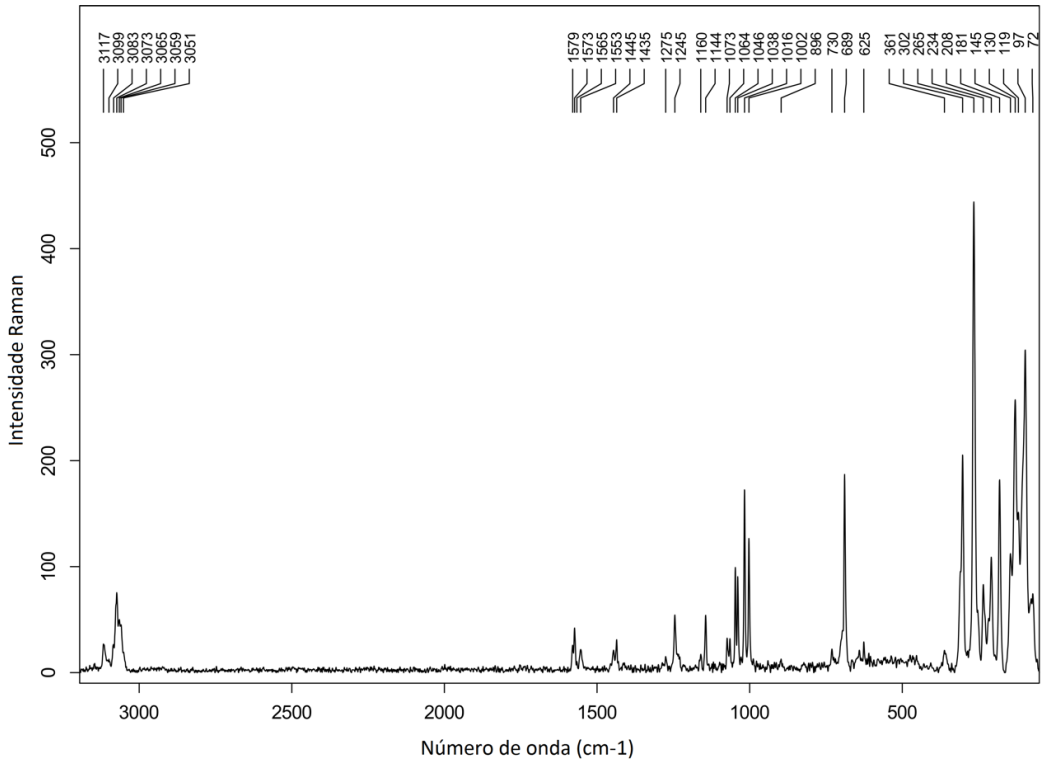
ANEXO C6 –Espectro Raman confocal do composto 4

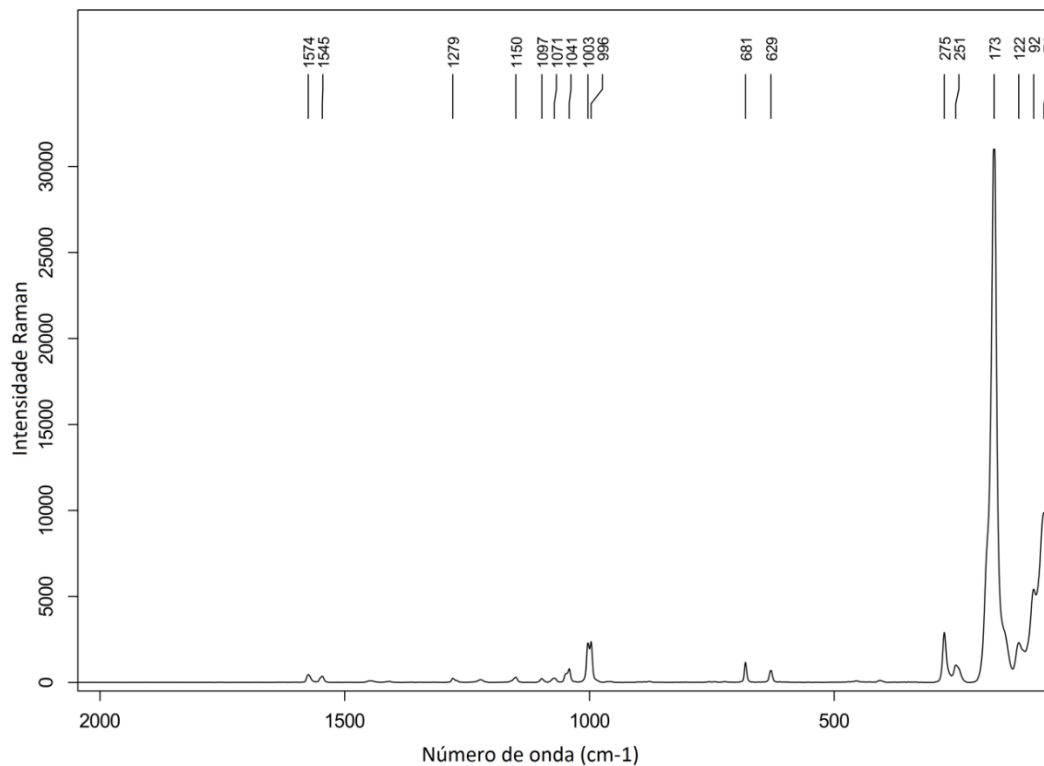
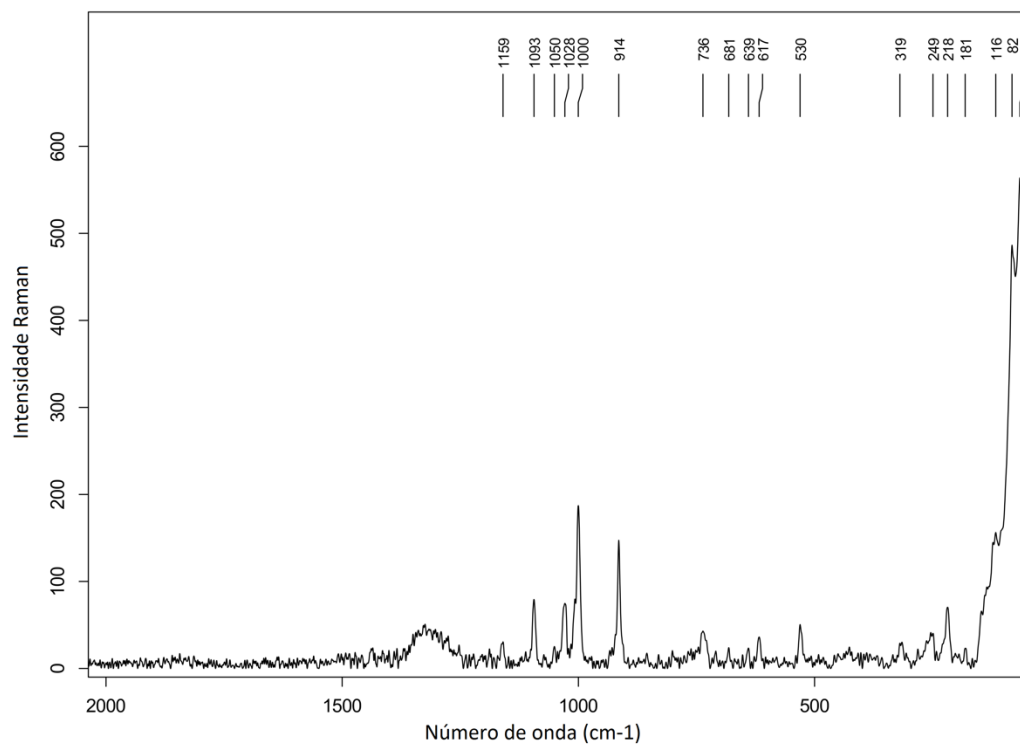


ANEXO C7 – Espectro Raman confocal do composto 5

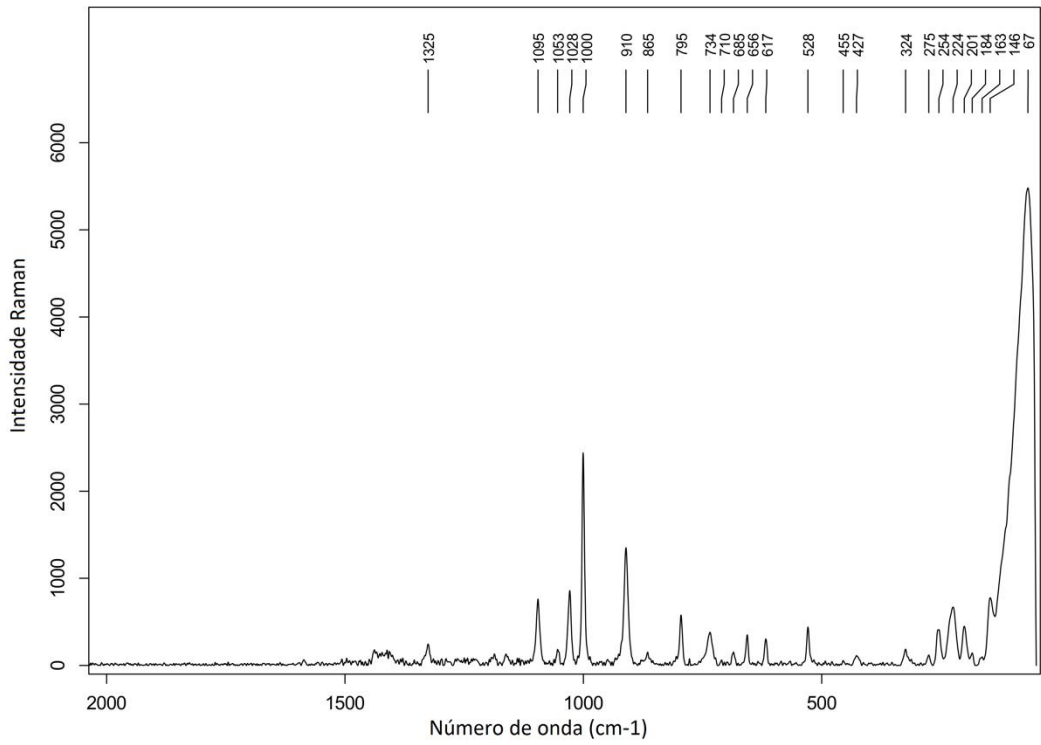


ANEXO C8 – Espectro Raman confocal do composto 7

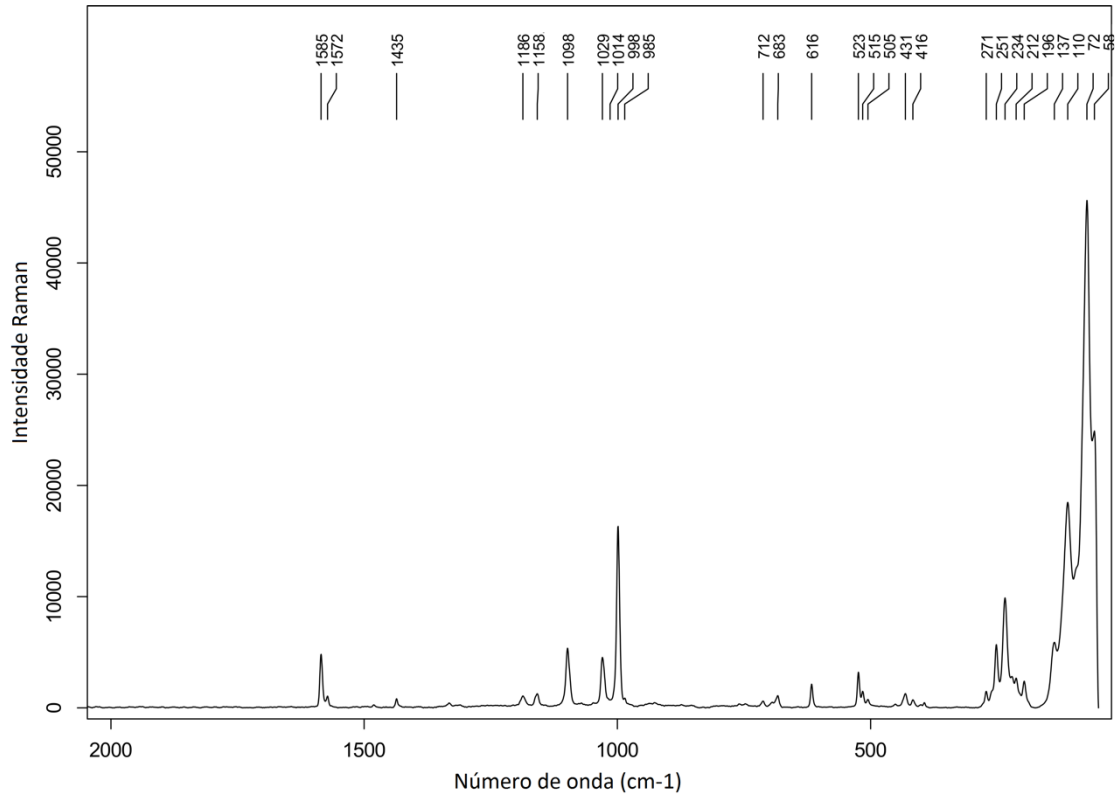


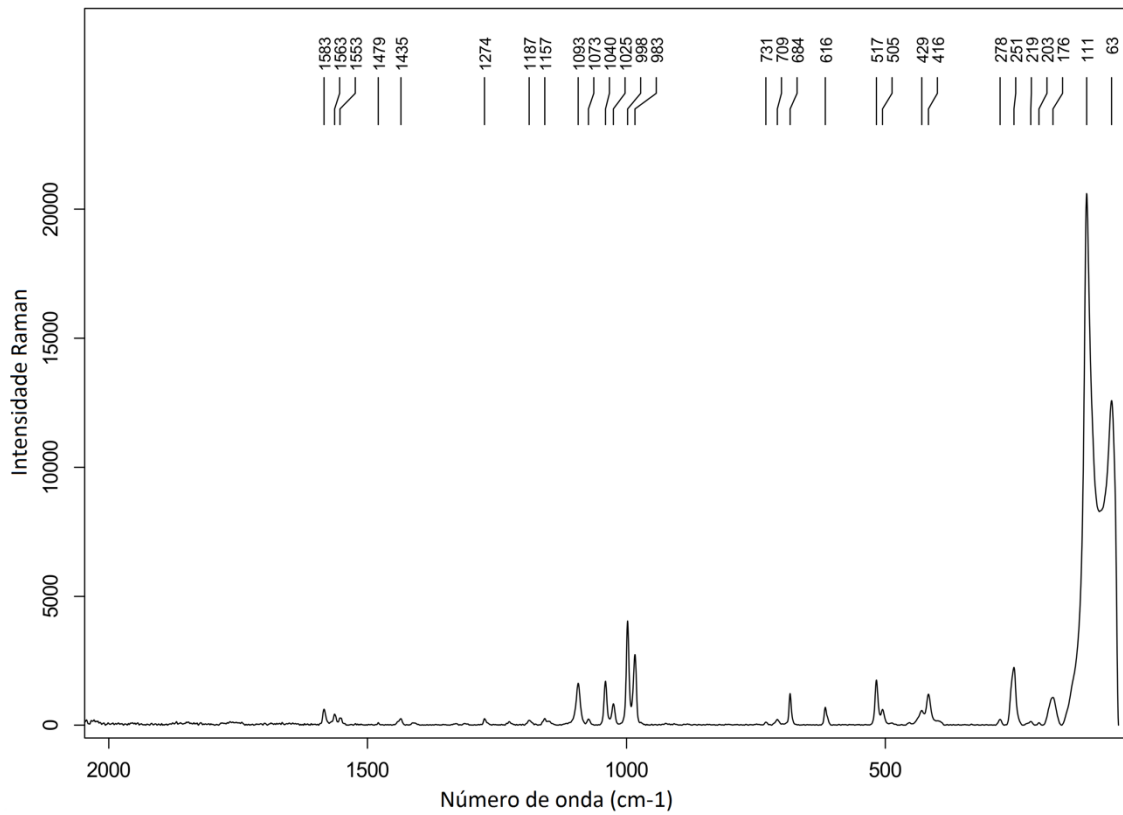
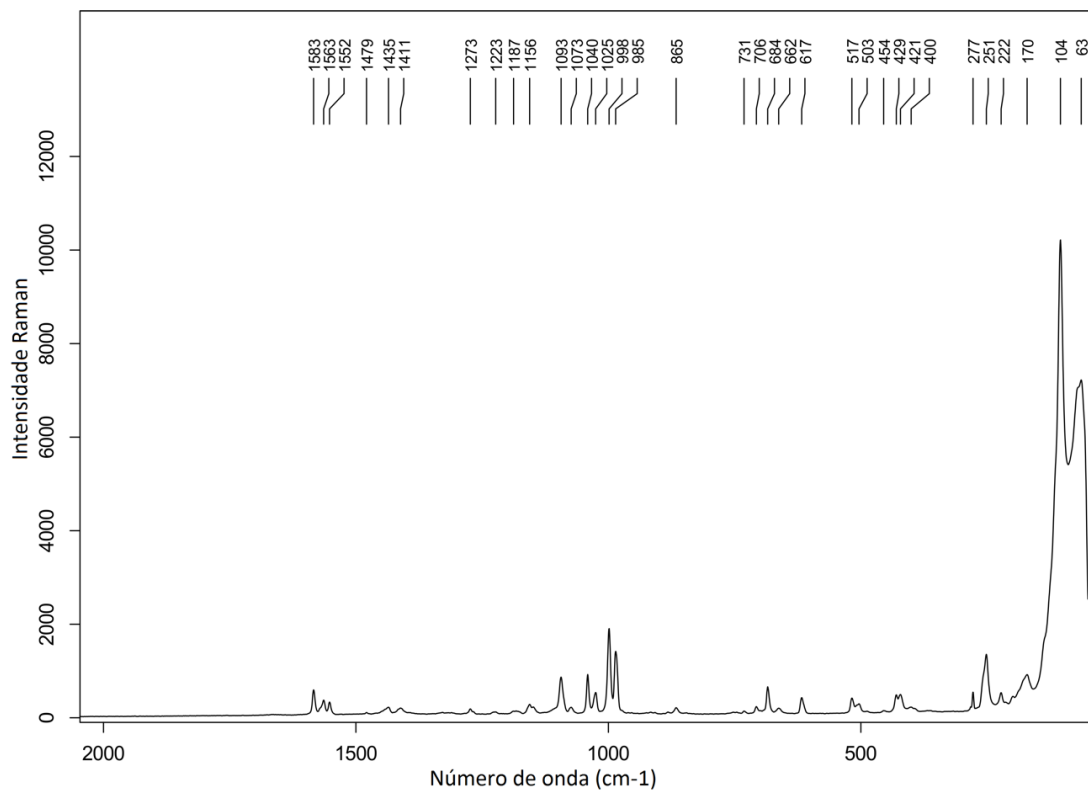
ANEXO C9 – Espectro Raman confocal do composto 8**ANEXO C10 – Espectro Raman confocal do composto 9**

ANEXO C11 – Espectro Raman confocal do composto 10

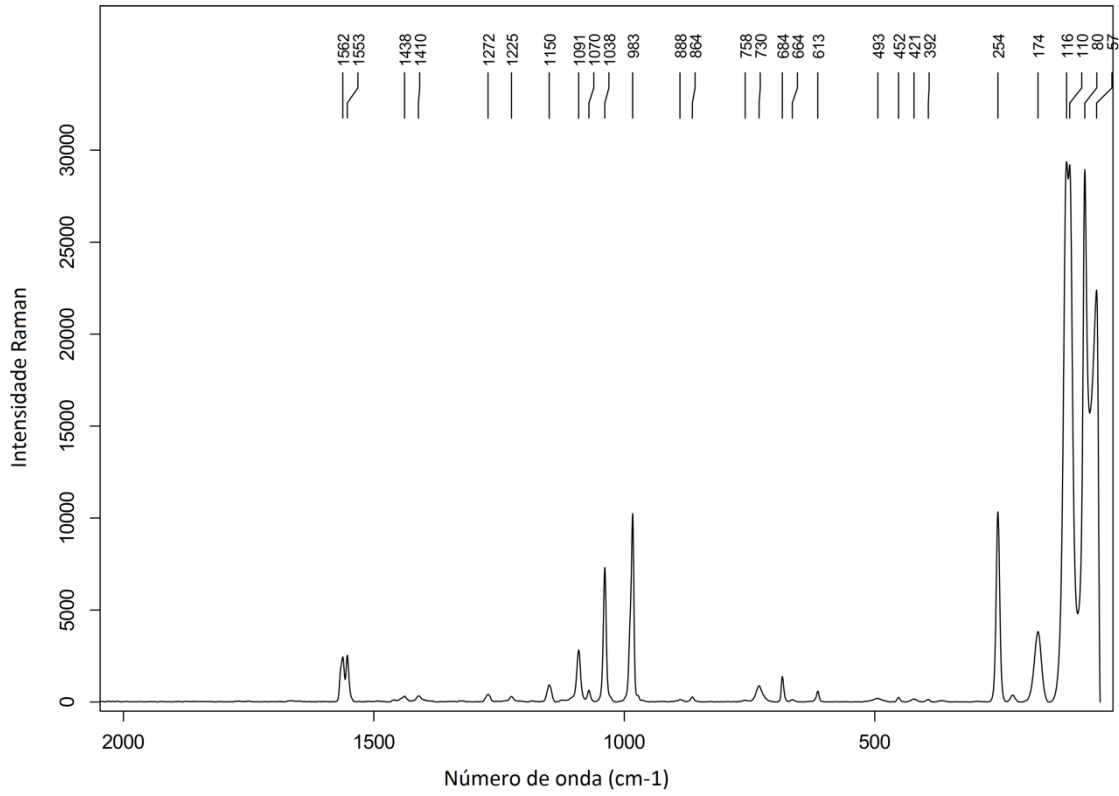


ANEXO C12 – Espectro Raman confocal do composto 13

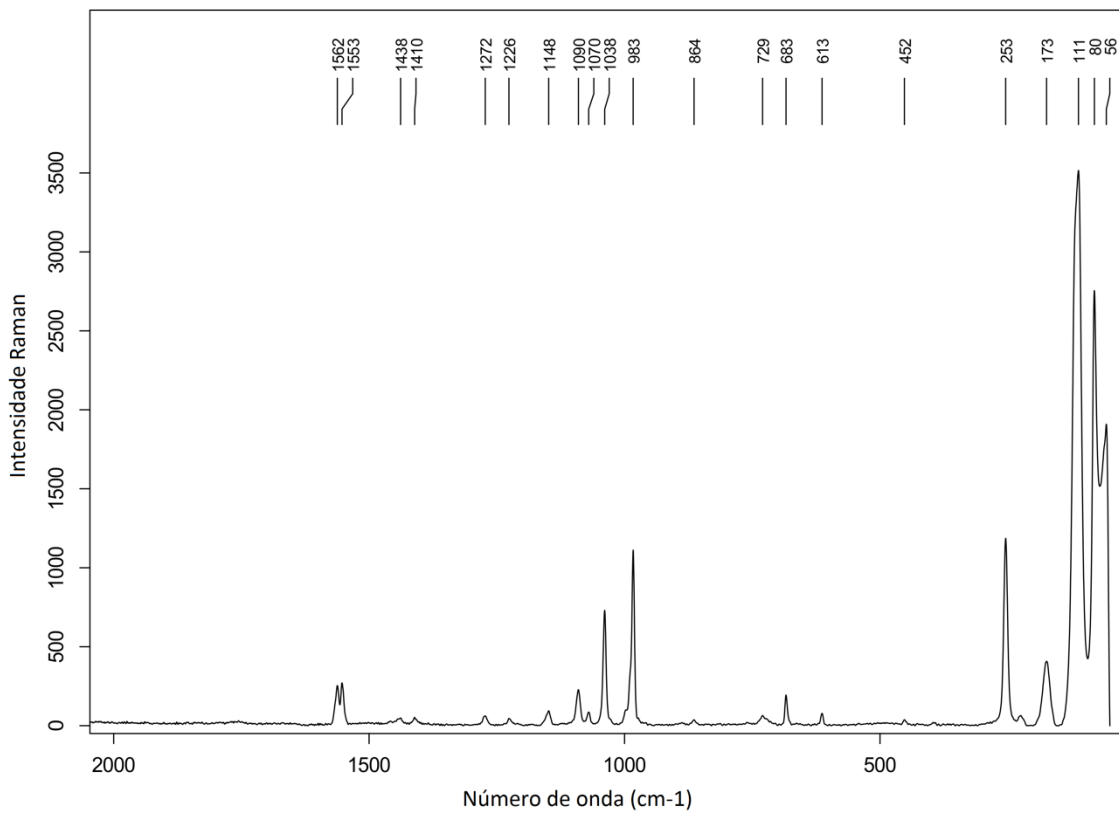


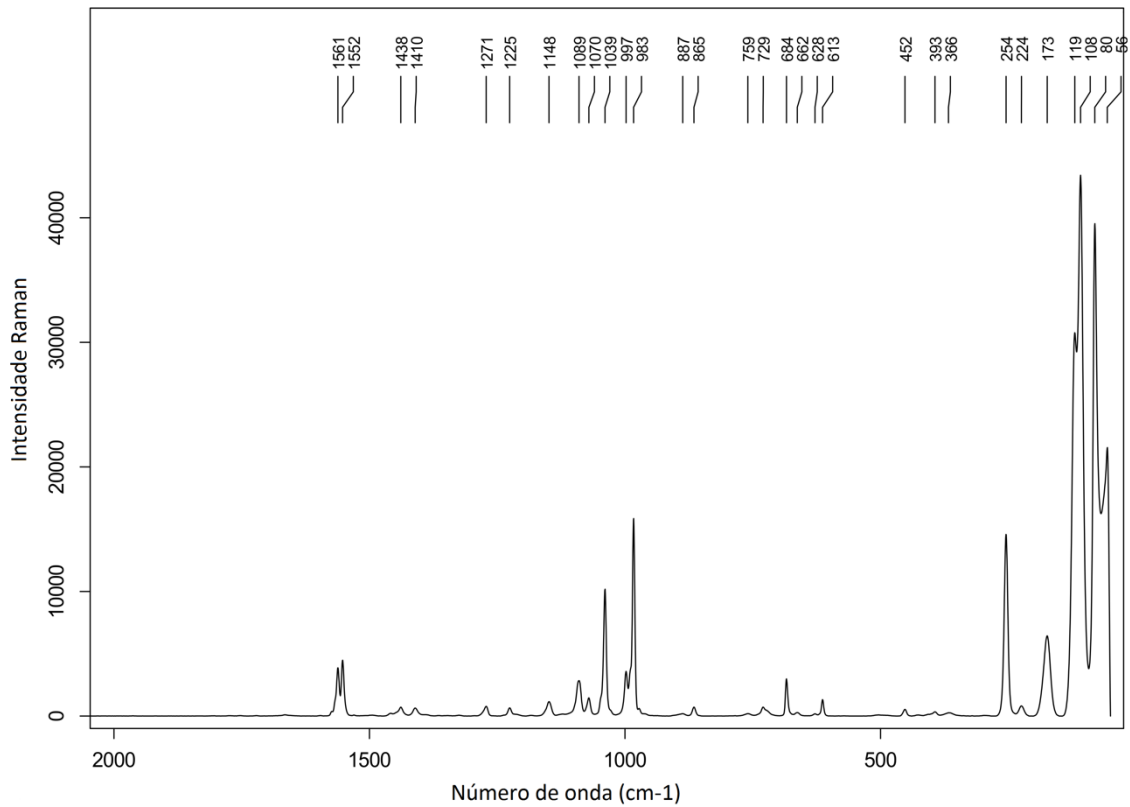
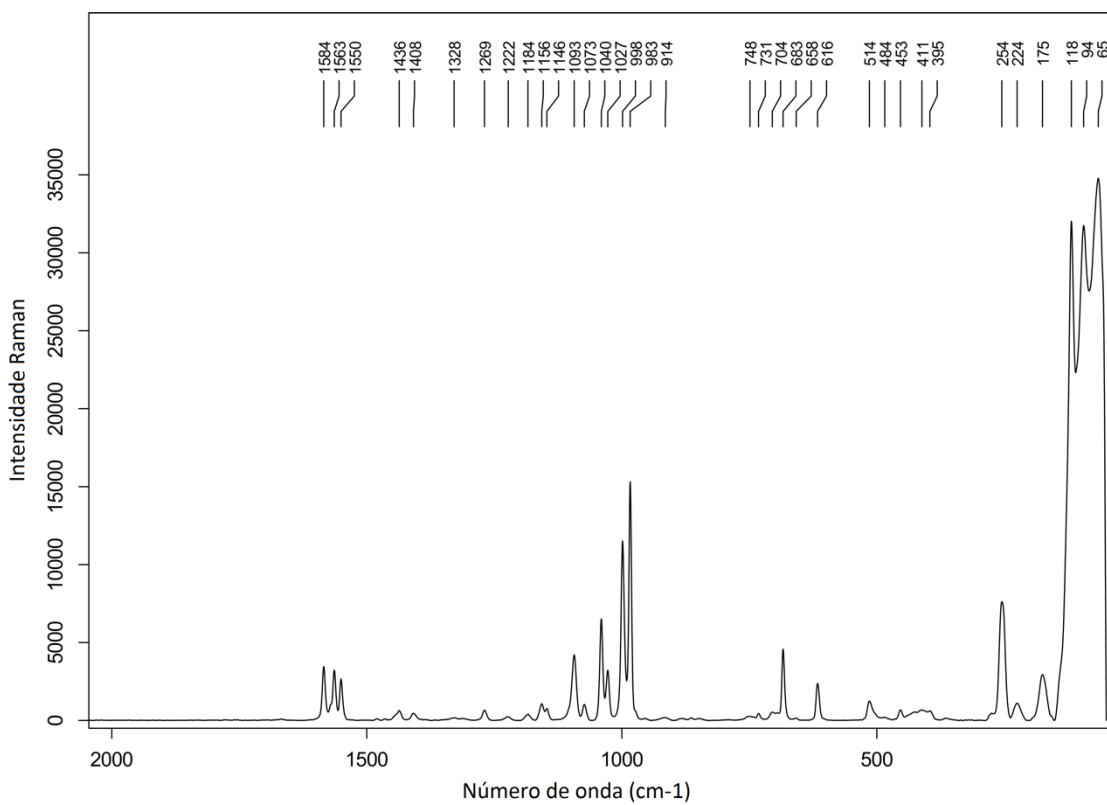
ANEXO C13 – Espectro Raman confocal do composto 14**ANEXO C14 – Espectro Raman confocal do composto 15**

ANEXO C15 – Espectro Raman confocal do composto 16



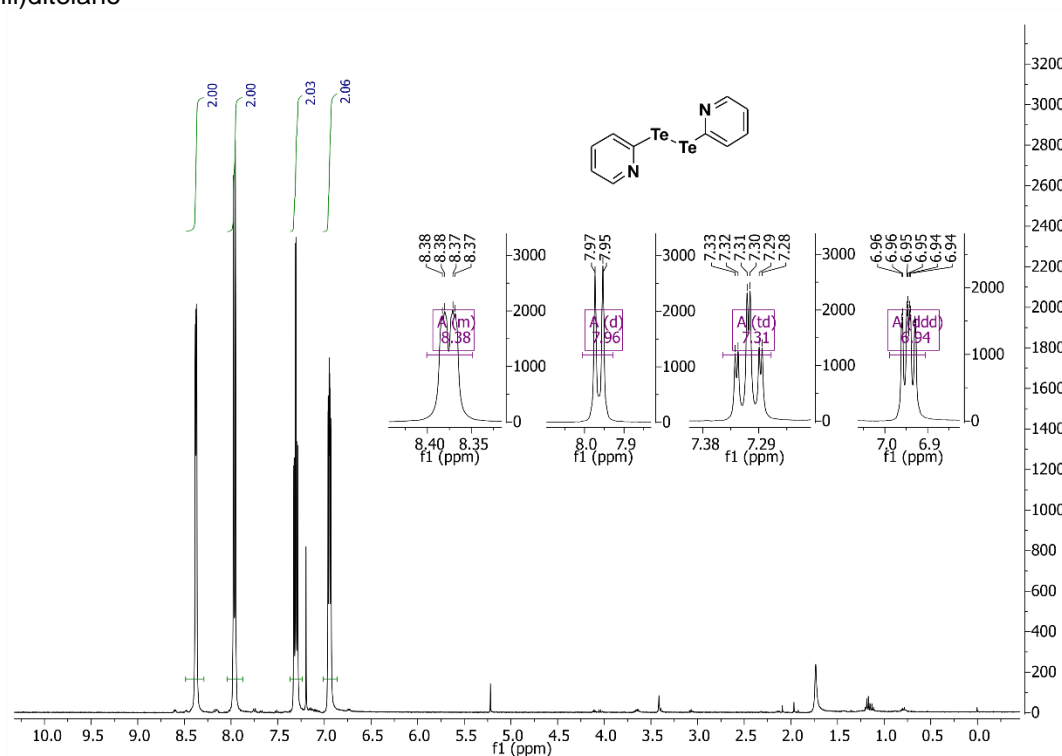
ANEXO C16 – Espectro Raman confocal do composto 17



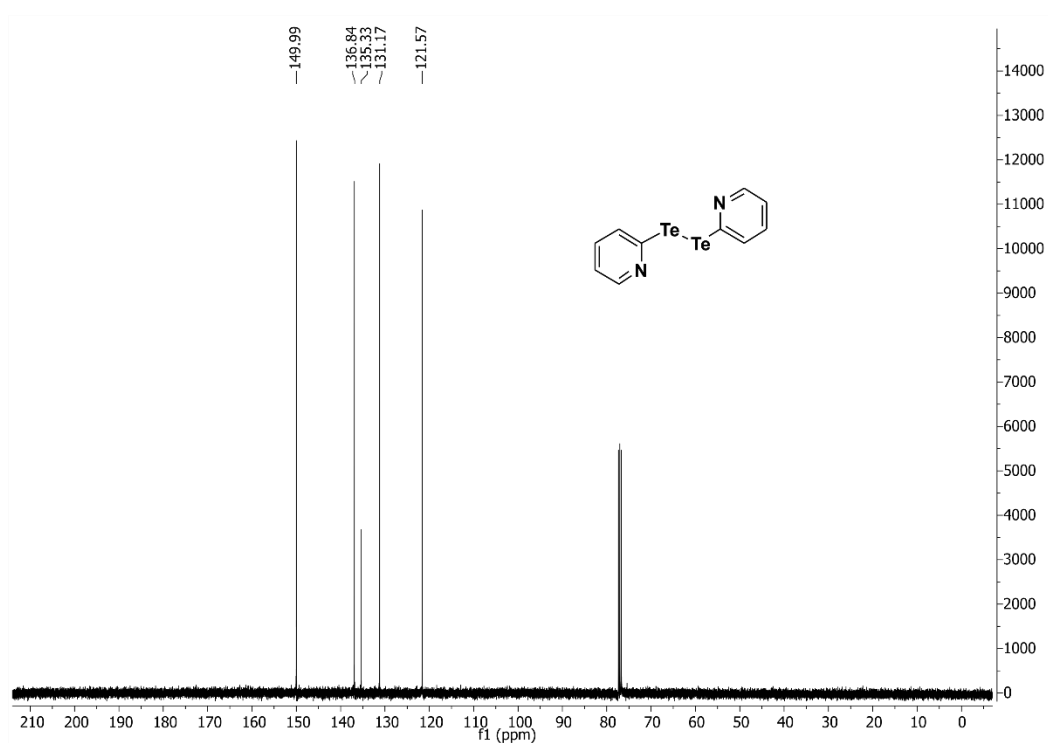
ANEXO C17 – Espectro Raman confocal do composto 18**ANEXO C18 – Espectro Raman confocal do composto 19**

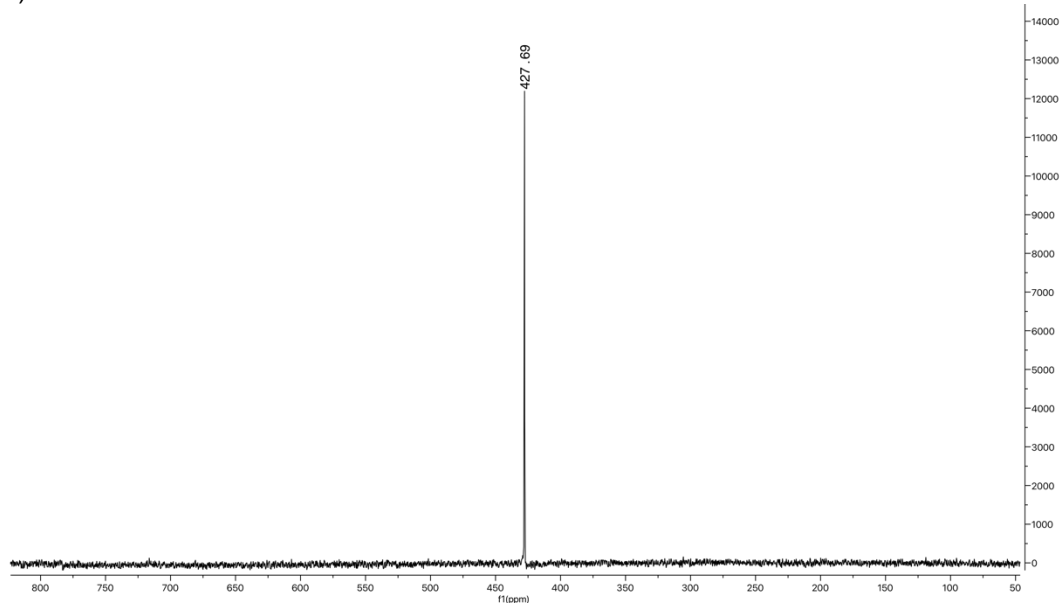
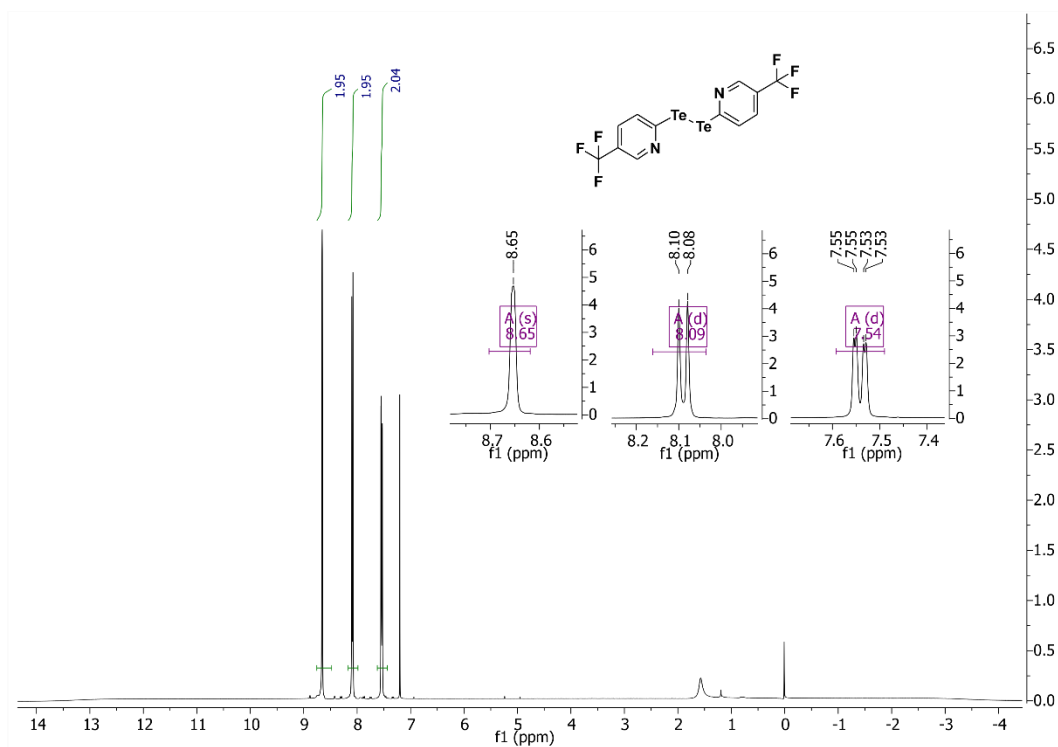
ANEXO D – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

ANEXO D1 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do bis(2-piridinil)ditelano

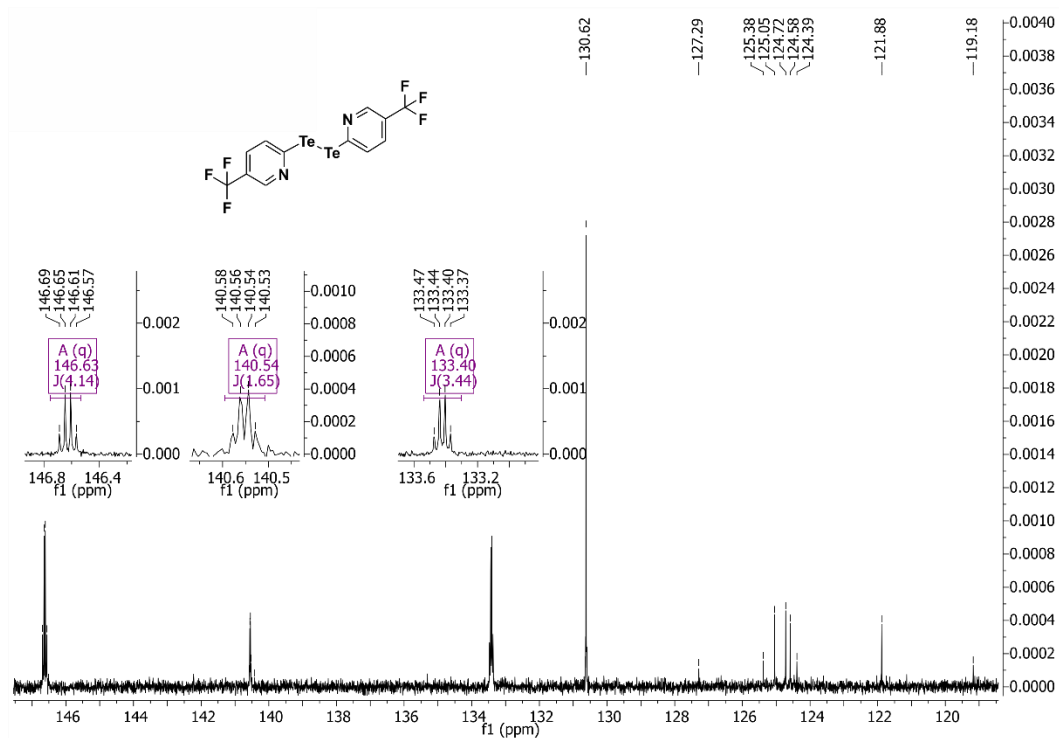


ANEXO D2 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (100,61 MHz, CDCl_3) do bis(2-piridinil)ditelano

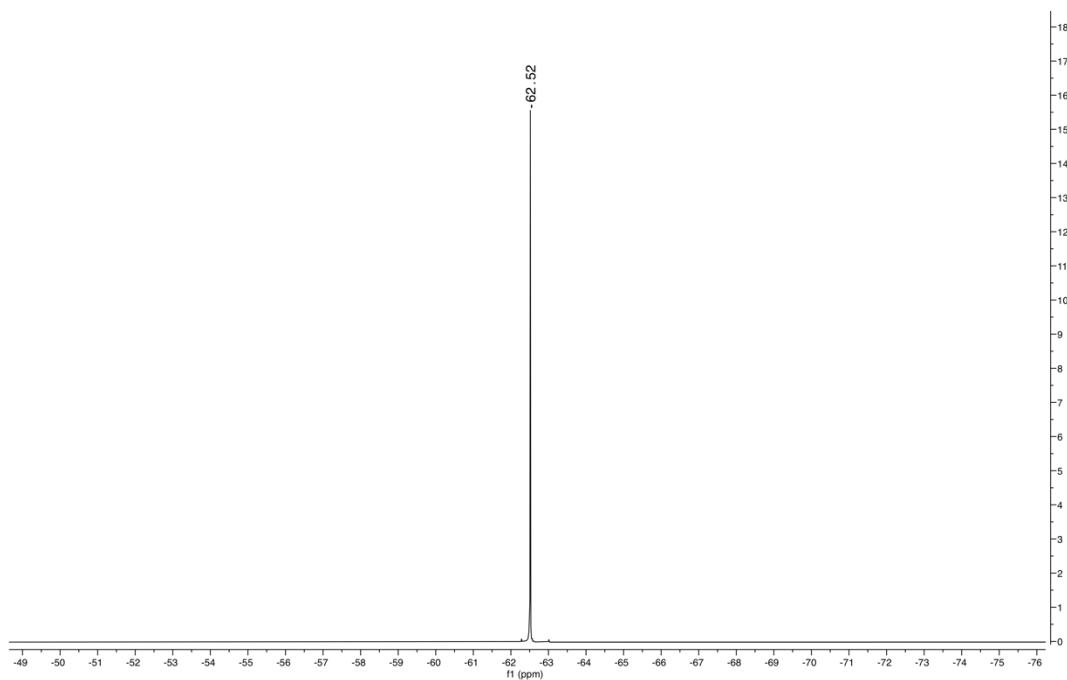


ANEXO D3 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te (189,34 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$) do bis(2-piridinil)ditelano**ANEXO D4** – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H (400 MHz, CDCl_3) do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano

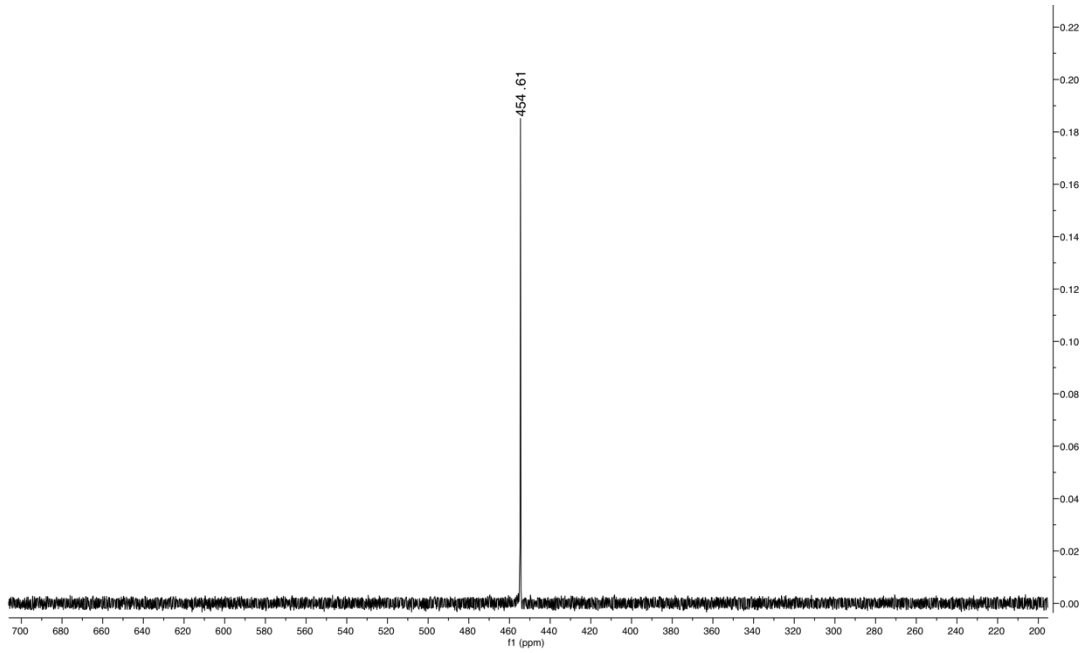
ANEXO D5 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (100,61 MHz, CDCl_3) do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano



ANEXO D6 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{19}F (376,50 MHz, CDCl_3) do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano



ANEXO D7 – Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{125}Te (126,24 MHz, CDCl_3) do bis(5-trifluorometil-2-piridinil)ditelano



ANEXO E – TABELAS

ANEXO E1 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **1** e **2**

	1	2
Fórmula molecular	C ₆ H ₄ Cl ₂ F ₃ N ₁ Te ₁	C ₆ H ₄ Br ₂ F ₃ N ₁ Te ₁
Massa molar	345,60	434,51
Temperatura (K)	293(1)	293(1)
Radiação; λ (Å)	Mo Kα; 0,71073	Mo Kα; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Trigonal, R $\bar{3}$	Monoclínico, C2/c
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	21,905(3)	25,1990(5)
b (Å)	21,905(3)	14,3061(3)
c (Å)	11,0709(1)	9,1295(2)
α(°)	90	90
β(°)	90	100,121(3)
γ(°)	120	90
Volume (Å ³)	4600,4(1)	3239,9(1)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	18; 2,245	4; 2,672
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	3,428	10,151
F(000)	2880	2352
Tamanho do cristal (mm)	0,400 x 0,333 x 0,200	0,361 x 0,320 x 0,205
Região de varredura angular θ (°)	4,652 a 26,774	4,841 a 29,355
Região de varredura dos índices	-27 ≤ h ≤ 27 -27 ≤ k ≤ 27 -13 ≤ l ≤ 14	-23 ≤ h ≤ 34 -19 ≤ k ≤ 19 -12 ≤ l ≤ 12
Número de reflexos coletados	14601	10618
Número de reflexos independentes [R(int)]	2176 [0,0522]	4317 [0,0669]
Integralidade da medida	99,4 %	98,1 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,2640 e 0,5040	0,2730 e 0,8028
Dados/restrições/parâmetros	2176 / 60 / 150	4317 / 386 / 178
Goodness-of-fit em F ²	0,784	1,022
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,0246 wR ₂ = 0,0465	R ₁ = 0,0585 wR ₂ = 0,1335
Índices R (todos os dados)*	R ₁ = 0,0425 wR ₂ = 0,0494	R ₁ = 0,0994 wR ₂ = 0,1496
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,336 e -0,683	1,260 e -1,369

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

ANEXO E2 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **3** e **4**

	3	4
Fórmula molecular	C ₁₀ H ₈ Cl ₂ Co N ₂ Te ₂	C ₁₀ H ₈ Br ₂ Co N ₂ Te ₂
Massa molar	600,16	630,13
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P2₁/n</i>	Ortorrômbico, <i>Pbca</i>
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	8,4278(6)	13,9956(5)
<i>b</i> (Å)	12,1230(9)	15,6522(7)
<i>c</i> (Å)	13,7530(9)	27,3451(9)
α (°)	90	90
β (°)	92,779(2)	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1403,49(2)	5990,3(4)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 2,561	16; 2,795
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	5,656	10,280
<i>F</i> (000)	988	4528
Tamanho do cristal (mm)	0,313 x 0,191 x 0,09	0,411 x 0,308 x 0,189
Região de varredura angular θ (°)	2,241 a 30,547	2,456 a 28,345
Região de varredura dos índices	-11 $\leq h \leq$ 11 -17 $\leq k \leq$ 17 -18 $\leq l \leq$ 19	-16 $\leq h \leq$ 18 -20 $\leq k \leq$ 19 -36 $\leq l \leq$ 36
Número de reflexos coletados	31771	120581
Número de reflexos independentes [R(int)]	4262 [0,0302]	7447 [0,0496]
Integralidade da medida	99,8 %	99,8 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,5463 e 0,7461	0,3435 e 0,7457
Dados/restrições/parâmetros	4262 / 0 / 186	7447 / 0 / 307
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,056	1,121
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	<i>R</i> ₁ = 0,0176 <i>wR</i> ₂ = 0,0403	<i>R</i> ₁ = 0,0382 <i>wR</i> ₂ = 0,0890
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0190 <i>wR</i> ₂ = 0,0407	<i>R</i> ₁ = 0,0508 <i>wR</i> ₂ = 0,1103
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,445 e -1,067	1,017 e -1,254

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

ANEXO E3 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **5** e **6**

	5	6
Fórmula molecular	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ Cu ₂ N ₄ Te ₄	C ₂₀ H ₁₆ Br ₂ Cu ₂ N ₄ Te ₄
Massa molar	1020,77	1109,67
Temperatura (K)	100(2)	295(1)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P \bar{1}$	Triclínico, $P \bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	9,3373(2)	9,5162(4)
b (Å)	9,9458(2)	9,9462(4)
c (Å)	15,1686(3)	15,3597(9)
α (°)	98,9020(1)	99,9150(1)
β (°)	93,9220(1)	93,0890(1)
γ (°)	108,6140(1)	108,9570(1)
Volume (Å ³)	1308,41(5)	1344,97(9)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 2,591	2; 2,740
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	6,217	8,821
$F(000)$	928	1000
Tamanho do cristal (mm)	0,282 x 0,268 x 0,154	0,274 x 0,146 x 0,094
Região de varredura angular θ (°)	1,370 a 27,902	2,210 a 30,596
Região de varredura dos índices	-12 $\leq h \leq$ 12 -13 $\leq k \leq$ 13 -19 $\leq l \leq$ 19	-13 $\leq h \leq$ 13 -14 $\leq k \leq$ 14 -21 $\leq l \leq$ 21
Número de reflexos coletados	53763	36619
Número de reflexos independentes [R(int)]	6236 [0,0222]	8279 [0,0345]
Integralidade da medida	99,8 %	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,3010 e 0,4956	0,5493 e 0,7461
Dados/restrições/parâmetros	6236 / 0 / 289	8279 / 0 / 242
Goodness-of-fit em F^2	1,150	1,138
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0313$ $wR_2 = 0,0819$	$R_1 = 0,0344$ $wR_2 = 0,0905$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0363$ $wR_2 = 0,0847$	$R_1 = 0,0518$ $wR_2 = 0,0905$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,418 e -1,155	1,631 e -1,623

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

ANEXO E4 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **7** e **8**

	7	8
Fórmula molecular	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₄ Cu ₂ N ₄ O ₂ Te ₂	C ₁₂ H ₁₁ Br ₂ Cu ₂ N ₃ Te
Massa molar	868,47	611,74
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Monoclínico, P2 ₁ /c
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	20,7062(20)	12,1577(9)
<i>b</i> (Å)	8,3237(60)	9,5141(7)
<i>c</i> (Å)	14,6386(12)	14,7554(12)
α (°)	90	90
β (°)	94,930(30)	105,133(3)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	2513,7(3)	1647,6(2)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	8; 2,295	4; 2,454
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,420	9,158
<i>F</i> (000)	1640	1124
Tamanho do cristal (mm)	0,380 x 0,311 x 0,206	0,182 x 0,097 x 0,088
Região de varredura angular θ (°)	2,639 a 27,165	2,574 a 30,633
Região de varredura dos índices	-26 $\leq h \leq$ 26 -10 $\leq k \leq$ 9 -18 $\leq l \leq$ 18	-17 $\leq h \leq$ 17 -13 $\leq k \leq$ 13 -20 $\leq l \leq$ 21
Número de reflexos coletados	11838	30934
Número de reflexos independentes [R(int)]	2781 [0,0414]	4957 [0,0741]
Integralidade da medida	99,6 %	99,5 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,5923 e 0,7455	0,4471 e 0,5923
Dados/restrições/parâmetros	2781 / 0 / 154	4957 / 0 / 152
Goodness-of-fit em F^2	1,111	1,317
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0415$ $wR_2 = 0,1199$	$R_1 = 0,1364$ $wR_2 = 0,3512$
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	$R_1 = 0,0546$ $wR_2 = 0,01366$	$R_1 = 0,1559$ $wR_2 = 0,3672$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,761 e -1,070	1,978 e -2,011

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

ANEXO E5 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **9** e **10**

	9	10
Fórmula molecular	C ₄₁ H ₃₄ Cl ₂ N ₁ O ₂ Re ₁ Te P ₂	C ₄₂ H ₃₃ Cl ₂ F ₃ N ₁ O ₂ Re ₁ Te P ₂
Massa molar	1019,33	1087,37
Temperatura (K)	100(2)	273(1)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P \bar{1}$	Triclínico, $P \bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	9,075(3)	11,0562(6)
b (Å)	10,843(2)	16,6692(8)
c (Å)	19,747(5)	16,8624(9)
α (°)	89,909(7)	66,061(4)
β (°)	88,339(8)	72,958(4)
γ (°)	76,995(8)	76,854(4)
Volume (Å ³)	1892,6(8)	2694,6(3)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 1,789	2; 2,132
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,228	11,529
$F(000)$	988	1351
Tamanho do cristal (mm)	0,153 x 0,091 x 0,035	0,214 x 0,122 x 0,107
Região de varredura angular θ (°)	2,304 a 27,205	4,700 a 29,203
Região de varredura dos índices	-11 $\leq h \leq$ 11 -13 $\leq k \leq$ 12 -25 $\leq l \leq$ 25	-15 $\leq h \leq$ 15 -22 $\leq k \leq$ 22 -22 $\leq l \leq$ 23
Número de reflexos coletados	28056	31055
Número de reflexos independentes [R(int)]	8364 [0,0343]	14358 [0,0790]
Integralidade da medida	99,6 %	99,0 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,4444 e 0,7455	0,5688 e 0,7014
Dados/restrições/parâmetros	8364 / 0 / 451	14358 / 0 / 487
Goodness-of-fit em F^2	1,043	1,071
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0233$ $wR_2 = 0,0551$	$R_1 = 0,0692$ $wR_2 = 0,1885$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0270$ $wR_2 = 0,0566$	$R_1 = 0,1094$ $wR_2 = 0,2021$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,061 e -1,594	3,789 e -2,111

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

ANEXO E6 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **11** e **12**

	11	12
Fórmula molecular	C ₄₆ H ₃₈ Cl ₄ N ₄ O ₂ P ₂ Tc ₂ Te ₂	C ₂₀ H ₁₆ Cu ₄ N ₄ Te ₄
Massa molar	1335,60	1076,96
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_12_12_1$	Triclínico, $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	15,0390(1)	10,2459(10)
b (Å)	19,6580(1)	11,6279(12)
c (Å)	21,0061(1)	12,2270(12)
α (°)	90	105,058(3)
β (°)	90	109,692(3)
γ (°)	90	95,259(3)
Volume (Å ³)	6210,1(7)	1298,4(2)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 1,451	2; 2,755
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,634	7,652
$F(000)$	2768	976
Tamanho do cristal (mm)	0,098 x 0,082 x 0,079	0,612 x 0,413 x 0,202
Região de varredura angular θ (°)	3,079 a 72,595	3,003 a 30,598
Região de varredura dos índices	-18 $\leq h \leq$ 17 -24 $\leq k \leq$ 24 -25 $\leq l \leq$ 25	-14 $\leq h \leq$ 14 -16 $\leq k \leq$ 16 -17 $\leq l \leq$ 17
Número de reflexos coletados	52537	75325
Número de reflexos independentes [R(int)]	12093 [0,1697]	7960 [0,0284]
Integralidade da medida	99,7 %	99,5 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,5907 e 0,6891	0,5705 e 0,7461
Dados/restrições/parâmetros	12093 / 0 / 221	7960 / 0 / 289
Goodness-of-fit em F^2	1,330	1,091
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,1077$ $wR_2 = 0,2519$	$R_1 = 0,0311$ $wR_2 = 0,0770$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,1735$ $wR_2 = 0,2964$	$R_1 = 0,0347$ $wR_2 = 0,0806$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	2,062 e -1,943	2,111 e -1,609

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

ANEXO E7 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **13** e **14**

	13	14
Fórmula molecular	C ₆₆ H ₅₄ Cl ₂ Hg ₄ N ₆ P ₂ Te ₆	C ₆₆ H ₅₄ Br ₂ Hg ₄ N ₆ P ₂ Te ₆
Massa molar	2631,95	2720,87
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	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)	14,7017(90)	14,7656(6)
<i>b</i> (Å)	17,5282(11)	17,5713(8)
<i>c</i> (Å)	28,3244(16)	28,7930(11)
α (°)	90	90
β (°)	93,332(20)	93,7530(10)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	7286,8(80)	7454,2(5)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,399	4; 2,424
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	10,915	11,671
<i>F</i> (000)	4752	4896
Tamanho do cristal (mm)	0,09 x 0,08 x 0,05	0,10 x 0,07 x 0,03
Região de varredura angular θ (°)	2,262 a 30,625	2,318 a 29,212
Região de varredura dos índices	-21 $\leq h \leq$ 21 -25 $\leq k \leq$ 25 -40 $\leq l \leq$ 40	-20 $\leq h \leq$ 20 -23 $\leq k \leq$ 24 -39 $\leq l \leq$ 39
Número de reflexos coletados	351142	111988
Número de reflexos independentes [<i>R</i> (int)]	22378 [0,0811]	20172 [0,0604]
Integralidade da medida	99,9 %	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,2138 e 0,7461	0,3258 e 0,7458
Dados/restrições/parâmetros	22378 / 0 / 812	20172 / 42 / 775
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,130	1,031
Índices <i>R</i> finais [<i>h</i> > 2 σ (<i>h</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0467 <i>wR</i> ₂ = 0,0842	<i>R</i> ₁ = 0,0481 <i>wR</i> ₂ = 0,0933
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0689 <i>wR</i> ₂ = 0,0914	<i>R</i> ₁ = 0,0849 <i>wR</i> ₂ = 0,1055
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,562 e -1,225	2,532 e -2,146

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

ANEXO E8 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de 15 e 16

	15	16
Fórmula molecular	C ₆₉ H ₆₁ Hg ₄ I ₂ N ₇ O P ₂ Te ₆	C _{75,75} H _{84,75} Hg ₈ Cl ₂ N _{17,25} O _{5,25} S Te ₁₂
Massa molar	2887,94	4559,73
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P \bar{1}$	Cúbico, $F \bar{4}3c$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	14,6854(7)	28,4541(7)
b (Å)	15,2987(8)	28,4541(7)
c (Å)	17,5780(9)	28,4541(7)
α (°)	86,036(2)	90
β (°)	85,481(2)	90
γ (°)	86,937(2)	90
Volume (Å ³)	3926,8(3)	23037,5(17)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	2; 2,442	8; 2,629
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	10,851	13,711
$F(000)$	2600	16128
Tamanho do cristal (mm)	0,130 x 0,120 x 0,090	0,513 x 0,387 x 0,249
Região de varredura angular θ (°)	2,272 a 28,391	2,480 a 28,969
Região de varredura dos índices	-19 $\leq h \leq$ 19 -20 $\leq k \leq$ 20 -23 $\leq l \leq$ 23	-38 $\leq h \leq$ 38 -36 $\leq k \leq$ 35 -38 $\leq l \leq$ 38
Número de reflexos coletados	206688	50802
Número de reflexos independentes [R(int)]	19671 [0,0532]	2563 [0,0512]
Integralidade da medida	99,9 %	99,6 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,4239 e 0,7457	0,4385 e 0,7461
Dados/restrições/parâmetros	19671 / 0 / 779	2563 / 60 / 69
Goodness-of-fit em F^2	1,044	1,099
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0328$ $wR_2 = 0,0620$	$R_1 = 0,0355$ $wR_2 = 0,1123$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0613$ $wR_2 = 0,0713$	$R_1 = 0,0488$ $wR_2 = 0,11211$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,245 e -1,581	2,053 e -0,932

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

ANEXO E9 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **17** e **18**

	17	18
Fórmula molecular	C _{82,88} H _{102,30} Br _{2,93} Hg ₈ N _{19,62} O _{7,62} S Te ₁₂	C _{81,75} H _{99,58} I _{2,83} Hg ₈ N _{19,25} O _{7,25} S Te ₁₂
Massa molar	4897,32	4995,47
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Cúbico, $F\bar{4}3c$	Cúbico, $F\bar{4}3c$
Dimensões da cela unitária		
a (Å)	28,1280(3)	28,2467(5)
b (Å)	28,1280(3)	28,2467(5)
c (Å)	28,1280(3)	28,2467(5)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	22255,0(7)	22537,4(12)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	8; 2,923	8; 2,945
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	15,205	14,751
$F(000)$	17443	17704
Tamanho do cristal (mm)	0,350 x 0,343 x 0,338	0,513 x 0,387 x 0,249
Região de varredura angular θ (°)	2,508 a 30,480	2,498 a 31,041
Região de varredura dos índices	-35 $\leq h \leq$ 40 -40 $\leq k \leq$ 40 -37 $\leq l \leq$ 39	-39 $\leq h \leq$ 40 -40 $\leq k \leq$ 40 -40 $\leq l \leq$ 33
Número de reflexos coletados	39107	81259
Número de reflexos independentes	2848 [0,0776]	3022 [0,0641]
[R(int)]		
Integralidade da medida	99,8 %	99,8 %
Correção de absorção	Semi-empírica	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,1288 e 0,4330	0,1929 e 0,7462
Dados/restrições/parâmetros	2848 / 36 / 64	3022 / 0 / 63
Goodness-of-fit em F^2	1,034	1,069
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0417$ $wR_2 = 0,1099$	$R_1 = 0,0408$ $wR_2 = 0,1035$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0597$ $wR_2 = 0,1225$	$R_1 = 0,0523$ $wR_2 = 0,1181$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	1,923 e -1,176	1,399 e -2,139

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

ANEXO E10 – Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **19**

19	
Fórmula molecular	C ₁₆₈ H ₁₃₈ N ₁₂ Te ₁₂ Ag ₈ Hg ₂ P ₆
Massa molar	5306,06
Temperatura (K)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P \bar{1}$
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	11,9039(5)
b (Å)	26,3574(1)
c (Å)	28,5293(1)
α (°)	112,0730(1)
β (°)	91,638(2)
γ (°)	91,321(2)
Volume (Å ³)	8286,20(6)
Z; densidade calculada (g cm ⁻³)	4; 2,127
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	4,795
$F(000)$	4960
Tamanho do cristal (mm)	0,126 x 0,051 x 0,046
Região de varredura angular θ (°)	2,218 a 30,677
Região de varredura dos índices	-17 $\leq h \leq$ 17 -37 $\leq k \leq$ 37 -40 $\leq l \leq$ 40
Número de reflexos coletados	240884
Número de reflexos independentes [R(int)]	42850 [0,0596]
Integralidade da medida	99,9 %
Correção de absorção	Semi-empírica
Transmissão mínima e máxima	0,6140 e 0,7457
Dados/restrições/parâmetros	42850 / 48 / 1666
Goodness-of-fit em F^2	1,041
Índices R finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0783$ $wR_2 = 0,1458$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,1509$ $wR_2 = 0,1679$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	4,122 e -5,492

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

ANEXO E11 – Valores de *Bader Charge*, *ADCH charge* e *Wiberg bond order matrix* para os seguintes átomos selecionados do composto **9**

	Bader charge	ADCH charge	Wiberg bond order matrix							
			Re1	Te1	O1	Cl1	N1	Cl2	O2	C1
Re1	2,963592	1,664582	6,6	0,1	0,8	0	0,4	1,0	2,2	0,1
Te1	1,331715	0,811975		2,4	0,7	0,3	0,1	0	0	0,9
O1	-1,955526	-1,374591			2,0	0	0	0,1	0,1	0,1
Cl1	-1,020208	-0,928387				0,4	0	0	0	0
N1	-1,340768	-0,262371					3,8	0	0	1,9
Cl2	-0,638446	-0,467039						1,3	0,1	0
O2	-0,979281	-0,467644							2,9	0
C1	0,499392	0,334154								4,4

ANEXO E12 – Decomposição de Re1 e Te1 em pares isolados para o composto **9**

Orbital	População	s	p	d
LP(1)Re1	1,94282	0,00%	0,01%	99,99%
LP(1)Te1	1,98754	88,25%	11,74%	0,01%
LP(2)Te1	1,80730	0,00%	99,94%	0,06%

Onde: LP = par isolado (do inglês *lone pair*).

ANEXO E13 – Configuração eletrônica natural dos átomos selecionados do composto **9**.

Átomo	Configuração
Re1	[caroço] 6s(0,41) 5d(5,60) 6p(0,01) 6d(0,05) 7p(0,01)
Te1	[caroço] 5s(1,84) 5p(3,21) 5d(0,01) 6p(0,01)
Cl1	[caroço] 3s(1,97) 3p(5,61)
O1	[caroço] 2s(1,81) 2p(5,02) 3p(0,01) 4p(0,01)
N1	[caroço] 2s(1,30) 2p(4,18) 3p(0,02)
Cl2	[caroço] 3s(1,92) 3p(5,53)
O2	[caroço] 2s(1,84) 2p(4,75) 3d(0,01)

ANEXO E14 – Parâmetros selecionados da análise de perturbação de segunda ordem para o composto **9**. A deslocalização interpretada como ligação iônica é mostrada em negrito

Doador NBO	Acceptor NBO	$E_{deloc.}(kcal.mol^{-1})$	$\Delta E_{doador-aceptor}$ (a.u.)	F (a.u.)
LP(2)O2	LV(1)Re1	198,08	0,53	0,289
LP(2)Te1	BD*(2)N1-C1	20,87	0,16	0,051
LP(1)Cl1	LV(1)Te1	9,37	0,55	0,064
LP(4)Cl1	LV(1)Te1	115	0,19	0,131
LP(1)O1	LV(1)Re1	52,85	0,75	0,178

LP(2)O1	LV(1)Re1	95,55	0,41	0,176
LP(2)O1	BD*(2)Re1-O2	18,23	0,26	0,062
LP(3)O1	BD*(1)Re1-O2	67,66	0,18	0,1
LP(4)O1	LV(1)Re1	88,04	0,49	0,186
LP(4)O1	BD*(2)Re-1O2	11,89	0,35	0,058
LP(2)O1	LV(1)Te1	68,78	0,23	0,113
LP(1)O1	LV(1)Te1	38,46	0,58	0,133
LP(4)O1	LV(1)Te1	35,25	0,32	0,095
LP(2)Te1	BD*(2)N1-C1	20,87	0,16	0,051

ANEXO E15 – Ligações *trans* do tipo três centros em torno do átomo de Re1 (3c-4e) no composto **9**

Hiperligação	A:-B:-C	%A-B/%B-C	occ	BD(A-B)	LP(C)	h(A)	h(B)	h(C)
1	P1:-Re1:-P2	49,5/50,5	3,9456	67	61	67	68	61
2	Cl2:-Re1:-N1	57,1/42,9	4,0453	68	60	69	70	60
3	O2:-Re1:-O1	57,4/42,6	4,0369	69	58	71	72	58

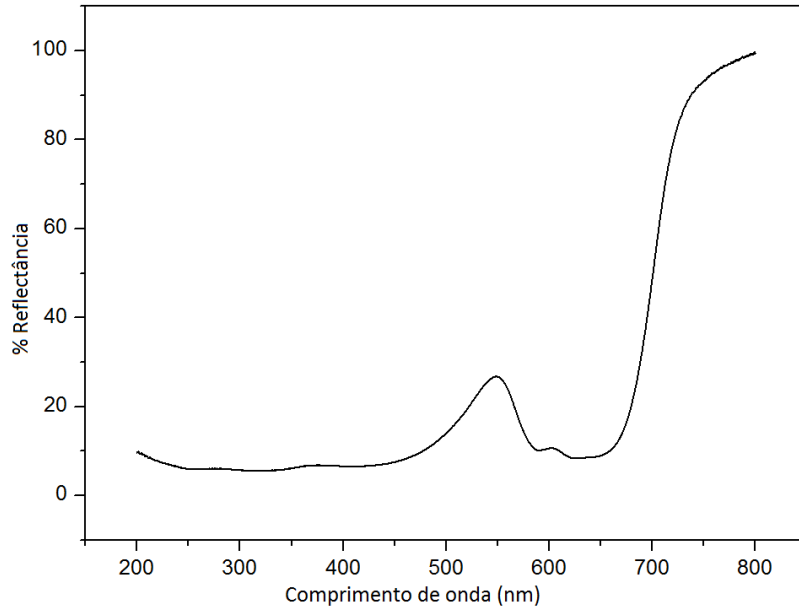
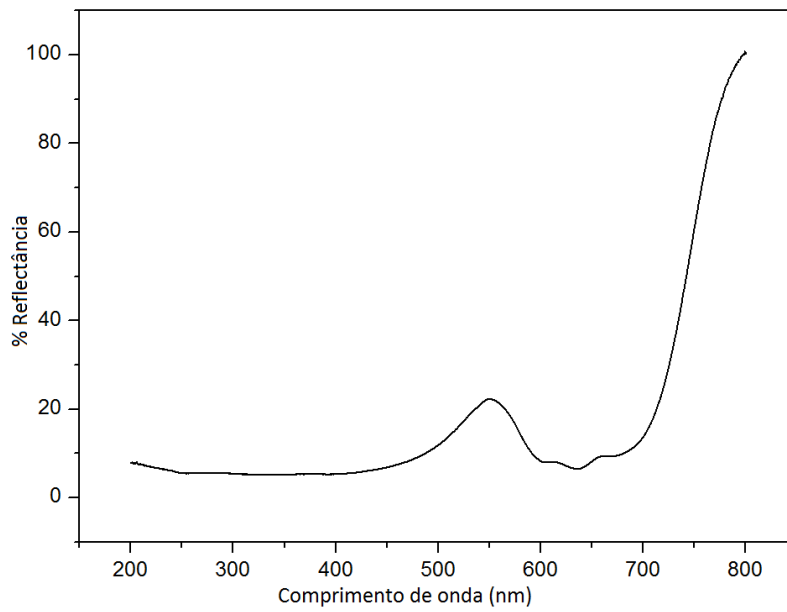
ANEXO E16 – Propriedades de densidade eletrônica selecionadas para os pontos críticos no composto **9**

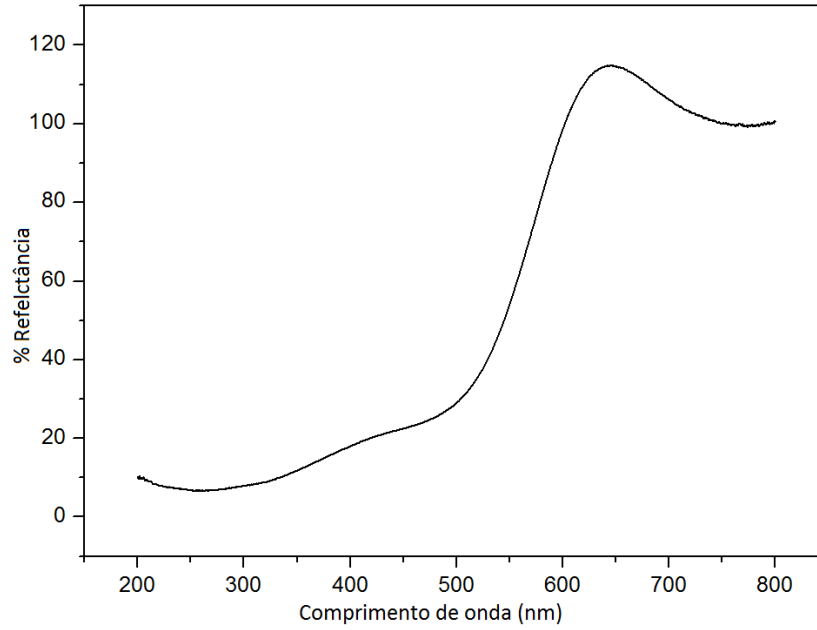
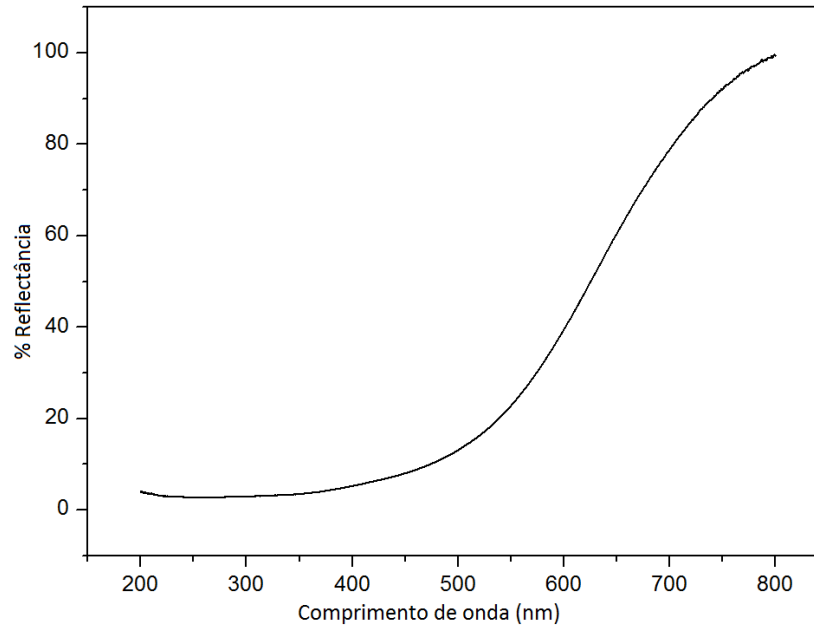
(3,-1)	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\varepsilon(r)$	$\lambda_1(r)$	$\lambda_2(r)$	$\lambda_3(r)$	$\eta(r)$	$H(r)$	$\delta(A,B)$
O2-Re1	0,1753	1,3876	0,4920	-0,2226	-0,3322	1,9424	0,1710	-0,0630	1,6045
O1-Re1	0,1089	1,4504	0,0371	-0,1762	1,7964	-0,1699	0,0981	-0,0028	0,3645
O1-Te1	0,0507	0,4580	0,2543	-0,0456	0,5608	-0,0572	0,1020	-0,0060	0,3209

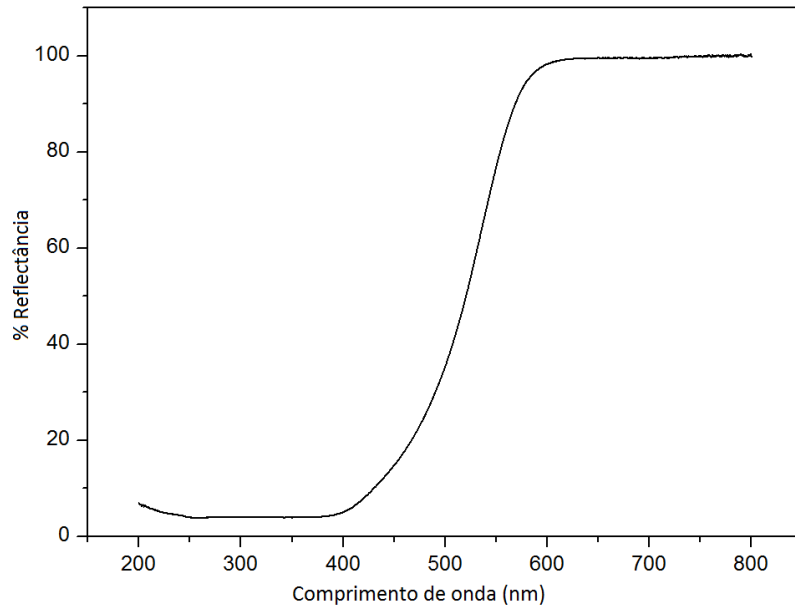
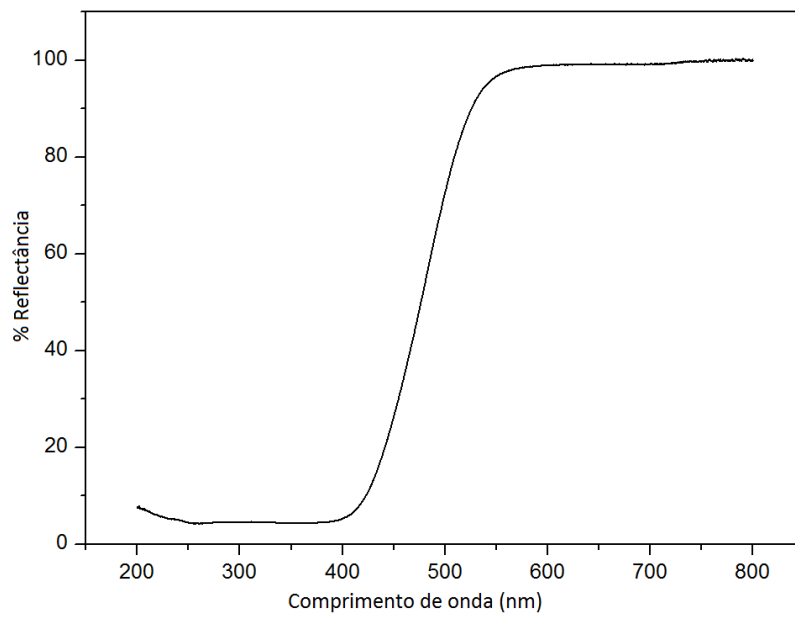
ANEXO E17 – Propriedades da distribuição de densidade eletrônica nos pontos críticos para o composto **19**

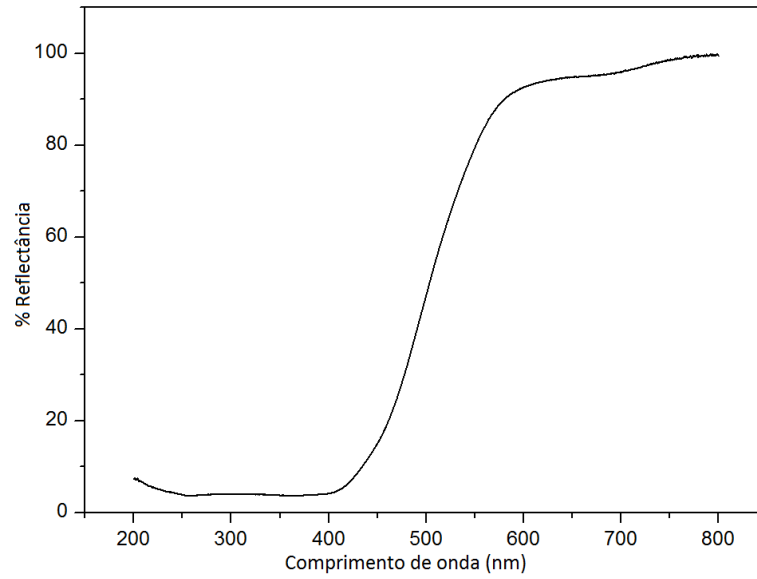
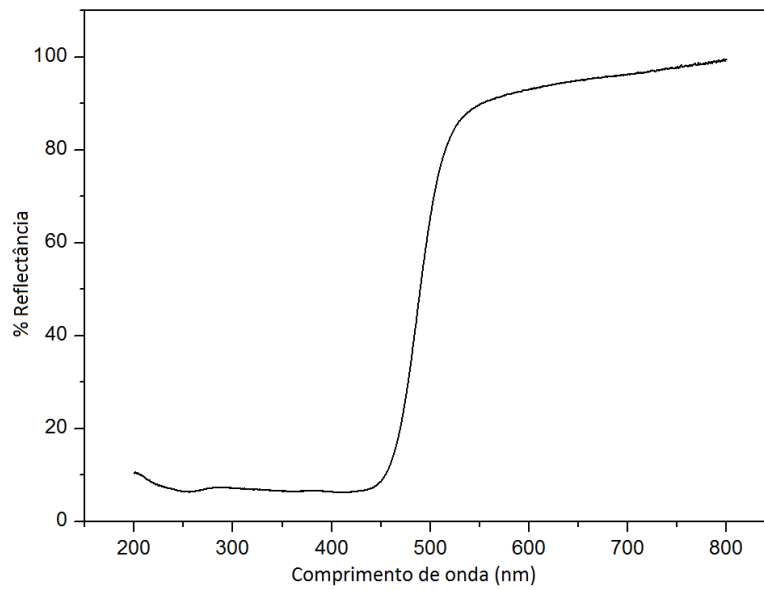
Contato	BCP	ρ	$\nabla^2\rho(r)$	ε	$H(r)$	E_{inter} (kJ)	η index
Ag1-Ag2	A	0,0313	0,0749	0,6273	-0,0050	-37,7932	0,1894
Ag1-Ag3	A	0,0306	0,0713	0,7807	-0,0048	-35,8764	0,1883
Ag1-Ag4	A	0,0334	0,0825	0,4146	-0,0058	-42,2399	0,1842
Ag1-Te1	B	0,0474	0,0770	0,2912	-0,0104	-52,5165	0,2414
Ag1-Te2	B	0,0446	0,0700	0,3394	-0,0091	-46,8161	0,2433
Ag1-Te3	B	0,0359	0,0620	0,6051	-0,0059	-35,8391	0,2377
Ag2-Te1	C	0,0442	0,0803	0,1931	-0,0085	-48,6420	0,2200
Ag3-Te1	C	0,0443	0,0827	0,2129	-0,0084	-49,3209	0,2206
Ag3-Te2	C	0,0451	0,0819	0,1748	-0,0088	-49,9897	0,2201
Ag4-Te2	C	0,0441	0,0793	0,1990	-0,0085	-48,2991	0,2220
Ag4-Te3	C	0,0463	0,0836	0,1484	-0,0093	-51,8605	0,2211
Ag2-Te3	C	0,0457	0,0816	0,1561	-0,0091	-50,6391	0,2228
Hg1-Te4	D	0,0695	0,0764	0,0565	-0,0198	-76,9001	0,2966
Hg1-Te5	D	0,0702	0,0749	0,0584	-0,0202	-77,6247	0,3007
Hg1-Te6	D	0,0681	0,0732	0,0491	-0,0189	-73,5248	0,2974
Te4-Ag2	E	0,0460	0,0846	0,0809	-0,0092	-51,8445	0,2170

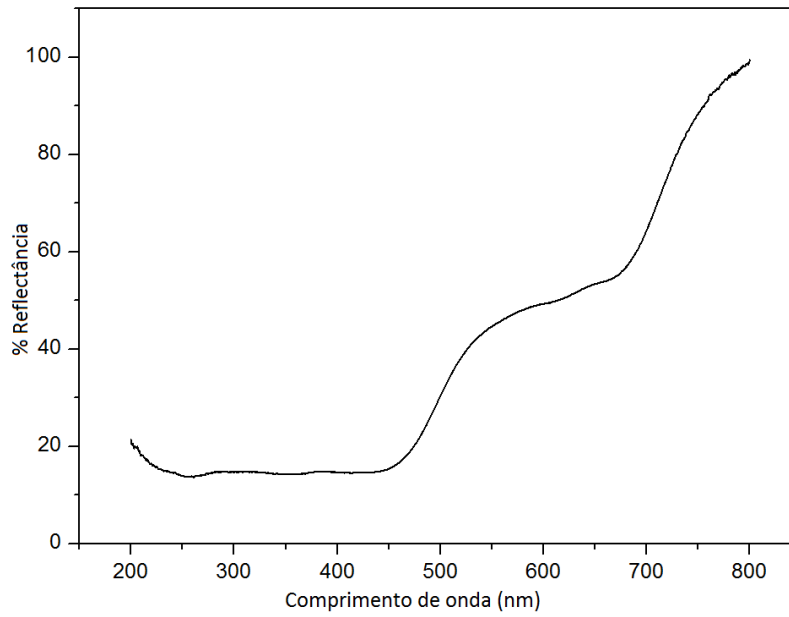
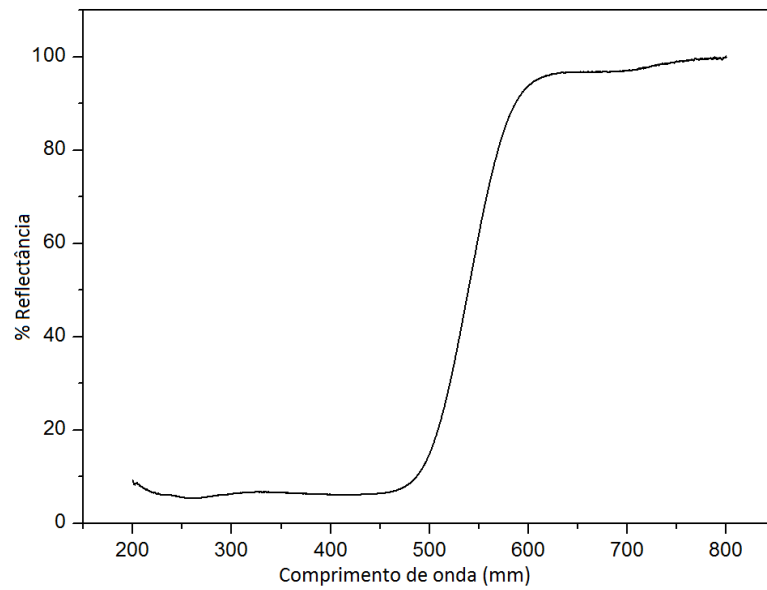
Te5-Ag3	E	0,0419	0,0776	0,0795	-0,0076	-45,4521	0,2133
Te6-Ag4	E	0,0475	0,0865	0,0821	-0,0098	-54,0748	0,2187
Ag1-Hg1	F	0,0082	0,0219	0,0145	0,0006	-5,6521	0,1031
Ag1-N2	G	0,0393	0,1433	0,0498	-0,0034	-56,0216	0,1705

ANEXO F – ESPECTROS DE REFLETÂNCIA DIFUSA**ANEXO F1 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 3****ANEXO F2 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 4**

ANEXO F3 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 5**ANEXO F4 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 6**

ANEXO F5 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 13**ANEXO F6 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 14**

ANEXO F7 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 15**ANEXO F8 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 16**

ANEXO F9 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 17**ANEXO F10 – Espectro de refletância difusa do composto 18**

ANEXO F11 – Espectro de refletância difusa UV-Vis do composto 19