

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

**CALCOGENETOS E CALCOGENOLATOS (Se, Te) DE  
PALÁDIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL**

**Camila Nunes Cechin**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2020**



# **CALCOGENETOS E CALCOGENOLATOS (Se, Te) DE PALÁDIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL**

**por**

**Camila Nunes Cechin**

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 obtenção do grau de  
**Doutora em Ciências**

**Orientador: Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2020**

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Cechin, Camila

CALCOGENETOS E CALCOGENOLATOS (Se, Te) DE PALÁDIO:  
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL / Camila Cechin.-  
2020.

172 p.; 30 cm

Orientador: Ernesto Schulz Lang

Coorientadora: Bárbara Tirloni

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. paládio 2. dicalcogenetos de diarila 3. telúrio 4.  
selênio 5. interações Pd??Pd I. Schulz Lang, Ernesto II.  
Tirloni, Bárbara III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, CAMILA CECHIN, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

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

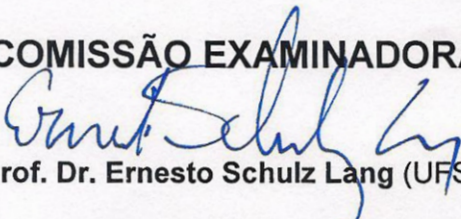
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Tese de Doutorado

**CALCOGENETOS E CALCOGENOLATOS (Se, Te) DE  
PALÁDIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL**

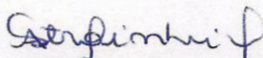
elaborada por  
**Camila Nunes Cechin**

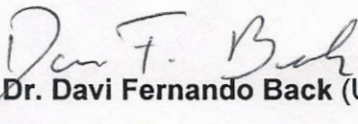
como requisito parcial para obtenção do título de  
**Doutor em Ciências**

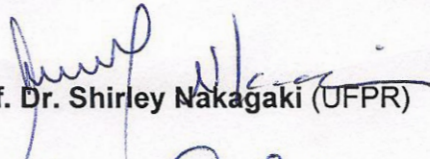
**COMISSÃO EXAMINADORA:**

  
Prof. Dr. Ernesto Schulz Lang (UFSM)

(Presidente/Orientador)

  
Prof. Dra. Adriana Castro Pinheiro (UFPEl)

  
Prof. Dr. Davi Fernando Back (UFSM)

  
Prof. Dr. Shirley Nakagaki (UFPR)

  
Prof. Dra. Vânia Denise Schwade (UFSM)

Santa Maria, 17 de fevereiro de 2020.



À minha família, meus pais e meus irmãos, fonte de apoio e amor incondicional.  
Vocês fazem parte de uma caminhada infinita na minha vida.





## AGRADECIMENTOS

Aos órgãos de fomento CAPES e CAPES-PROBRAL pelas bolsas concedidas durante os períodos de doutorado no Brasil e doutorado sanduíche em Berlim – Alemanha. Aos órgãos de fomento CNPq, DAAD e CAPES-PROBRAL e à Universidade Federal de Santa Maria pelas oportunidades e auxílios fornecidos.

Ao meu orientador, Prof. Ernesto Schulz Lang, pela oportunidade de trabalhar como aluna da iniciação científica ao doutorado no Laboratório de Materiais Inorgânicos - LMI. Obrigada pela excelente orientação durante esse longo período de 9 anos no LMI. Sou muito grata pelos seus ensinamentos, suporte profissional e amizade construída, os quais foram fundamentais na minha formação.

À minha coorientadora, Prof. Bárbara Tirloni, que sempre esteve disponível a ajudar e contribuir com a minha formação desde a iniciação científica até a finalização do período de doutorado. Obrigada pela oportunidade de aprender com você todos esses dias, pelo companheirismo, paciência, dedicação e amizade.

Aos membros da banca de defesa, Prof. Dra. Adriana Castro Pinheiro, Prof. Dr. Davi Fernando Back, Prof. Dra. Shirley Nakagaki e Prof. Dra. Vânia Denise Schwade pelas valiosas contribuições e sugestões neste trabalho.

Aos membros da coordenação do PPGQ, em especial ao Ademir, pela paciência e dedicação em seu trabalho.

À Freie Universität Berlin, ao Prof. Ulrich Abram pela excelente orientação e por me receber como sua aluna. Ao AG Abram: Dra. Adelheid, Jacqueline, Sarah, Clemens, Abdullah, Federico, Guilhem, Max, Li Bo e Domenik. Jamais vou esquecer dessa experiência incrível, na qual vocês fizeram parte.

Às preciosas amigas de Berlim. Anna, Silke, Margarete e Carlos, vocês foram o meu porto seguro. Guardo as lembranças com muito carinho em meu coração.

Aos queridos amigos mais antigos do LMI, que hoje são excelentes profissionais, Roberta, Melina, Fabrício, Thomaz, Davi, Vânia e Sailer. Com certeza vocês valiosos nesta caminhada. Em especial ao Bruno, que esteve comigo nessa longa jornada acadêmica, inclusive “em Berlim”, por chamadas de vídeo, como meu “segundo coorientador”. Humildade e sabedoria te definem. Aos queridos amigos/colegas: Andressa, Arthur, Felipe, Giovanni, Jéssica, Rodrigo, Tanize (agregaram conhecimento neste trabalho), Cândida, Ana, Vini e Renatinha. Vejo o sucesso em cada um de vocês. Obrigada pelos ensinamentos, ajuda diária e companheirismo. Vou sentir falta do dia a dia no LMI e do horário de “café” na salinha.

Aos amigos do tempo do ensino médio, que não escolheram a química como profissão e, também, às amigas de graduação. Vocês são imprescindíveis na minha vida pessoal e acadêmica. Obrigada pelo carinho, alegria e companheirismo.

À minha família, a base de tudo. Sou grata pela educação que meus pais transmitiram a mim. Em especial ao meu pai, fonte de inspiração, pela dedicação nos meus estudos; ao apoio/companheirismo diário do meu orgulho, Lucas; aos ensinamentos dados pela minha guerreira, minha mãe; à Rafinha e ao Igão, mesmo morando longe, a mana tem vocês como se estivessem pertinho de mim.



## RESUMO

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

### CALCOGENETOS E CALCOGENOLATOS (Se, Te) DE PALÁDIO: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

AUTOR: CAMILA NUNES CECHIN  
ORIENTADOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG  
Santa Maria/RS, 2020

Este trabalho descreve a síntese e caracterização estrutural de onze novos compostos de paládio de fórmula  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$  (**1**),  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{bipy}$  (**2**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**),  $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  (**5**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**6**),  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**8**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{tBu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$  (**9**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**10**) e  $[\text{PdI}(\text{TePy-o})(\text{I}_2\text{TePy-o})_2]$  (**11**), derivados de dicalcogenetos de diarila contendo substituintes doadores (EDG) ou retiradores de elétrons (EWG). As estruturas dos compostos **1** – **10** possuem interações intramoleculares Pd...Pd, as quais variam de acordo com a conformação estrutural promovida pelo uso de diferentes (EAr)<sub>2</sub>. Somente o composto **9** possui interações Pd...Pd intermoleculares, as quais são mais curtas quando comparadas às Pd...Pd intramoleculares do mesmo composto. Dos onze resultados obtidos, seis derivam de selênio e cinco de telúrio e todos foram caracterizados por difração de raios X em monocristal, além de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>77</sup>Se e <sup>125</sup>Te. As metodologias empregadas para obtenção dos produtos **1** – **10** foram basicamente adição oxidativa (**1**, **5**, **7**, **8**, **9** e **10**) e substituição de ligantes (**2**, **3**, **4** e **6**). Já o composto **11** foi obtido pela oxidação de Pd elementar por um aduto diiodado derivado do (o-PyTe)<sub>2</sub> gerado *in situ* na reação. O emprego de diferentes pré-ligantes (ArE)<sub>2</sub> contendo EDG e EWG resultou na geração dos produtos com diferentes nuclearidades, conformações, modos e ambientes de coordenação. O equilíbrio gerado em solução para o composto **3** foi determinado por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>77</sup>Se, onde os espectros 2D (COSY, HSQC e HMBC) foram realizados para atribuição dos sinais dos prótons e carbonos correspondentes aos deslocamentos químicos das estruturas em equilíbrio. O espectro de massas para o composto **3** possui os sinais das duas espécies em equilíbrio (3 e 3' determinadas por RMN), corroborando os dados interpretados por RMN. Cálculos de DFT foram realizados para o composto **11** e os resultados sugerem deslocalização eletrônica (aromaticidade) nos anéis de cinco membros deste composto. Essa deslocalização eletrônica no sistema homogênea os estados de oxidação das diferentes espécies de telúrio, [I<sub>2</sub>TePy-o]<sup>-</sup> e [TePy-o]<sup>+</sup>, na estrutura do composto **11**.

**Palavras-chave:** paládio; dicalcogenetos de diarila; telúrio; selênio; interações Pd...Pd; equilíbrio, RMN; deslocalização eletrônica.



## ABSTRACT

PhD Thesis  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### PALLADIUM CHALCOGENIDES AND CHALCOGENOLATES (Se, Te): SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

AUTHOR: CAMILA NUNES CECHIN  
ADVISOR: PROF. DR. ERNESTO SCHULZ LANG  
Santa Maria/RS, 2020

This work describes the synthesis and characterization of eleven new palladium compounds with formula  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$  (**1**),  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{bipy}$  (**2**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**),  $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  (**5**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**6**),  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**8**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{tBu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$  (**9**),  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**10**) e  $[\text{Pd}(\text{TePy-o})(\text{I}_2\text{TePy-o})_2]$  (**11**), based on diaryldichalcogenides containing electron donating (EDG) or electron withdrawing groups (EWG). Compounds **1** – **10** have intramolecular Pd...Pd interactions which vary according to the structural conformation promoted by different  $(\text{EAr})_2$  used. Only compound **9** has intermolecular Pd...Pd interactions, which are shorter when compared to its intramolecular Pd...Pd. Six of these compounds derive from selenium and five of these derive from tellurium and all of it were characterized by X ray diffraction, besides elemental analysis, infrared spectroscopy, mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$  (NMR). The methodologies used to get compounds **1** – **11** were basically oxidative addition (**1**, **5**, **7**, **8**, **9** e **10**) and ligand substitution (**2**, **3**, **4** e **6**). On the other hand, compound **11** was obtained through elemental palladium oxidation by a diiodine adduct of  $(o\text{-PyTe})_2$  generated in situ during the reaction. The use of  $(\text{ArE})_2$  containing EDG and EWG resulted in structures with different nuclearities, conformations and nuclearities, conformations and coordination environments. The generated equilibrium in solution for compound **3** was determined by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{77}\text{Se}$ , where the 2D spectra (COSY, HSQC and HMBC) were carried out to assign proton and carbon signals corresponding to its chemical shifts from the structures in equilibrium. The mass spectrum for compound **3** shows the signals related to the fragments of the two species in equilibrium (**3** and **3'** determined by NMR), confirming the NMR data interpreted. DFT calculations were carried out for compound **11** and the results suggest delocalized electrons (aromaticity) in its five-membered rings. These delocalized electrons in the system homogenize the oxidation states of the different tellurium species,  $[\text{I}_2\text{TePy-o}]^-$  and  $[\text{TePy-o}]^+$ , in the structure of **11**.

**Keywords:** palladium; diaryl dichalcogenides; tellurium; selenium; Pd...Pd interactions; equilibrium; NMR; electronic delocation.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ar	Grupamento orgânico arila genérico
R	Grupamento orgânico genérico
DFT	<i>Density Functional Theory</i> , Teoria do Funcional da Densidade
E	Calcogênios; Se e Te
E-E	Ligação calcogênio-calcogênio
E-C	Ligação calcogênio-carbono
ELF	<i>Electron Localization Function</i> , Função de Localização Eletrônica
Mes	Grupamento orgânico mesitila, <i>o,p,o</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; -C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>
Ph	Grupamento orgânico fenila; -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<i>o</i> -PyBr	<i>orto</i> -bromopiridina
PR <sub>3</sub>	Triorganilfosfano
PPh <sub>3</sub>	Trifenilfosfano
OPR <sub>3</sub>	Triorganilfosfinóxido
EDG	<i>Electron donating group</i> , substituinte doador de elétrons
EWG	<i>Electron withdrawing group</i> , substituinte retirador de elétrons
<sup>t</sup> Bu	Grupamento terc-butila
<sup>i</sup> Pr	Grupamento iso-propila
(RE) <sub>2</sub>	Dicalcogeneto de diorganila
(ArE) <sub>2</sub>	Dicalcogeneto de diarila
R <sub>2</sub> Te	Teluroéter, onde R = grupamento orgânico genérico
(RE) <sup>-</sup>	Organilcalcogenolato
(ArE) <sup>-</sup>	Arilcalcogenolato
(E) <sup>2-</sup>	Ligante calcogenido (selenido ou telurido)
M(EAr)	Calcogenolato metálico
RTeX	Haleto de organiltelurenil
Ti( <sup>i</sup> PrO) <sub>4</sub>	Isopropóxido de titânio(IV)
OAc	Grupamento acetato, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
∑rc	Soma dos raios covalentes
∑rvdw	Soma dos raios de van der Waals
NICS	<i>Nuclear Independent Chemical Shift</i> , Deslocamento Químico Nuclear Independente

NBO	<i>Natural Bond Order</i> , Ordem de Ligação Natural
DRX	Difração de raios X em monocristal
AE	Análise Elementar
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
IV	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i> , Espectrometria de Massas com Ionização Electro spray
MALDI-TOF-MS	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry</i> , Espectrometria de massas de tempo de voo acoplada à Ionização/Dessorção a Laser Assistida por Matriz
THF	Tetraidrofurano
DMF	Dimetilformamida
MeCN	Acetonitrila
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
Et <sub>2</sub> O	Éter etílico
<sup>i</sup> PrOH	Isopropanol
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i> , Cromatografia em camada delgada
dppe	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfano)etano
dppp	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfano)propano
bipy	2,2'-bipiridina
phen	1,10-fenantrolina
py	Ligante piridina
Py	Grupamento piridila
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i> , Espectroscopia de correlação (RMN 2D homonuclear <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H)
HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy</i> , Espectroscopia Heteronuclear de Correlação Quântica Simples (RMN 2D heteronuclear <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C)
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy</i> , Espectroscopia Heteronuclear de Correlação de Ligação Múltipla (RMN 2D heteronuclear <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C)



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1. Objetivo principal .....	17
2.2. Objetivos específicos.....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1. Compostos de paládio contendo ligantes derivados de selênio .....	19
3.2. Compostos de paládio contendo ligantes derivados de telúrio.....	22
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>27</b>
4.1. Metodologia .....	27
4.2. Análise estrutural dos compostos de paládio derivados de (ArSe) <sub>2</sub> .....	30
4.2.1. Composto [Pd <sub>3</sub> (μ-SeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeCN ( <b>1</b> ).....	31
4.2.2. Composto [Pd <sub>3</sub> (μ-SePh) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·bipy ( <b>2</b> ).....	36
4.2.3. Composto [Pd <sub>2</sub> (μ-SePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3</b> ) .....	42
4.2.4. Composto [Pd <sub>2</sub> (μ-SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4</b> ) .....	48
4.2.5. Composto [Pd <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -Se) <sub>2</sub> (bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5THF ( <b>5</b> ) .....	53
4.2.6. Composto [Pd <sub>2</sub> (μ-SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> ).....	58
4.3. Análise estrutural dos compostos de paládio derivados de (ArTe) <sub>2</sub> .....	63
4.3.1. Composto [Pd <sub>3</sub> (μ-TeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) .....	63
4.3.2. Composto [Pd <sub>2</sub> (μ-TePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> ).....	67
4.3.3. Composto [Pd <sub>2</sub> (μ-TeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·DMF ( <b>9</b> ) .....	72
4.3.4. Composto [Pd <sub>2</sub> (μ-TeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10</b> ).....	77
4.3.5. Composto [PdI(TePy- <i>o</i> )(I <sub>2</sub> TePy- <i>o</i> ) <sub>2</sub> ] ( <b>11</b> ).....	82
4.4. Panorama geral dos resultados obtidos .....	89
4.4.1. Interações intra- e intermoleculares Pd···Pd nos compostos <b>1</b> – <b>10</b> .....	89
4.4.2. Influência dos substituintes EDG e EWG de (ArE) <sub>2</sub> nas estruturas obtidas .....	90
4.4.3. Comparativo entre as bandas de absorção na região do infravermelho (estiramentos e deformações) nos compostos obtidos <sup>3,69</sup> .....	92
4.4.4. Comportamento dos compostos <b>1</b> – <b>11</b> na fase gasosa através da análise de espectrometria de massas (ESI-TOF-LC/MS).....	93
4.4.5. Comportamento dos compostos <b>1</b> – <b>11</b> em solução, analisado por ressonância magnética nuclear de <sup>77</sup> Se e <sup>125</sup> Te.....	95

4.5. Aplicação do composto <b>3</b> como sensibilizador do TiO <sub>2</sub> na fotocatalise para produção de H <sub>2</sub> (g) a partir da fotólise da água .....	96
<b>5. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>102</b>
5.1. Materiais e métodos.....	102
5.1.1. Solventes e reagentes .....	102
5.1.2. Métodos de caracterização dos produtos .....	102
5.2. Síntese dos materiais de partida.....	106
5.2.1. Síntese de (ArE) <sub>2</sub> .....	106
5.2.2. Síntese de ( <i>o</i> -PyTe) <sub>2</sub> <sup>68</sup> .....	108
5.2.3. Síntese de Pd(OAc) <sub>2</sub> .....	109
5.2.4. Síntese do complexo Pd(bipy)X <sub>2</sub> <sup>86</sup> .....	111
5.2.5. Síntese do complexo [Pd(bipy)(py) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>87</sup> .....	111
5.2.6. Síntese do complexo [Pd(SMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>88</sup> .....	112
5.3. Síntese dos compostos <b>1 – 11</b> .....	113
5.3.1. Composto <b>1</b> – [Pd <sub>3</sub> (μ-SeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·2MeCN.....	113
5.3.2. Síntese do composto <b>2</b> – [Pd <sub>3</sub> (μ-SePh) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·bipy .....	113
5.3.3. Síntese do composto <b>3</b> – [Pd <sub>2</sub> (μ-SePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	114
5.3.4. Síntese do composto <b>4</b> – [Pd <sub>2</sub> (μ-SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	115
5.3.5. Síntese do composto <b>5</b> – [Pd <sub>3</sub> (μ <sub>3</sub> -Se) <sub>2</sub> (bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5THF .....	115
5.3.6. Síntese do composto <b>6</b> – [Pd <sub>2</sub> (μ-SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	116
5.3.7. Síntese do composto <b>7</b> – [Pd <sub>3</sub> (μ-TeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	117
5.3.8. Síntese do composto <b>8</b> – [Pd <sub>2</sub> (μ-TePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	117
5.3.9. Síntese do composto <b>9</b> – [Pd <sub>2</sub> (μ-TeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·DMF .....	118
5.3.10. Síntese do composto <b>10</b> – [Pd <sub>2</sub> (μ-TeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	118
5.3.11. Síntese do composto <b>11</b> – [PdI(TePy- <i>o</i> )(I <sub>2</sub> TePy- <i>o</i> ) <sub>2</sub> ] .....	119
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>120</b>
<b>7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>122</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>123</b>
<b>ANEXO A – Representação das estruturas moleculares de 1 – 11 geradas pelo programa Diamond no modo elipsoide.....</b>	<b>128</b>
<b>ANEXO B – Dados de espectroscopia no infravermelho para os compostos 1 – 11. ....</b>	<b>134</b>
<b>ANEXO C – Dados de espectrometria de massas para os compostos 1 – 11. ....</b>	<b>140</b>

<b>ANEXO D – Dados de Ressonância Magnética Nuclear para os compostos 1 – 11.....</b>	<b>150</b>
<b>ANEXO E – Dados referentes às medidas de difração de raios X em monocristal para os compostos 1 – 11.....</b>	<b>160</b>
<b>ANEXO F – Caracterização dos materiais de partida. ....</b>	<b>166</b>

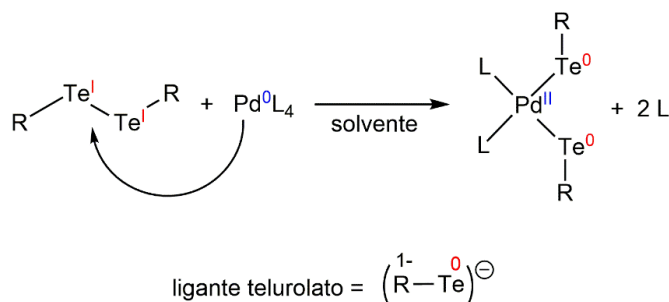


## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa envolvendo compostos de paládio vem crescendo nos últimos anos principalmente devido à química de reações, reatividade e diversidade de ligações.<sup>1,2</sup> Compostos de Pd<sup>0</sup> ou Pd<sup>II</sup> (quadráticos planos de 16 e) podem sofrer reações de inserção oxidativa seguida de eliminação redutiva, além de reações de substituição de ligantes, onde a influência *trans* é frequentemente observada e pode ser avaliada pela medida do comprimento de ligação (DRX), pelas frequências de estiramento e constantes de acoplamento metal-ligante (RMN).<sup>3</sup> Reações de ciclopaladação também são comumente observadas e envolvem a formação de ligação  $\sigma$  Pd-C(sp<sup>3</sup>) ou Pd-C(sp<sup>2</sup>), estabilizada pela coordenação do heteroátomo de ligantes orgânicos (alifáticos, aromáticos, olefínicos, etc).<sup>4,5</sup> O crescente interesse nesta área de pesquisa decorre também da versatilidade de aplicações de compostos de paládio principalmente na catálise<sup>6-7</sup>, síntese<sup>1,8,9</sup> e ciência dos materiais.<sup>10,11</sup>

Mais especificamente, a química de coordenação de compostos envolvendo calcogenetos (Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup>) e calcogenolatos (RSe<sup>-</sup>, RTe<sup>-</sup>, onde R = grupamento orgânico) de paládio(II) tem atraído grande interesse em uma variedade de aplicações, principalmente na química organometálica como catalisadores em reações de acoplamento C-C.<sup>12-13</sup> Um dos processos básicos na química desses compostos é o uso de dicalcogenetos orgânicos mais pesados (Se, Te) com fontes de paládio em reações de adição oxidativa e de substituição de ligantes. No processo de oxirredução, ocorre a clivagem da ligação E-E de dicalcogenetos de diarila, (ArE)<sub>2</sub><sup>14,15</sup> por uma fonte de Pd<sup>0</sup>, gerando calcogenolatos *in situ*, os quais se coordenam à espécie de Pd<sup>II</sup>, também gerada *in situ*.<sup>16</sup>

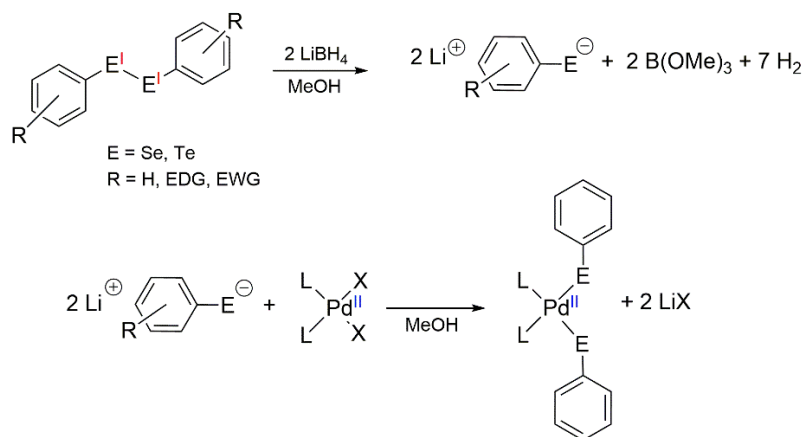
Diteluretos de diorganila, (RTe)<sub>2</sub>, onde R = grupamento orgânico genérico, comumente sofrem clivagem da ligação Te-Te em reações de adição oxidativa utilizando fontes de Pd<sup>0</sup> para que compostos derivados de telurolato de paládio sejam obtidos. Os ligantes telurolato, (RTe)<sup>-</sup>, reduzidos *in situ* neste tipo de reações, possuem uma carga negativa para coordenar ao Pd<sup>II</sup>, o qual se oxida (Esquema 1).<sup>17</sup>



**Esquema 1.** Representação genérica de reação de adição oxidativa de PdL<sub>4</sub> a um pré-ligante (RTe)<sub>2</sub>, gerando um composto derivado de teluroolato de paládio(II).

No entanto, o aumento da nucleofilicidade, baixa eletronegatividade, orbitais difusos, aumento do caráter metálico e maior tamanho do telúrio resultam no enfraquecimento da ligação Te–C quando comparado com os congêneres mais leves (S ou Se) e suas respectivas ligações S–C e Se–C. Esse fato promove a competitiva clivagem das ligações Te–Te e Te–C,<sup>18</sup> resultado da diferença em reatividade de ligantes derivados de telúrio quando comparados aos análogos de selênio. Desta forma, são desenvolvidas uma variedade de estruturas de paládio coordenadas a teluretos, os quais são gerados *in situ* pela quebra da ligação Te–C de pré-ligantes diteluretos de diorganila, (RTe)<sub>2</sub>, ou teluroéteres, R<sub>2</sub>Te.<sup>19</sup>

As reações de substituição de ligantes normalmente envolvem a utilização de fontes de calcogenolatos como materiais de partida como, por exemplo, polímeros do tipo {Pd(EAr)}<sub>n</sub>. Ou, então, calcogenolatos podem ser gerados *in situ* através da redução de pré-ligantes tais como (ArE)<sub>2</sub> por tetraidridoboratos (Esquema 2) ou por triorganilfosfanos. Na redução por tetraidridoboratos, utiliza-se meio prótico na reação, geralmente EtOH ou MeOH, para solvatar a espécie redutora e ativar o hidreto reativo.<sup>20</sup> Já a redução de espécies por triorganilfosfanos (PR<sub>3</sub>) ocorre na presença de H<sub>2</sub>O no meio reacional. Neste processo de oxirredução, ocorre a formação da espécie oxidada, triorganilfosfinóxidos (O=PR<sub>3</sub>), além da espécie reduzida, arilcalcogenolatos (ArE)<sup>-</sup>.<sup>21,22</sup> Após a geração das espécies (ArE)<sup>-</sup>, pelo uso de tetraidridoboratos ou triorganilfosfanos, estas substituem os ligantes lábeis anteriormente coordenados à fonte de Pd<sup>II</sup> para formação de compostos derivados de calcogenolatos de paládio(II) (Esquema 2).<sup>23,24</sup>



**Esquema 2.** Representação genérica da redução de (ArE)<sub>2</sub> por LiBH<sub>4</sub> e posterior coordenação de (ArE)<sup>-</sup> gerados *in situ* ao Pd<sup>II</sup>, substituindo os ligantes X<sup>-</sup> (mais lábeis) coordenados anteriormente ao Pd<sup>II</sup>.

Além disso, reações de adição oxidativa de Pd<sup>II</sup> a (ArE)<sub>2</sub> também proporcionam uma maneira eficaz de sintetizar esta classe de compostos.<sup>18,25</sup> Embora pouco exploradas, sugere-se que estas reações ocorram via formação de um intermediário de Pd<sup>IV</sup> que, posteriormente, sofre eliminação redutiva gerando calcogenolato de paládio(II).<sup>26</sup>

Compostos de paládio(II) podem apresentar interações metalofílicas no estado sólido, sendo estas mais comumente observadas para metais com configuração eletrônica *d*<sup>10</sup>, seguida por *d*<sup>8</sup> e *s*<sup>2</sup>. Neste caso, ocorre um tipo de interação-dispersão entre as densidades eletrônicas destes centros metálicos, de camada fechada e relativamente reduzidos, quando se aproximam no estado sólido.<sup>27,28</sup> A energia da interação metalofílica está na ordem de uma ligação de hidrogênio (em torno de 2 – 10 kcal.mol<sup>-1</sup>)<sup>29</sup> e pode, assim, exercer uma grande influência nas estruturas no estado sólido como, por exemplo, favorecer propriedades elétricas, luminescentes.<sup>30,31</sup>

Essas interações frequentemente levam à formação de cadeias de átomos metálicos no estado cristalino<sup>12,32</sup>. Além disso, as interações M...M podem ocorrer entre moléculas independentes aos pares<sup>33</sup> ou intramoleculares,<sup>34</sup> na rede cristalina. As interações metalofílicas podem ser facilmente rompidas ou mantidas por forças de empacotamento cristalino (*π-stacking*, CH-*π*, metal-*π*, ligação hidrogênio, ligação halogênio).<sup>28</sup>

A difratometria de raios X em monocristal é a técnica mais comum que apresenta um indicativo de interações metalofílicas por meio da análise das distâncias metal-metal,<sup>28</sup> as quais se encontram abaixo da soma de seus raios de van der Waals e acima de seus raios covalentes. Embora muitos compostos de paládio possuindo

interações metalofílicas tenham sido caracterizados, este assunto permanece em desenvolvimento, principalmente para calcogenetos e calcogenolatos de paládio.

Considerando a importância da pesquisa e desenvolvimento de novos compostos de paládio tanto para a área acadêmica quanto para a indústria, o intuito deste trabalho é planejar e explorar experimentalmente as interações intra- e intermoleculares Pd...Pd em calcogenetos e calcogenolatos de paládio(II) multinucleares derivados de dicalcogenetos de diarila contendo substituintes doadores ou retiradores de elétrons (grupos EDG ou EWG, respectivamente).



## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo principal

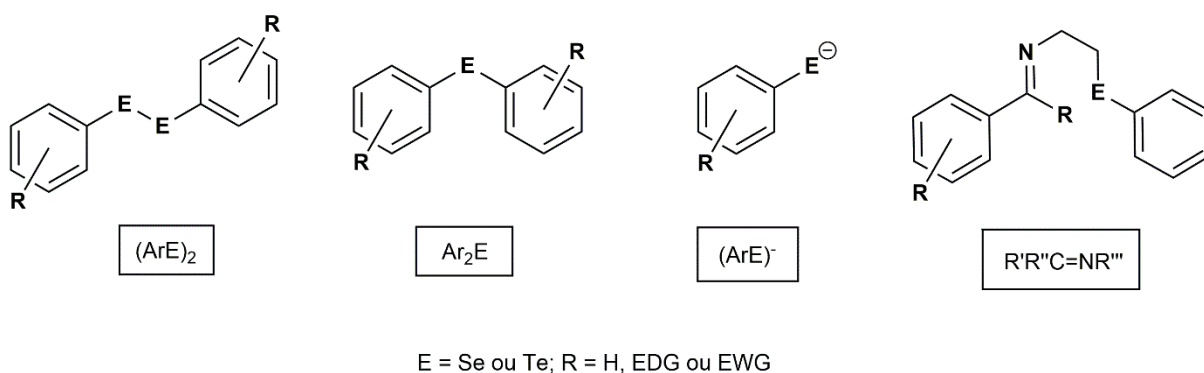
O objetivo principal deste trabalho está baseado na síntese e caracterização de novos compostos multinucleares de Pd<sup>II</sup> derivados de selênio e telúrio contendo interações intra- e intermoleculares Pd···Pd.

### 2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar calcogenetos e calcogenolatos de paládio multinucleares, com número de centros metálicos ( $n$ ) = 1, 2, 3 ou mais.
- Desenvolver sistemas planares no entorno do núcleo Pd<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, onde E = Se, Te, utilizando o ligante bipy para evitar impedimento estérico e promover a aproximação desses sistemas no empacotamento cristalino, gerando interações intermoleculares Pd···Pd, além de intramoleculares no núcleo.
- Caracterizar estruturalmente os compostos obtidos por difração de raios X em monocristal, além de outros métodos de análise como análise elementar (AE), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectrometria de massas de tempo de voo acoplado à ionização por eletrospray (ESI-TOF-MS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P, <sup>77</sup>Se e <sup>125</sup>Te.
- Utilizar (ArE)<sub>2</sub> contendo EDG e EWG como pré-ligantes para avaliar suas reatividades frente à diferentes modos e ambientes de coordenação, conformações, nuclearidade e interações intra- e intermoleculares Pd···Pd nas estruturas obtidas no estado sólido.
- Realizar cálculos teóricos (DFT, *Density Functional Theory*) para avaliar as propriedades/características eletrônicas nas diferentes espécies de calcogênio dos compostos a serem obtidos.
- Sensibilizar os compostos a serem sintetizados em TiO<sub>2</sub> e aplicar estes compósitos na fotocatalise para produção de gás hidrogênio, a partir da fotólise da água, utilizando um simulador solar.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa envolvendo compostos de paládio(II) coordenado a ligantes derivados dos calcogênios mais pesados (Se, Te) vem ampliando e enriquecendo o conhecimento do ponto de vista sintético e estrutural associado às aplicações que esta classe de compostos possui. A utilização de diferentes fontes de selênio e telúrio como pré-ligantes como, por exemplo, dicalcogenetos de diarila –  $(ArE)_2$ , arilcalcogenoéteres –  $Ar_2E$ , arilcalcogenolatos –  $(ArE)^-$ , bases de Schiff contendo arilcalcogenolatos –  $R'R''C=NR'''$ , têm sido bastante exploradas na literatura como materiais de partida para a síntese de novos compostos de paládio (Esquema 3).<sup>32-35</sup>



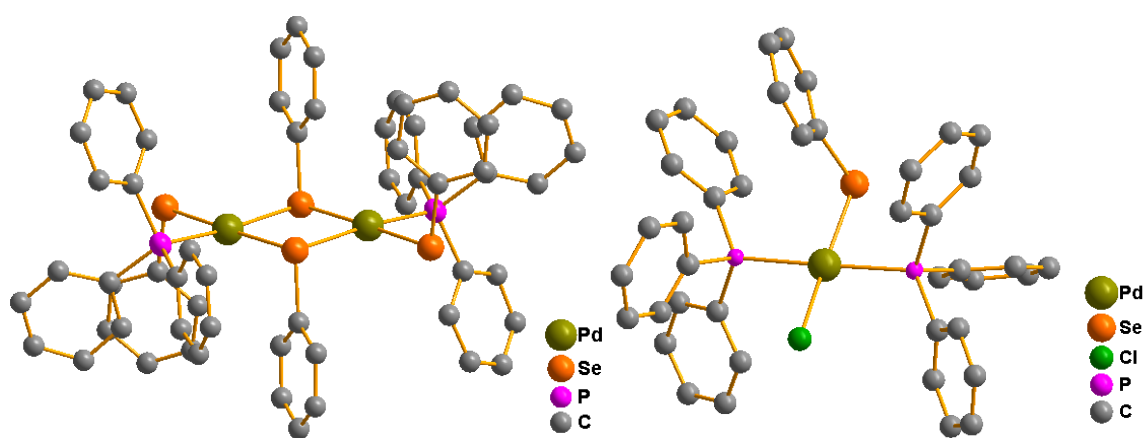
**Esquema 3.** Exemplos de pré-ligantes de selênio e telúrio utilizados como materiais de partida para a síntese de complexos de paládio.

No entanto, poucos trabalhos mencionam as distâncias de interações intra- e/ou intermoleculares Pd...Pd em compostos contendo calcogenetos e calcogenolatos mais pesados (Se, Te). Em um trabalho recente, realizado pela autora desta tese de doutorado e reportado na literatura,<sup>36</sup> foi efetuado um planejamento sistemático a fim de se obter interações metalofílicas nessa classe de compostos. Os resultados obtidos nesta publicação impulsionaram a continuidade deste trabalho de doutorado.

Os valores das distâncias de ligação para os exemplos citados na revisão bibliográfica e para os compostos **1** – **11** são reportados com o desvio padrão entre parênteses.

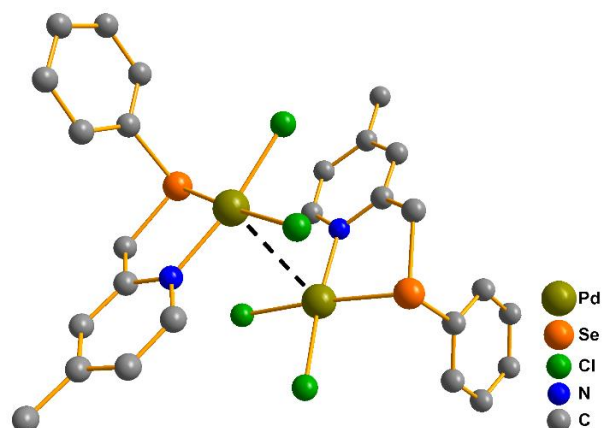
### 3.1. Compostos de paládio contendo ligantes derivados de selênio

A reação de inserção oxidativa de  $(\text{PhSe})_2$  à  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , descrita por Oilunkaniemi *et. al.*, em 2001,<sup>16</sup> levou a uma mistura de produtos: os complexos  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{PdCl}(\text{SePh})(\text{PPh}_3)_2]$  (Figura 1). O complexo  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$  possui o núcleo  $\text{Pd}_2\text{Se}_2$  planar, onde os átomos de paládio são conectados por pontes  $\mu\text{-(PhSe)}^-$  em posições *anti* e distâncias Pd–Se de 2,461(1) a 2,463(1) Å. Os autores não citam a distância intramolecular entre os átomos de paládio na estrutura. Já o complexo  $[\text{PdCl}(\text{SePh})(\text{PPh}_3)_2]$ , onde o ligante cloreto é proveniente do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  utilizado, possui distância Pd–Se de 2,4200(6) Å, mais curta devido ao ligante cloreto coordenado em posição *trans* ao selenolato (efeito da influência *trans*). Estes complexos não possuem interações Pd $\cdots$ Pd intermoleculares devido ao impedimento estérico causado pelos ligantes trifenilfosfano ( $\text{PPh}_3$ ), os quais são volumosos e impedem a aproximação de unidades moleculares independentes na rede cristalina.



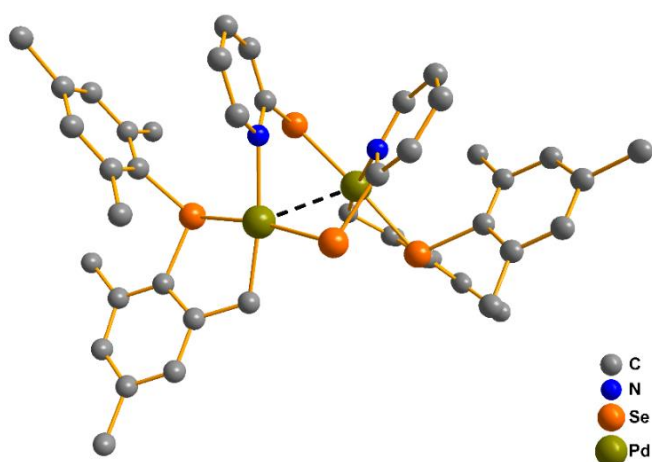
**Figura 1.** Estrutura molecular de  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_4(\text{PPh}_3)_2]$  (à esquerda) e  $[\text{PdCl}(\text{SePh})(\text{PPh}_3)_2]$  (à direita). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

O complexo  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  (Figura 2), onde  $\text{L} = 4\text{-Me-2-pyCH}_2\text{SePh}$ , foi sintetizado por Jones *et. al.*, em 2010<sup>24</sup>, por meio da reação de substituição de ligantes MeCN do complexo  $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$  pelo ligante L. As unidades moleculares de  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  apresentam interação intermolecular Pd $\cdots$ Pd de 3,3651(7) Å entre si aos pares na rede cristalina e estas foram determinadas pela difração de raios X em monocristal (DRX). As distâncias de ligação Pd–Se neste complexo mononuclear são de 2,3647(7) Å.



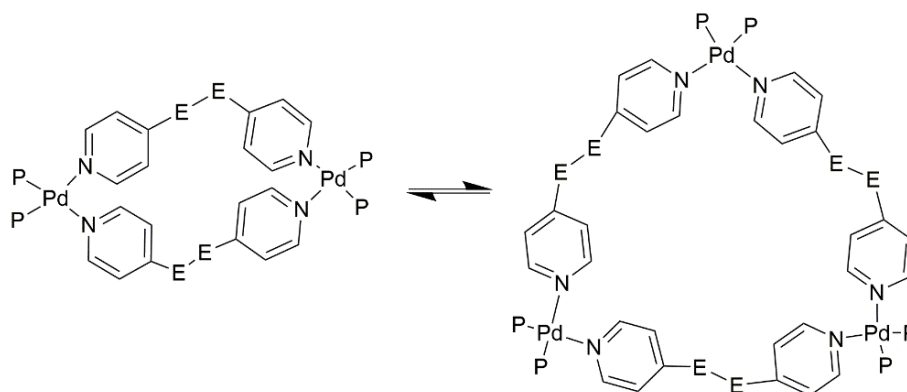
**Figura 2.** Estrutura molecular de  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ , onde as unidades moleculares independentes possuem interação intermolecular  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  aos pares na rede cristalina. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2013, Kolay *et. al.*<sup>23</sup> sintetizaram o composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Sepy})_2\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2]$  (Figura 3), por meio da reação de substituição de ligantes entre  $\text{Pb}(2\text{-PySe})_2$  e  $[\text{Pd}(\mu\text{-Cl})\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}]_2$ , onde os ligantes bidentados  $(2\text{-PySe})^-$  substituem os ligantes  $\mu\text{-Cl}^-$  em ponte. Dados de DRX constataam interações  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  intramoleculares de 3,1429(8) Å, acarretadas pelos ligantes em ponte  $\mu\text{-}(2\text{-PySe})^-$  que conectam os átomos de paládio. As distâncias de ligação  $\text{Pd}\text{-Se}$  são de 2,4156(8) e 2,4197(8) Å.



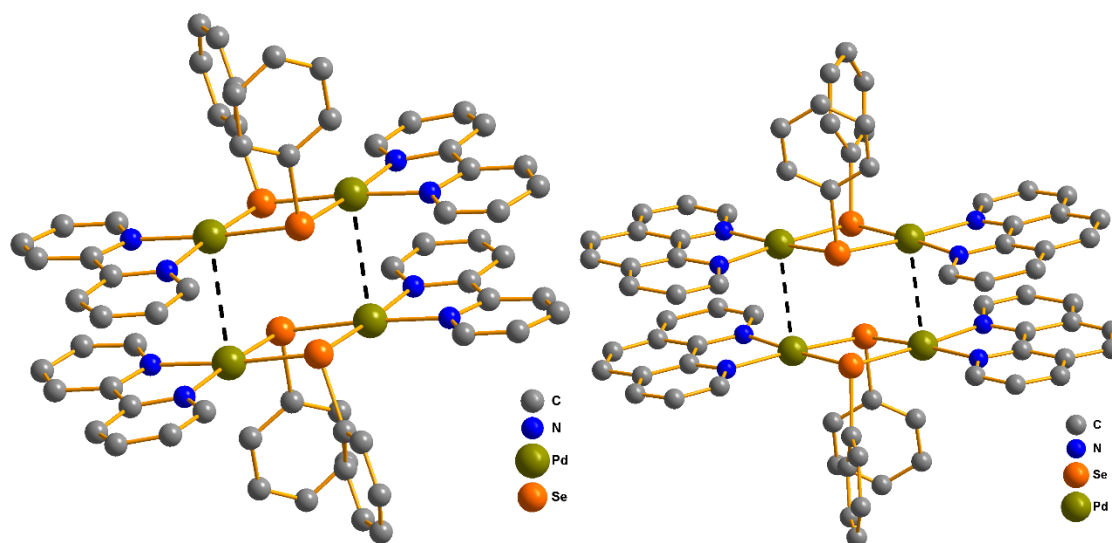
**Figura 3.** Estrutura molecular do complexo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-Sepy})_2\{\text{MesSeC}_6\text{H}_2(\text{Me}_2)\text{CH}_2\}_2]$  contendo interação intramolecular  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Em 2018, Dey *et. al.*<sup>37</sup> descreveram a síntese de complexos de paládio contendo 4,4'-Py<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, onde E = Se ou Te. A reação de substituição de ligantes entre Pd(dppe)(OTf)<sub>2</sub> e 4,4'-Py<sub>2</sub>E<sub>2</sub> levou à formação dos complexos [Pd(dppe)(μ<sub>2</sub>-4,4'-Py<sub>2</sub>E<sub>2</sub>)<sub>n</sub>](OTf)<sub>2n</sub>. Os autores caracterizaram os complexos obtidos por AE, espectrometria de massas de alta resolução (ESI-MS e MALDI-TOF-MS) e RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>77</sup>Se, <sup>125</sup>Te e <sup>31</sup>P e os dados revelam o equilíbrio entre duas espécies (dímero e trímero) tanto em solução quanto na fase gás. Dados de RMN de <sup>77</sup>Se e <sup>125</sup>Te revelam dois sinais referentes à mistura de [Pd(dppe)(μ<sub>2</sub>-4,4'-Py<sub>2</sub>E<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](OTf)<sub>4</sub> e [Pd(dppe)(μ<sub>2</sub>-4,4'-Py<sub>2</sub>E<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](OTf)<sub>6</sub>. Os picos referentes aos fragmentos dos dímeros e trímeros são encontrados nos espectros de massas tanto para os complexos de selênio quanto para os de telúrio. A Figura 4 demonstra o equilíbrio gerado, porém não há estrutura cristalina reportada para estes compostos.



**Figura 4.** Equilíbrio gerado em solução e na fase gás para [Pd(dppe)(μ<sub>2</sub>-4,4'-Py<sub>2</sub>E<sub>2</sub>)<sub>n</sub>](OTf)<sub>2n</sub>, onde n = 2, 3. Os grupamentos orgânicos dos fosfanos e os contra-íons foram omitidos para maior clareza.

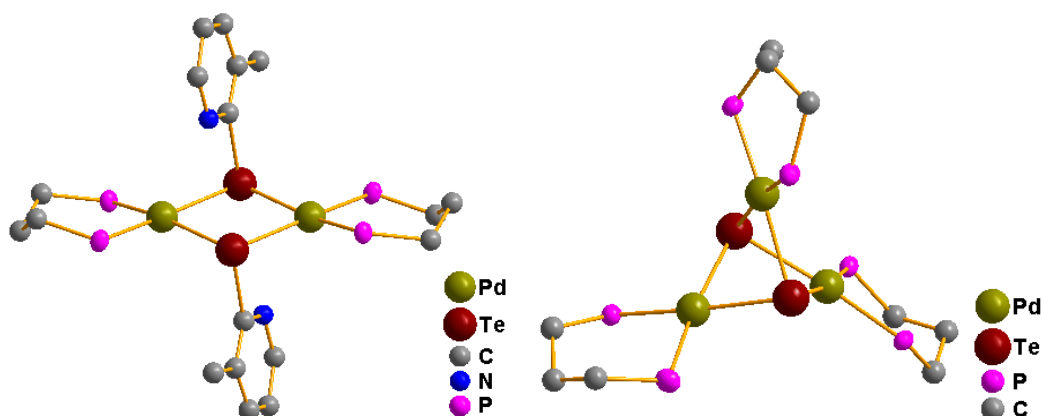
Recentemente, Cechin *et. al.*<sup>36</sup> descreveram a síntese de calcogenolatos de paládio, [Pd<sub>2</sub>(μ-EAr)<sub>2</sub>(L)]<sup>2+</sup>, com o intuito de gerar interações metalofílicas intermoleculares. Os complexos [Pd<sub>2</sub>(μ-SePh)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>](HgX<sub>4</sub>) foram obtidos por reações de substituição de ligantes entre Hg(SePh)<sub>2</sub>, PdX<sub>2</sub> (X = Br e I) e L = bipy ou phen. Os ligantes em ponte μ-(PhSe)<sup>-</sup>, em configuração *syn*, associados à utilização de ligantes planares (bipy e phen) possibilitam aproximações intermoleculares Pd...Pd de 3,5306(1) Å (Figura 5, à esquerda) e 3,4571(1) Å (Figura 5, à direita) das moléculas aos pares na rede cristalina, as quais foram determinadas por DRX e avaliadas por cálculos teóricos. As distâncias Pd–Se para os complexos são em torno de 2,41 Å (Figura 5, à esquerda) e 2,40 Å (Figura 5, à direita).



**Figura 5.** Interações intermoleculares Pd...Pd entre as unidades catiônicas dos complexos  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{HgBr}_4)$ , à esquerda, e  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{phen})_2](\text{Hgl}_4)$ , à direita. Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza.

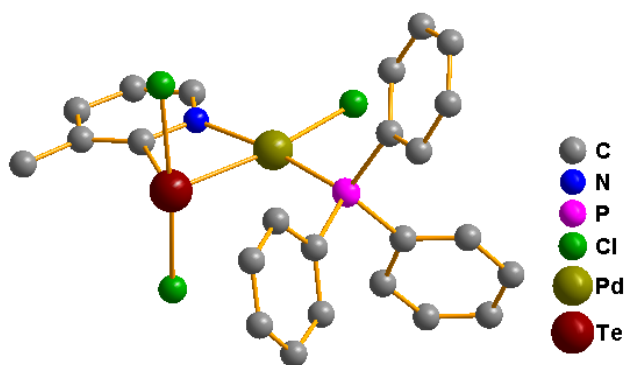
### 3.2. Compostos de paládio contendo ligantes derivados de telúrio

Chauhan *et. al.*, em 2013,<sup>19</sup> descreveram a obtenção de uma série de compostos pela reação entre  $\text{Pb}\{\text{EC}_5\text{H}_3(3\text{-R})\text{-N}\}_2$  ou  $\{\text{EC}_5\text{H}_3(3\text{-R})\text{-N}\}_2$ , onde E = Se ou Te e R = H ou Me, com complexos de paládio coordenados a diferentes ligantes triorganilfosfanos ( $\text{PR}_3$ ). A reação de substituição de ligantes entre  $\text{Pb}\{\text{TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{-N}\}_2$  e  $\text{PdCl}_2(\text{dppp})$  levou à geração de uma mistura de produtos: o complexo dinuclear  $[\text{Pd}_2\{\mu\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2(\text{dppp})_2]\text{Cl}_2$  e o complexo trinuclear  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-Te})_2(\text{dppp})_3]\text{Cl}_2$ , onde houve a quebra da ligação Te–C sem utilização de condições de aquecimento na reação. As distâncias de ligação Pd–Te são de 2,6299(15) e 2,6391(17) Å para o complexo dinuclear e 2,6020(10) a 2,6052(9) Å para o complexo trinuclear. Os autores não mencionam as distâncias intramoleculares Pd...Pd existentes nestes complexos. A Figura 6 apresenta as estruturas moleculares destes complexos, os quais foram determinados por DRX.



**Figura 6.** Estrutura molecular dos complexos dinuclear (à esquerda) e trinuclear (à direita). Os átomos de hidrogênio, as fenilas pertencentes aos fosfanos e os contra-íons foram omitidos para maior clareza.

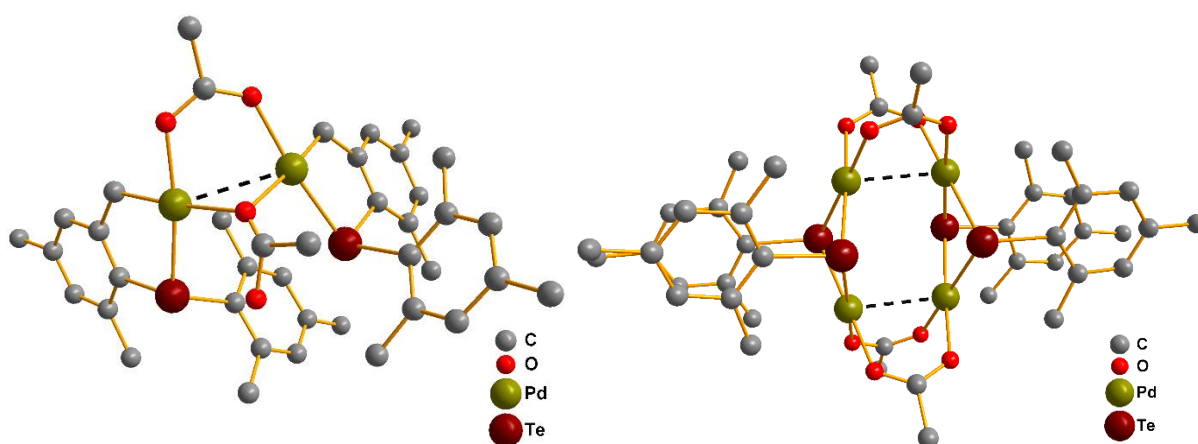
Nesta mesma publicação, os autores descrevem a síntese do complexo mononuclear  $[\text{Pd}\{2\text{-TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$  por meio da reação de inserção oxidativa de  $\{\text{TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2$  à  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . Este complexo, quando solubilizado em  $\text{CDCl}_3$  após algumas horas, geram cristais de  $[\text{PdCl}\{2\text{-Te}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}(\text{PPh}_3)]$ , levando à oxidação do telúrio e coordenação de ligantes cloreto provenientes do solvente  $\text{CDCl}_3$ . O  $\{\text{TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}_2$  ( $\text{Te}^{1+}$ ) foi primeiramente reduzido à telurolato ( $\text{TeC}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}^-$  ( $\text{Te}^0$ ), que se coordena ao paládio somente pelo átomo de telúrio e posteriormente é oxidado à  $\text{Te}^{\text{II}}$ , onde o ligante atua de modo bidentado. A Figura 7 demonstra a estrutura molecular deste composto determinado por DRX.



**Figura 7.** Estrutura molecular de  $[\text{PdCl}\{2\text{-Te}(\text{Cl})_2\text{C}_5\text{H}_3(3\text{-Me})\text{N}\}(\text{PPh}_3)]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Jolay *et. al.*, em 2014,<sup>2</sup> por meio da reação entre  $\text{Mes}_2\text{Te}$  e  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , obtiveram uma mistura de compostos:  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OAc})_2\{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Me}_2)\text{TeMes}\}_2]$ , dinuclear, gerado pela ciclopaladação destes reagentes, e  $[\text{Pd}_4(\mu\text{-OAc})_4(\mu\text{-TeMes})_4]$ ,

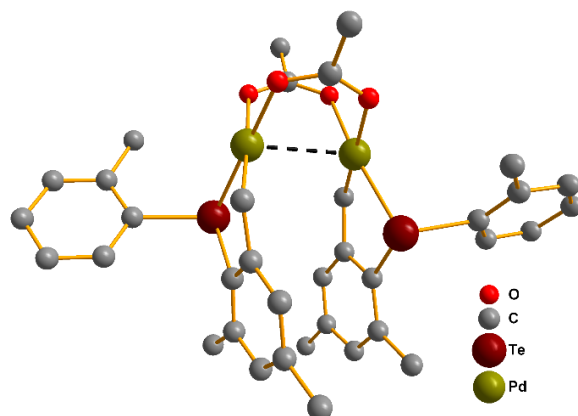
tetranuclear, ocorrendo clivagem Te–C e geração de (MesTe)<sup>-</sup> (Figura 8). A estrutura do complexo dinuclear possui átomos de paládio conectados por pontes acetato mono- e bidentadas; o tetranuclear possui quatro unidades acetato bidentadas conectando as unidades [Pd<sub>2</sub>(TeMes)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Dados cristalográficos demonstram a existência de interações intramoleculares Pd···Pd de 3,0831(10) Å (dinuclear) e 2,9474(7) Å (tetranuclear) acarretadas pelas pontes μ-(OAc)<sup>-</sup> mono- e bidentadas. As distâncias de ligação Pd–Te são de 2,4706(10) e 2,4845(9) Å (dinuclear) e 2,5299(6) a 2,5448(6) Å (tetranuclear).



**Figura 8.** Estrutura molecular do composto [Pd<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>{CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(4,6-Me<sub>2</sub>)TeMes}<sub>2</sub>] (à esquerda) e [Pd(μ-OAc)(μ-TeMes)]<sub>4</sub> (à direita) contendo interações intramoleculares Pd···Pd. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

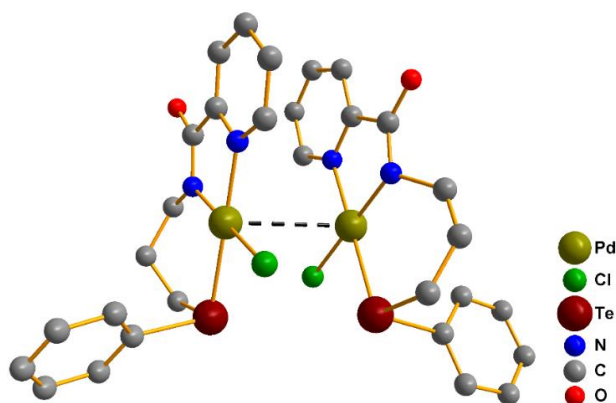
Nesta mesma publicação, os autores descrevem a obtenção do composto [Pd<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>2</sub>{CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(4,6-Me<sub>2</sub>)TeTol-o}<sub>2</sub>] por meio da reação entre MesTePh e Pd(OAc)<sub>2</sub>, no qual também foi observada, por dados cristalográficos, interação intramolecular Pd···Pd (Figura 9) de 2,8677(14) Å. Os comprimentos de ligação Pd–Te para o composto dinuclear são em torno de 2,50 Å.





**Figura 9.** Estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OAc})_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_2(4,6\text{-Me}_2)\text{TeTol-o})_2]$  contendo interação intramolecular Pd...Pd. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

Kirsten *et. al.*, em 2015,<sup>38</sup> sintetizaram o composto  $[\text{PdCl}(\text{HL})]$ , onde HL = N-(3-(fenilteluroolato)propil)picolinamida, pela reação de substituição de ligantes entre  $\text{PdCl}_2$  e HL. De acordo com os dados cristalográficos obtidos, observou-se interações Pd...Pd intermoleculares de 3,323(1) Å entre moléculas aos pares na rede cristalina (Figura 10). As distâncias de ligação Pd–Te deste composto mononuclear são de 2,519(1) a 2,532(1) Å.



**Figura 10.** Projeção de duas unidades independentes do composto  $[\text{PdCl}(\text{HL})]$ , no estado sólido, conectadas por interação intermolecular Pd...Pd. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza.

De acordo com a consulta realizada no banco de dados cristalográficos de Cambridge (*Cambridge Structural Database*), são reportadas até então 130 estruturas de paládio(II) coordenadas a arilselenolatos e 71 estruturas de paládio(II) coordenadas à ariltelurolatos. Destas estruturas, a maioria contém fosfanos, que são ligantes volumosos onde os efeitos estéricos impedem a geração de interações

intermoleculares Pd...Pd, ou ligantes polidentados derivados de bases de Schiff e de aminas, completando a esfera de coordenação dos átomos de paládio. Além do mais, para esta classe de estruturas, a literatura carece de um estudo sistemático e planejado para obter interações metalofílicas intra- e intermoleculares através do ajuste estérico e/ou eletrônico dos ligantes coordenados ao paládio.

A ausência deste tipo de estudo na literatura foi a principal motivação que guiou o trabalho a planejar a síntese de uma série de compostos de paládio(II) derivados de (ArE)<sub>2</sub>, onde E = Se, Te, com o intuito de desenvolver sistemas planares, utilizando bipy, para promover interações intermoleculares Pd...Pd. Além disso, para a síntese desta classe de compostos, foram empregados (ArE)<sub>2</sub> contendo EDG e EWG de modo a desenvolver também novos sistemas com diferentes nuclearidades, conformações, modos e ambientes de coordenação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

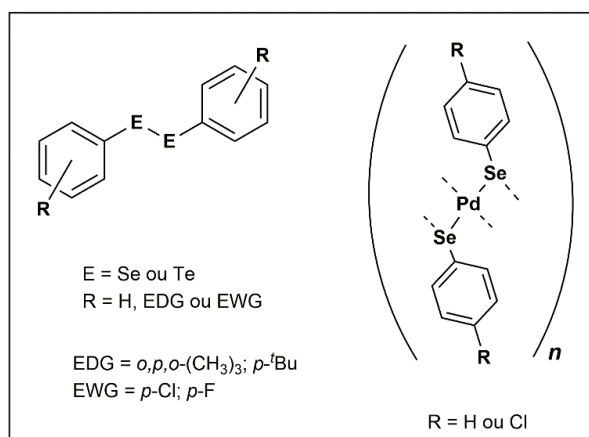
### 4.1. Metodologia

A partir da reação de pré-ligantes  $(ArE)_2$  ou  $\{Pd(SeAr)_2\}_n$ , contendo grupos EDG ou EWG, (Esquema 4) com  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$ , previamente sintetizados, os compostos **1** – **10** foram obtidos (Esquemas 6 e 7). De modo geral, as metodologias empregadas para obtenção dos produtos **1** – **10** foram: adição oxidativa de  $Pd^{II}$  à ligação E–E de  $(ArE)_2$  seguida de eliminação redutiva, levando à formação dos compostos **1**, **5**, **7**, **8**, **9** e **10**; e reações de substituição de ligantes, que levam à formação dos compostos **2**, **3**, **4** e **6** (Esquemas 6 e 7).

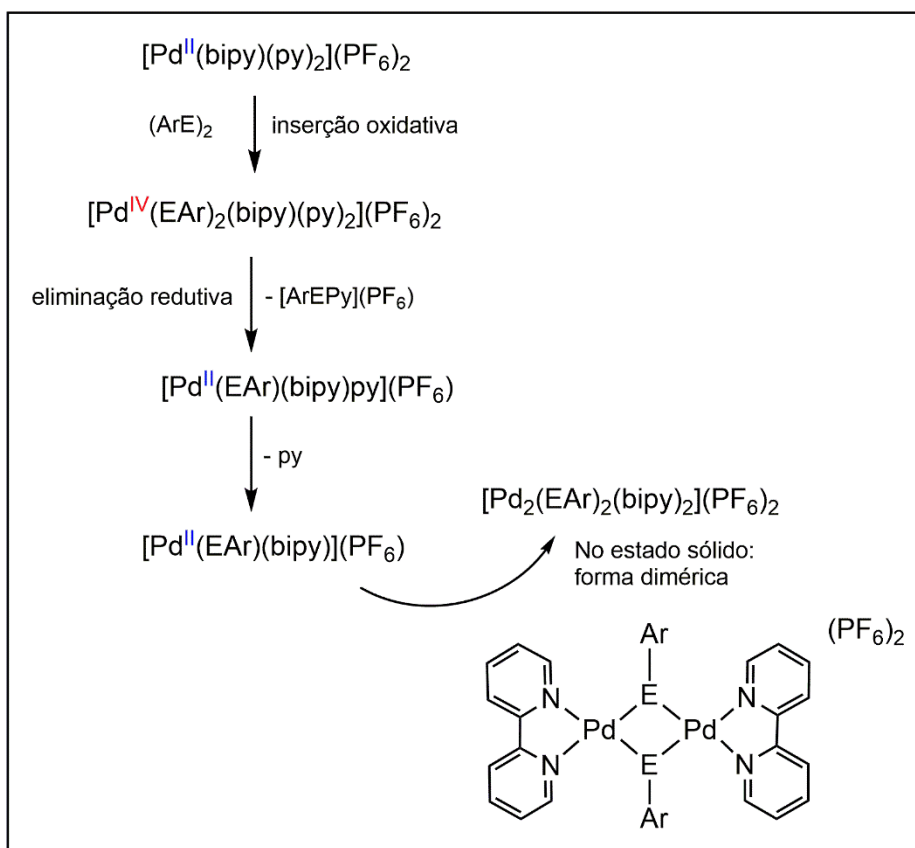
Nas reações de adição oxidativa de  $Pd^{II}$  à ligação E–E de  $(ArE)_2$ , sugere-se a formação de espécies de  $Pd^{IV}$  (intermediários não isolados nas reações), as quais sofrem posterior eliminação redutiva, gerando produtos isolados de  $Pd^{II}$ , conforme a proposta ilustrada no Esquema 5.

Já nas reações de substituição de ligantes, primeiramente, arilcalcogenolatos são gerados *in situ* pela redução de pré-ligantes  $(ArE)_2$  utilizando  $LiBH_4$  ou  $PPh_3$  como agentes redutores. Ou, então, são utilizados arilcalcogenolatos de paládio(II) como materiais de partida, os quais já estão na forma reduzida  $(ArE)^-$  para posterior coordenação ao  $Pd^{II}$ , conforme Esquema 6.

Especificamente para o composto **11**, a metodologia utilizada foi a oxidação de paládio elementar por um aduto diiodado derivado de  $(o-PyTe)_2$  gerado *in situ* na reação, conforme Esquema 7.

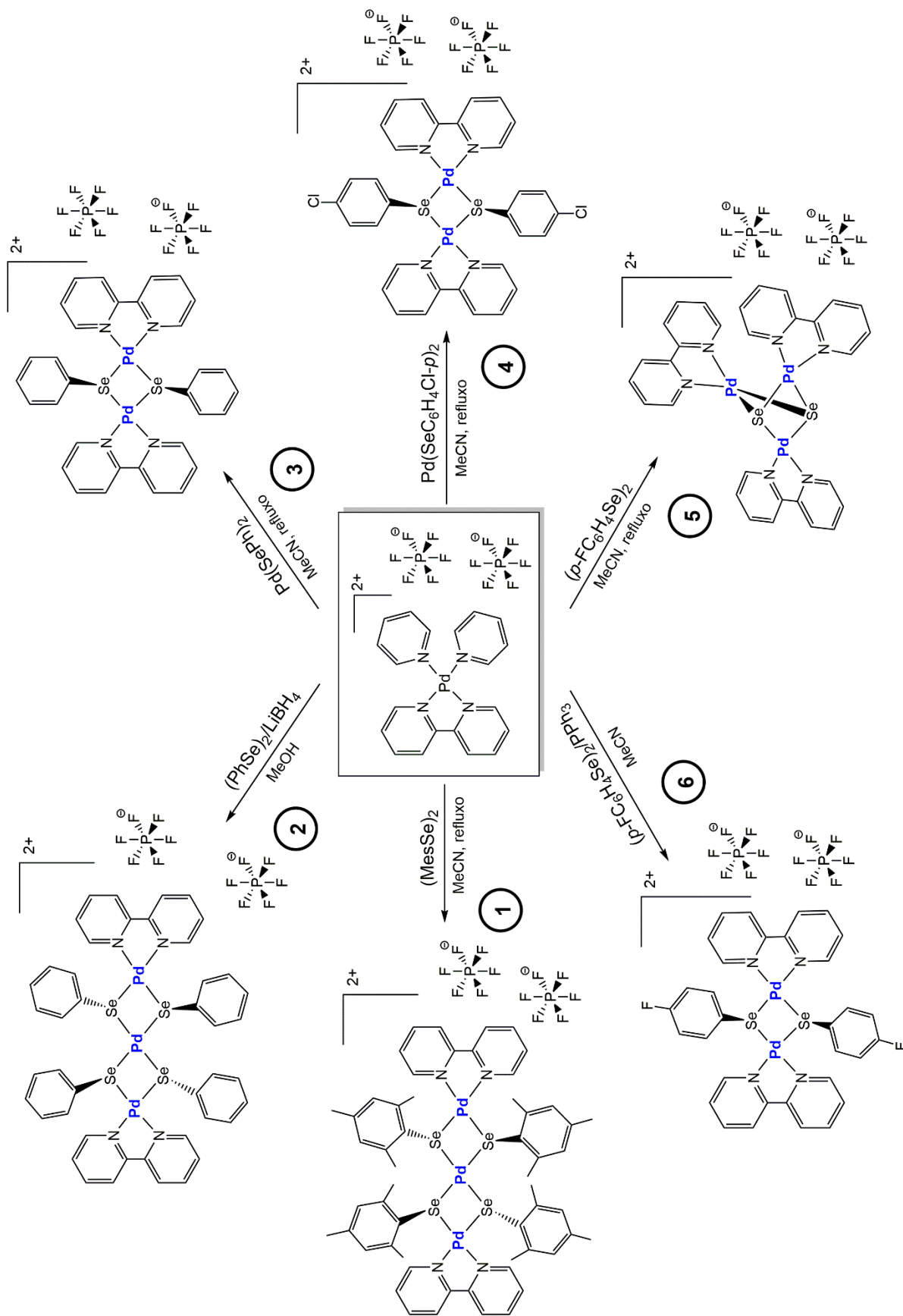


**Esquema 4.** Pré-ligantes  $(ArE)_2$  ou  $\{Pd(SeAr)_2\}_n$ , contendo grupos EDG ou EWG, utilizados na preparação dos compostos **1** – **10**.

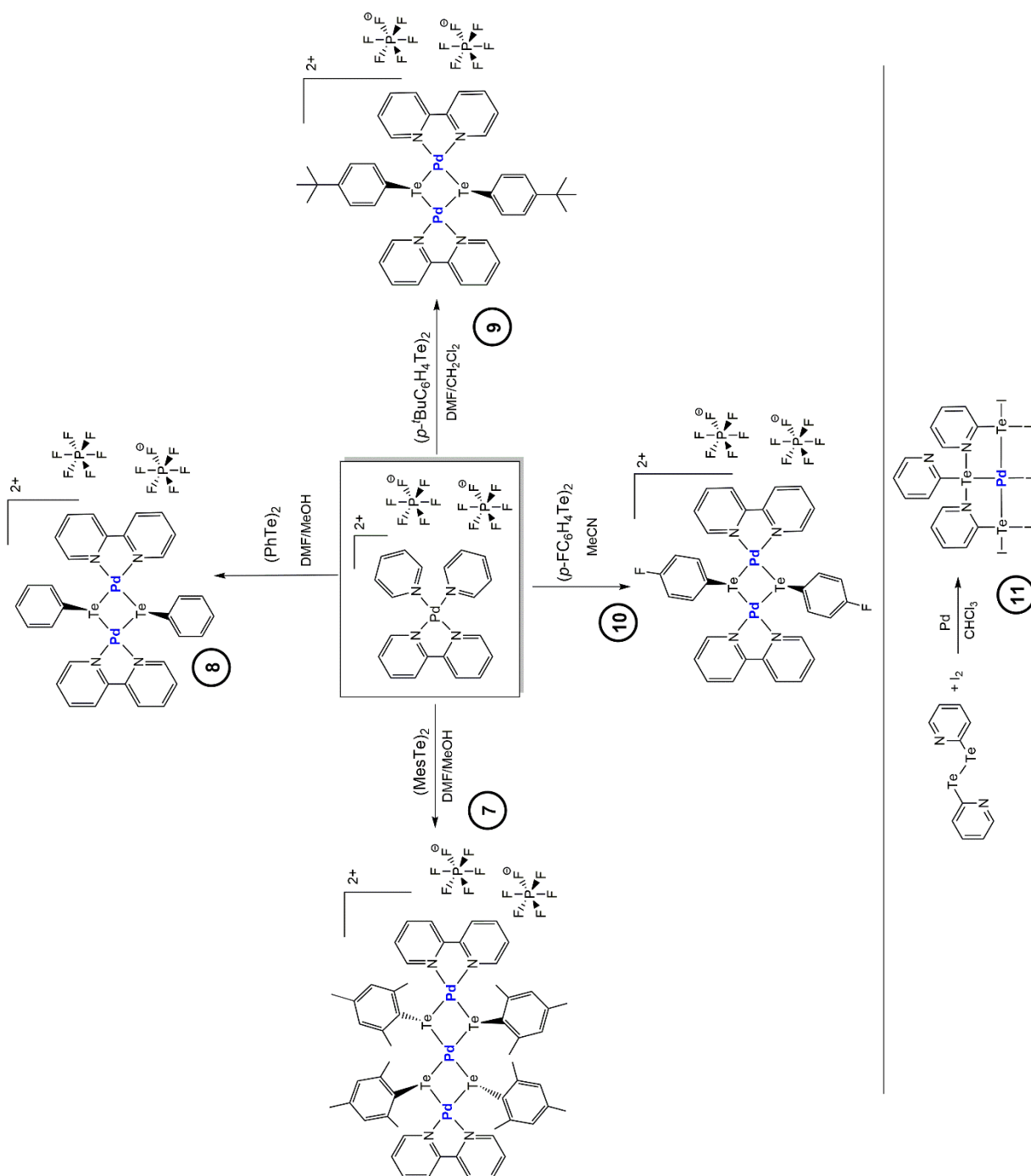


**Esquema 5.** Proposta de reação de inserção oxidativa de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  à ligação E–E de  $(\text{ArE})_2$ .

A discussão dos compostos **1** – **11** foi dividida em duas seções: compostos de paládio contendo selênio e compostos de paládio contendo telúrio. Embora estes elementos estejam situados no mesmo grupo da tabela periódica e alguns dos compostos obtidos possuam similaridades, disselenetos e diteluretos de diarila também possuem reatividades diferenciadas devido às diferentes propriedades destes calcogênios. O átomo de telúrio possui maior nucleofilicidade, baixa eletronegatividade, orbitais difusos, aumento do caráter metálico e maior tamanho quando comparado ao átomo de selênio. Essas características refletem na reatividade dos pré-ligantes  $(\text{ArSe})_2$  e  $(\text{ArTe})_2$ , ou seja, na necessidade de condições de refluxo para que os derivados de selênio reajam, o que não ocorre para os derivados de telúrio. A consequente diferença nas reatividades podem ser visualizadas pelas energias de ligação ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) calcogênio-calcogênio (E–E) e calcogênio-carbono (E–C): Se–Se = 202,0; Te–Te = 149,8; Se–C = 246,9 e Te–C = 213,4.<sup>39,40</sup>



Esquema 6. Reações de obtenção dos compostos 1 a 6.



**Esquema 7.** Reações de obtenção dos compostos **7** a **11**.

#### 4.2. Análise estrutural dos compostos de paládio derivados de $(\text{ArSe})_2$

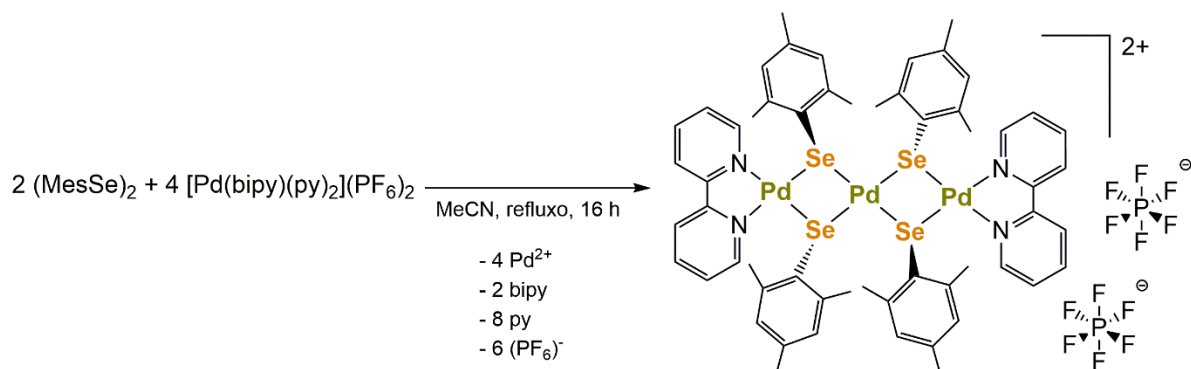
Os compostos **1** e **5** foram obtidos através da adição oxidativa de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  à ligação  $\text{Se-Se}$  de  $(\text{ArSe})_2$ , seguida de eliminação redutiva. Reações de substituição de ligantes são utilizadas para a síntese dos compostos **2** – **4** pelo do uso de selenolatos

já reduzidos,  $\text{Li}(\text{SeAr})$  para **2** e  $\{\text{Pd}(\text{SeAr})_2\}_n$  para **3** e **4**, os quais substituem os ligantes piridina (py) da fonte de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ , utilizada como material de partida. O composto **6** foi obtido por uma reação de oxirredução entre  $(\text{SeAr})_2$  e  $\text{PPh}_3$ , a qual gera espécies reduzidas de  $(\text{ArSe})^-$  e oxidada de  $\text{OPPh}_3$ , para posterior reação de substituição de ligantes entre  $(\text{ArSe})^-$ , gerado *in situ*, e os ligantes py coordenados à fonte de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .

Com exceção dos compostos **2** e **6**, que utilizam agentes redutores para produção prévia dos selenolatos *in situ* ( $\text{LiBH}_4$  para **2** e  $\text{PPh}_3$  para **6**), a reação de obtenção dos outros compostos (**1**, **3**, **4** e **5**) necessita de condições de refluxo para que os pré-ligantes  $(\text{ArSe})_2$  e  $\{\text{Pd}(\text{SeAr})_2\}_n$  reajam. Desta forma, as reações são acompanhadas por cromatografia em camada delgada (TLC). O polímero  $\{\text{Pd}(\text{SeAr})_2\}_n$  é insolúvel em solventes orgânicos e, sob condições de refluxo, é consumido lentamente da suspensão à solução.

#### 4.2.1. Composto $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ (**1**)

A reação de obtenção do composto **1**, descrita na seção 5.3.1, envolve a adição oxidativa de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  à ligação Se–Se, onde ocorre a ruptura desta ligação, formação de selenolatos *in situ*,  $(\text{ArSe})^-$ , sugerindo a formação de um intermediário instável de  $\text{Pd}^{\text{IV}}$  que sofre eliminação redutiva para  $\text{Pd}^{\text{II}}$  novamente (composto **1**). A reação, acompanhada por TLC, gera o composto trinuclear **1**, onde os materiais de partida só reagem sob condições de refluxo. O Esquema 8 representa a reação de formação do composto **1**, onde a estequiometria utilizada na reação foi de 1:2 para  $(\text{MesSe})_2$  e  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.1.



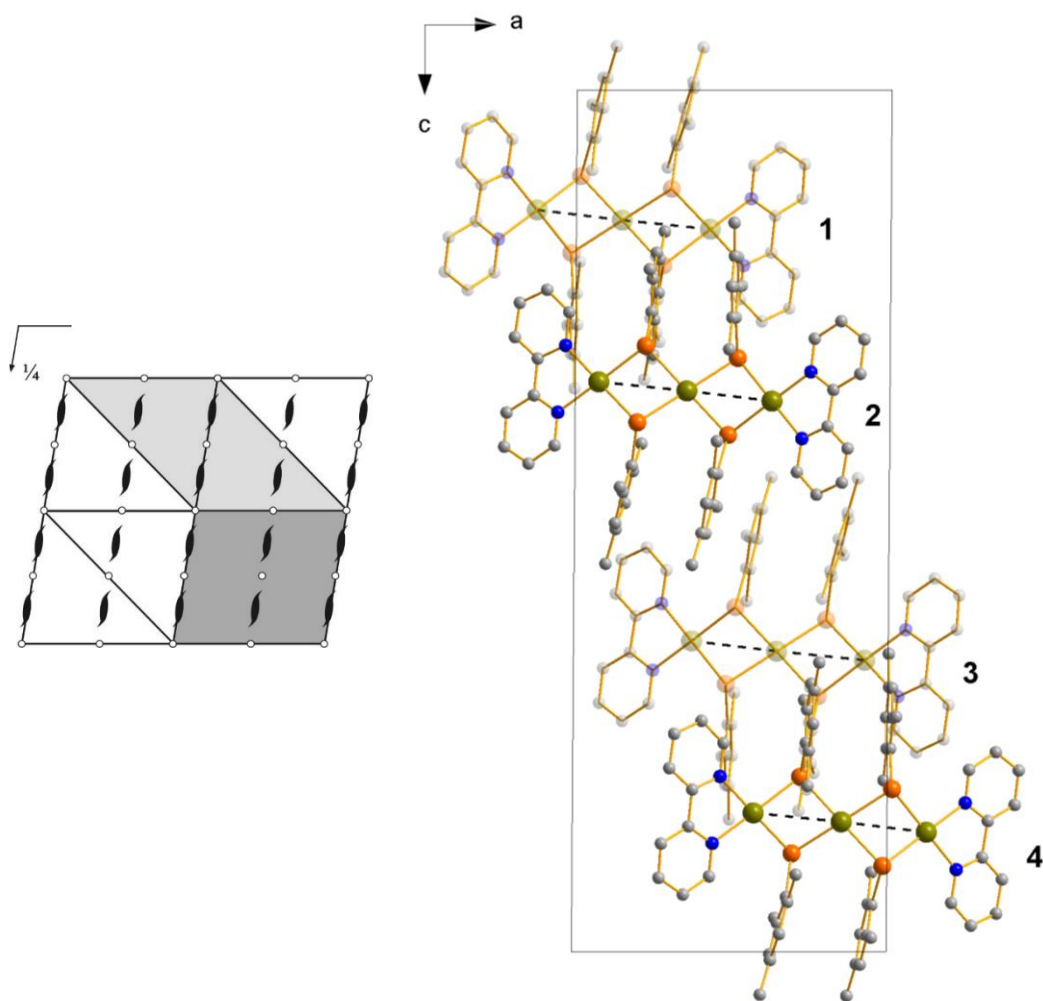
**Esquema 8.** Reação de obtenção do composto **1**.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **1** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $P2_1/n$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/n$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

Na Figura 11 à esquerda, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/n$ : centros de inversão, eixos de rotação-translação  $2_1$  (com rotação de  $180^\circ$  no plano  $ac$  e translação de  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ ), plano de espelhamento-deslizamento contendo o plano  $ac$  situado a  $\frac{1}{4}$  de  $b$  com deslizamento em  $c$  e plano espelhamento-deslizamento em  $n$  (onde  $n$  é a diagonal formada pelo plano  $ac$ ). À direita na mesma figura, está representada a projeção da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica  $[010]$ .

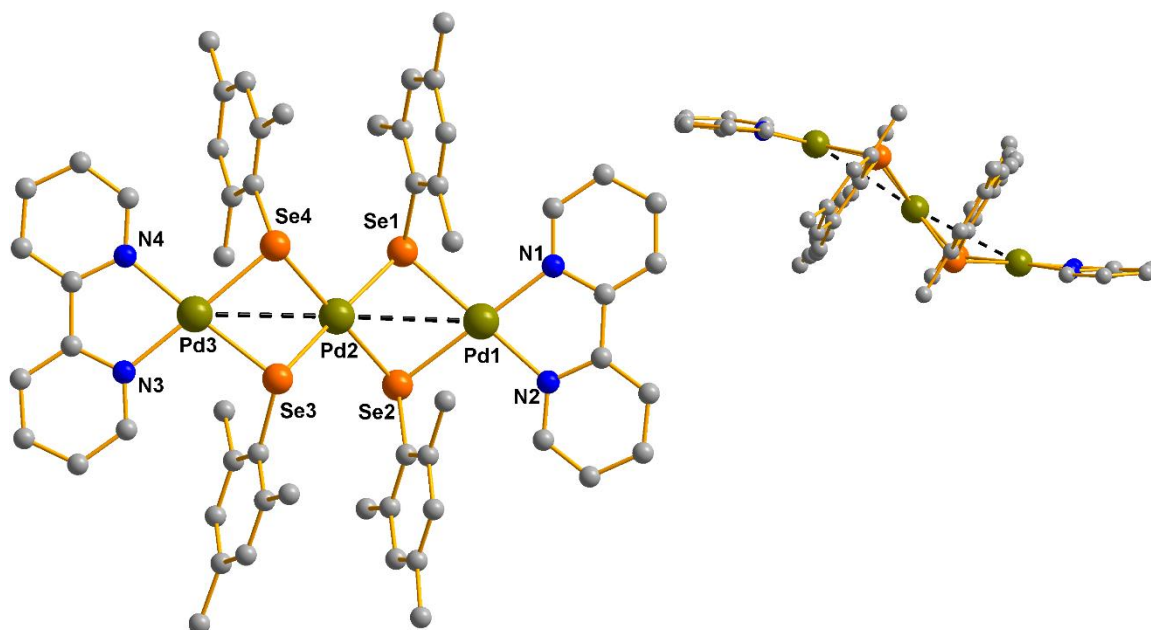
Pode-se observar o centro de inversão no centro da cela unitária, o qual relaciona a molécula 2 em tons escuros com a molécula 3 em tons claros. Da mesma forma as moléculas 1 e 4 estão relacionadas. O eixo de rotação-translação  $2_1$  relaciona a molécula 1, em tons claros, com a molécula 2, em tons escuros. Isto significa que a molécula 1, a  $\frac{3}{4}$  abaixo do plano  $ac$ , é operada por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção  $[010]$  originando a molécula 2, a qual está a  $\frac{1}{4}$  abaixo do plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 3 e 4 estão relacionadas entre si. Ainda, as moléculas 2 e 4 estão relacionadas entre si através de um plano espelhamento-deslizamento em  $n$ . O plano de espelhamento, à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ , está situado exatamente na metade da molécula 2 e esta é operada pelo plano de espelhamento, gerando sua outra metade, seguida de um deslizamento  $n$ , gerando a molécula 4, a qual também encontra-se exatamente no plano de espelhamento à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 1 e 3 estão relacionadas.





**Figura 11.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/n$  (cinza claro) extraído da *International Tables for Crystallography*. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **1** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, os contra-íons e os solvatos.

Na Tabela 1E (Anexo E), encontram-se as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **1**. Pode-se inferir que este é um composto molecular de fórmula  $[Pd_3(\mu\text{-SeMes})_4(\text{bipy})_2](PF_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$ , como mostra a Figura 12.



**Figura 12.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-MesSe})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$  (**1**). Os átomos de hidrogênio, os solvatos e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação em “escada” do composto.

O composto trinuclear **1** possui átomos de paládio(II) conectados por pontes  $\mu\text{-}(\text{MesSe})^-$  em configuração *syn* e *anti*. Os átomos de paládio terminais estão coordenados a uma bipy e dois selenolatos. Já o paládio central está coordenado a quatro selenolatos. Os ângulos de ligação internos (N–Pd–N, N–Pd–Se, Se–Pd–Se) e diagonais (N–Pd–Se) são característicos de uma geometria quadrática distorcida para os átomos de paládio. Já os átomos de selênio possuem geometria pirâmide trigonal, confirmada pelos ângulos Pd–Se–Pd e Pd–Se–C, que podem ser visualizados na Tabela 1.

Verificou-se que a utilização de substituinte EDG, metilas nas posições *orto* e *para* do ligante  $(\text{MesSe})^-$ , levou à formação do composto trinuclear em conformação zig-zag, permitindo que a estrutura possua aproximações intramoleculares Pd1...Pd2 de 3,4494(2) e Pd2...Pd3 de 3,5133(2) Å, além de Se1...Se2 de 3,0718(2) e Se3...Se4 de 3,0650(2) ( $\sum_{\text{rc}} \text{Pd/Pd} = 2,78$  Å;  $\sum_{\text{rdw}} \text{Pd/Pd} = 4,1$  Å;  $\sum_{\text{rc}} \text{Se/Se} = 2,4$  Å;  $\sum_{\text{rdw}} \text{Se/Se} = 3,8$  Å).<sup>44,45</sup> As distâncias de ligação Pd–Se variam de 2,4157(1) a 2,4393(1) Å, onde as distâncias Se–Pd central são levemente mais alongadas quando comparadas com as distâncias Se–Pd terminais.

As projeções das estruturas moleculares dos compostos **1** – **11** no modo elipsoide, geradas pelo programa Diamond, podem ser observadas nas Figuras A.1 – A.11 do Anexo A.

**Tabela 1.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para o composto **1**.

$[\text{Pd}_3(\mu\text{-SeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$	
<b>(1)</b>	
Se–Pd <sub>(central)</sub>	2,4222(7) – 2,4394(7)
Se–Pd <sub>(terminal)</sub>	2,4157(7) – 2,4294(7)
Pd–N	2,081(5) – 2,102(5)
N–Pd–N	79,46(18) – 79,32(19)
N–Pd–Se <sub>(diagonal)</sub>	176,57(13) – 178,97(14)
N–Pd–Se <sub>(interno)</sub>	99,67(13) – 102,53(13)
Pd–Se–Pd	90,27(2) – 93,10(3)
Se–Pd–Se <sub>(diagonal)</sub>	174,01(3) – 178,88(3)
Se–Pd–Se <sub>(interno)</sub>	78,14(2) – 102,68(3)
Pd–Se–C	107,88(16) – 115,75(18)
Pd⋯Pd <sub>(intramolecular)</sub>	3,4494(2) – 3,5133(2)
Se⋯Se <sub>(intramolecular)</sub>	3,0650(2) – 3,0718(2)

Os dados de espectroscopia no infravermelho revelam bandas de absorção (estiramentos e deformações) referentes aos ligantes selenolato ( $\nu_{\text{Carom-H}}$ ,  $\nu_{\text{Calif-H}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\delta_{\rho\text{C=C-H}}$ ,  $\delta_{f\rho\text{C=C-H}}$ ) e bipy ( $\nu_{\text{C=C/C=N}}$ ,  $\delta_{\rho\text{C=C-H}}$ ,  $\delta_{f\rho\text{C=C-H}}$ ), as quais podem ser verificadas na seção 5.3.1 e Anexo B, Figura B1.

No estado sólido, a reação descrita na seção 5.3.1 gera cristais do composto **1**, o qual é trinuclear e sua pureza foi confirmada pela análise elementar. Porém, na fase gás, a espectrometria de massas revela uma mistura de fragmentos referentes ao composto trinuclear **1**, seu análogo dinuclear e seu análogo tetranuclear. Essa

mistura de fragmentos contendo os equivalentes polinucleares na fase gás é resultado da aglomeração de fragmentos menores gerados no momento da ionização da amostra.<sup>37</sup>

O fragmento  $[M - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  refere-se ao composto trinuclear **1**, o fragmento da espécie dinuclear  $[M - 2(\text{PF}_6) - \text{Pd} - 2(\text{SeMes})]^{2+}$  foi detectada como o pico base e o fragmento  $[M - 2(\text{PF}_6) + \text{Pd} + 2(\text{SeMes})]^{2+}$  refere-se ao análogo tetranuclear. Além disso, pode ser verificado o fragmento  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$  com intensidade quase equivalente à do pico base. Os dados do espectro de massas gerado para o composto **1** podem ser vistos na seção 5.3.1 e Anexo C, Figuras C1a e C1b.

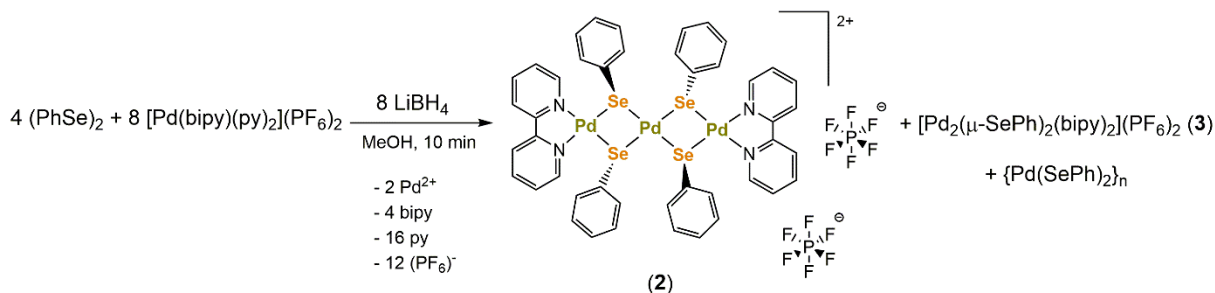
O espectro de RMN de  $^{77}\text{Se}$  para o composto **1** revela um sinal com deslocamento químico blindado (38,06 ppm) quando comparado ao deslocamento químico do  $(\text{MesSe})_2$  (369,33 ppm).<sup>46</sup> As informações referentes ao espectro de RMN do composto **1** e  $(\text{MesSe})_2$  podem ser encontradas no Anexo D – Figura D1 e Anexo F – Figura F3, respectivamente.

#### 4.2.2. Composto $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{bipy}$ (**2**)

O composto **2** foi obtido através da redução prévia de  $(\text{PhSe})_2$  utilizando  $\text{LiBH}_4$ . Quantidades de  $\text{Li}(\text{SePh})$ , gerados *in situ*, substituem as piridinas e uma bipy coordenadas ao  $\text{Pd}^{\text{II}}$  de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ .

A geração de polímeros <sup>47</sup> tais como  $\{\text{Pd}(\text{SeAr})_2\}_n$  como produtos majoritários pode ocorrer na química de paládio coordenado a ligantes contendo calcogênios.<sup>48,49</sup> Observou-se experimentalmente a formação de polímeros quando os pré-ligantes  $(\text{ArE})_2$  foram submetidos à redução com  $\text{LiBH}_4$ . Na reação de obtenção de **2**, observa-se a formação do polímero  $\{\text{Pd}(\text{SePh})_2\}_n$  como produto majoritário (73% de rendimento). Além disso, a utilização do pré-ligante  $(\text{PhSe})_2$ , sem EDG ou EWG, levou a uma mistura de produtos: o composto trinuclear **2**, o dinuclear **3** além de  $\{\text{Pd}(\text{SePh})_2\}_n$ .

O Esquema 9 ilustra a reação de obtenção da mistura de produtos: composto **2** + composto **3** +  $\{\text{Pd}(\text{SePh})_2\}_n$ , onde a estequiometria utilizada na reação foi de 1:2:2 para  $(\text{PhSe})_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  e  $\text{LiBH}_4$ , respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.2.



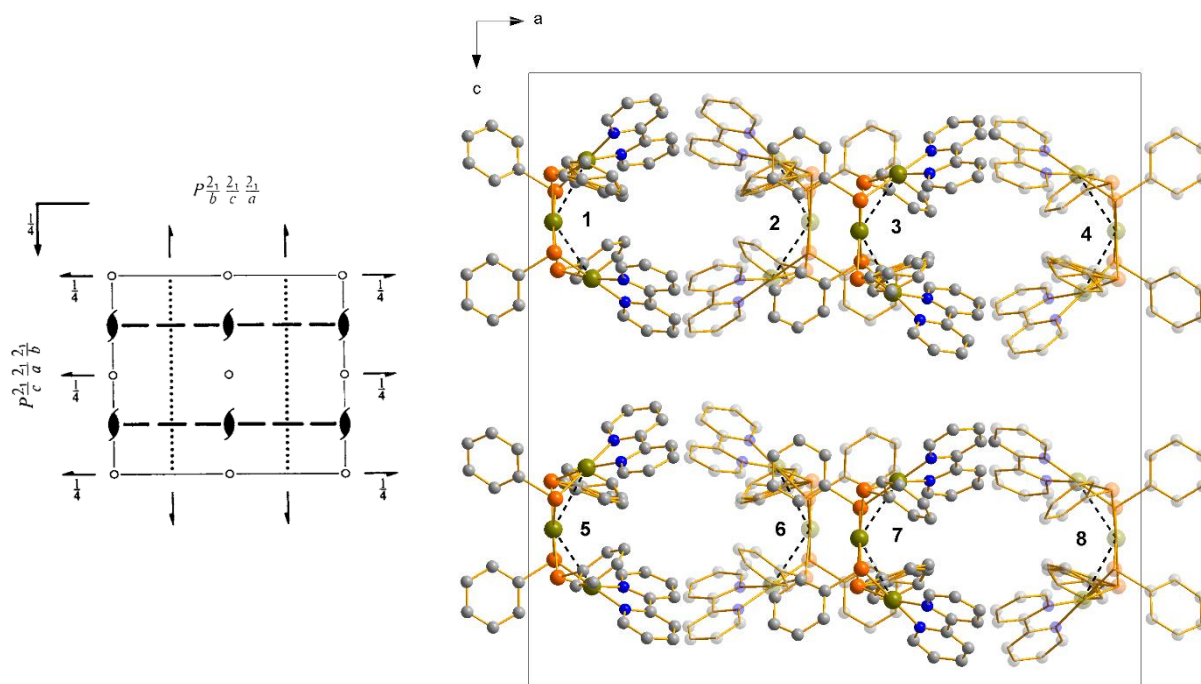
**Esquema 9.** Reação de obtenção do composto **2**.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **2** cristaliza no sistema cristalino Ortorrômico, grupo espacial *Pbca* (número 61 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial *Pbca* foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de oito moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

Na Figura 13 à esquerda, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial *Pbca*: centros de inversão; eixos de rotação-translação 2<sub>1</sub> (com rotação de 180° no plano *ac* e translação de ½ na direção de *b*); plano de espelhamento-deslizamento (espelho no plano *ac* situado a ¼ de *b* com deslizamento em *c*); planos de espelhamento-deslizamento no plano (espelho no plano *ab* com deslizamento em *a*) situados a ¼ e ¾ de *c*; planos de espelhamento-deslizamento fora do plano (espelho no plano *bc* com deslizamento na direção de *b*) situados a ¼ e ¾ de *a*; eixos de rotação-translação 2<sub>1</sub> situados a ¼ e ¾ de *a* e a 0, ½ e 1 de *b* (com rotação no plano *ab* e translação de ½ na direção de *c*) e eixos de rotação-translação 2<sub>1</sub> situados a 0, ½ e 1 de *c* e a ¼ de *b* (com rotação no plano *bc* e translação de ½ na direção de *a*). À direita na mesma figura, está representada a projeção da cela unitária do composto **2** na direção cristalográfica [010].

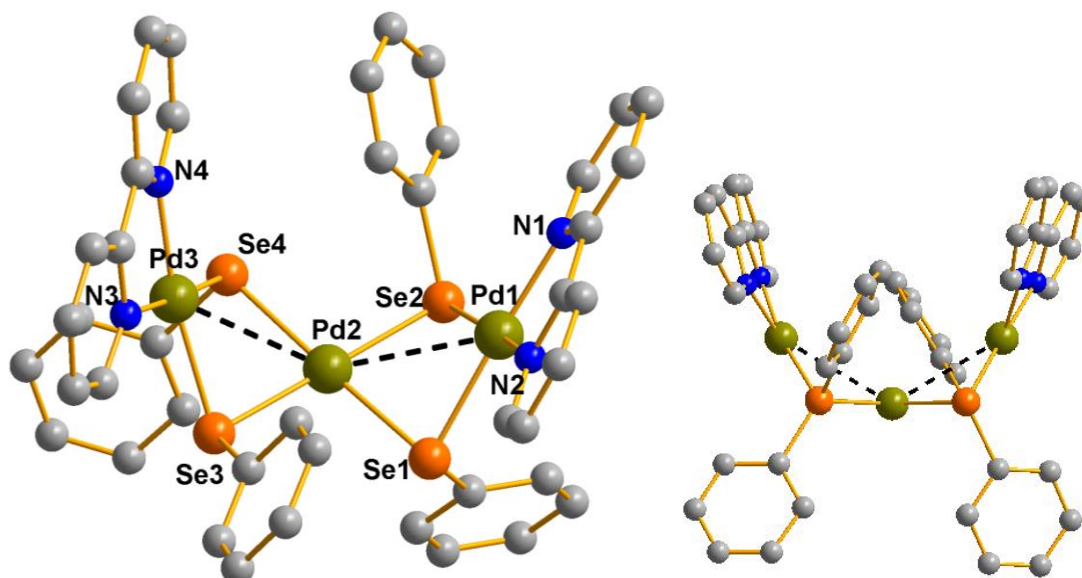
A operação centro de inversão situado no centro da cela unitária relaciona as moléculas 2 e 7, onde a molécula 2 em tons claros situa-se a ¾ do plano *ac* e a molécula 7 em tons escuros situa-se a ¼ do mesmo plano. Da mesma forma, as moléculas 3 e 6 estão relacionadas. O eixo de rotação-translação 2<sub>1</sub> (com rotação no plano *ac* e translação de ½ na direção de *b*) relaciona as moléculas 2 em tons claros e 3 em tons escuros. Isto significa que a molécula 2, a ¾ abaixo do plano *ac*, é operada

por uma rotação de ordem 2 seguida de uma translação na direção [010] originando a molécula 3, a qual está a  $\frac{1}{4}$  abaixo do plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 6 e 7 estão relacionadas entre si. O plano de espelhamento-deslizamento, com espelho no plano  $ac$  e deslizamento em  $c$ , está situado a  $\frac{1}{4}$  de  $b$  exatamente na metade das moléculas 1, 3, 5 e 7. Isto significa que este operador espelha a outra metade das moléculas 1 e 3, as quais deslizam na direção de  $c$ , resultando nas moléculas 5 e 7, respectivamente. Os planos de espelhamento-deslizamento no plano (situados a  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  de  $c$ ) relacionam as moléculas 1 e 3, 2 e 4, 5 e 7, 6 e 8. Isto significa que o plano de espelhamento  $ab$ , a  $\frac{1}{4}$  de  $c$ , situa-se exatamente na metade da molécula 1 e quando esta é operada pelo espelhamento, gera sua outra metade e desliza  $\frac{1}{2}$  na direção de  $a$ , resultando na molécula 3. Da mesma forma as moléculas 2 e 4, 5 e 7, 6 e 8 estão relacionadas entre si. Já os planos de espelhamento-deslizamento fora do plano, situados a  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  de  $a$ , relacionam as moléculas 1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8. Isto significa que a molécula 1, em tons escuros e situada a  $\frac{1}{4}$  de  $b$ , espelha e desliza na direção de  $b$  resultando na molécula 2, em tons claros e situada a  $\frac{3}{4}$  de  $b$ . Da mesma forma, as moléculas 3 e 4, 5 e 6, 7 e 8 estão relacionadas entre si. Os eixos de rotação-translação  $2_1$ , situados a  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{3}{4}$  de  $a$  e a  $0, \frac{1}{2}$  e  $1$  de  $b$ , relacionam as moléculas 1 e 6, 2 e 5, 3 e 8, 4 e 7. Isto significa que a molécula 1, em tons escuros e situada a  $\frac{1}{4}$  de  $b$ , é operada por uma rotação de ordem 2, levando a molécula à posição da molécula 2 em  $\frac{3}{4}$  de  $b$ , seguida de uma translação de  $\frac{1}{2}$  na direção de  $c$ , resultando na molécula 6, em tons claros e situada a  $\frac{3}{4}$  de  $b$ . Da mesma forma este operador atua nas moléculas 2 e 5, 3 e 8, 4 e 7. E, por fim, os eixos de rotação-translação  $2_1$  situados a  $0, \frac{1}{2}$  e  $1$  de  $c$  relacionam as moléculas 1 e 7, 5 e 3, 2 e 8, 6 e 4. A molécula 1, em tons claros e a  $\frac{1}{4}$  de  $b$ , é operada por um eixo de rotação de ordem 2, também a  $\frac{1}{4}$  de  $b$ , posicionando esta molécula em cima da molécula 3 e translacionando por  $\frac{1}{2}$  na direção de  $a$ , resultando na molécula 7. As moléculas 5 e 3, 2 e 8, 6 e 4 são operadas da mesma forma.



**Figura 13.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Ortorrômbica vinculada ao grupo espacial  $Pbcm$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **2** na direção cristalográfica  $[010]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, as bipy co-cristalizadas e os contra-íons.

Na Tabela 1E (Anexo E), encontram-se as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **2**. Após a coleta e refinamento destes dados, encontrou-se a estrutura cristalina do composto molecular **2**, o qual apresenta fórmula  $[Pd_3(\mu-SePh)_4(bipy)_2](PF_6)_2 \cdot bipy$ , possuindo uma molécula de bipy co-cristalizada, não coordenada à estrutura e omitida da Figura 14 para melhor visualização.



**Figura 14.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2\cdot\text{bipy}$  (**2**). Os átomos de hidrogênio, a bipy e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação em “barco” do composto.

A estrutura cristalina do composto **2** apresenta desordem posicional dos átomos de flúor (F9, F10, F11 e F12) pertencentes aos contra-íons  $(\text{PF}_6)^-$ , conforme Figura A2 no Anexo A. Os átomos desordenados foram nomeados como F9A, F10A, F11A, F12A, F9B, F10B, F11B e F12B. Após localizar as posições dos átomos desordenados, a solução da desordem foi realizada através dos comandos PART 1 e PART 2, utilizando o programa XL/SHELXL-2015.<sup>43</sup> Posteriormente, verificou-se que a probabilidade ocupacional dos átomos desordenados denominados FA é de 73% e FB de 27%. Além disso, a estrutura também possui desordem posicional do anel aromático ligado ao Se3. Os átomos desordenados foram nomeados como C31A, C32A, C33A, C34A, C35A, C36A, C31B, C32B, C33B, C34B, C35B e C36B e realizou-se o mesmo procedimento para a solução desta desordem. A probabilidade ocupacional dos átomos denominados CA é de 62% e CB de 38%.

Pode-se verificar pela Figura 14 que a estrutura molecular de **2** também é composta por três núcleos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  conectados entre si por pontes  $\mu\text{-(PhSe)}^-$  em configuração *anti*, pois na conformação “barco”, o impedimento estérico das fenilas volumosas não adequaria uma configuração *syn*. A geometria dos átomos de paládio e selênio são análogos aos do composto **1**.

A conformação “barco” possibilita aproximações intramoleculares  $\text{Pd1}\cdots\text{Pd2}$  (3,1945(5) Å),  $\text{Pd2}\cdots\text{Pd3}$  (3,2206(5) Å), além de  $\text{Se1}\cdots\text{Se2}$  (3,1710(1) Å) e  $\text{Se3}\cdots\text{Se4}$



(3,1949(1) Å) ( $\sum r_c \text{Pd/Pd} = 2,78 \text{ \AA}$ ;  $\sum r_{vdw} \text{Pd/Pd} = 4,1 \text{ \AA}$ ;  $\sum r_c \text{Se/Se} = 2,4 \text{ \AA}$ ;  $\sum r_{vdw} \text{Se/Se} = 3,8 \text{ \AA}$ ).<sup>44,45</sup> Estas aproximações intramoleculares Pd...Pd são mais curtas e as Se...Se mais longas quando comparadas ao composto **1**, devido às conformações (*zig-zag* e *barco*) nas estruturas ocasionadas por diferentes arilselenolatos, (ArSe)<sup>-</sup>. As distâncias de ligação Pd–Se variam de 2,4124(6) a 2,4351(6) Å, similares ao composto **1**. A Tabela 2 demonstra o comparativo entre os comprimentos e ângulos de ligação para os compostos trinucleares **1** e **2**.

**Tabela 2.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos **1** e **2**.

	[Pd <sub>3</sub> (μ-SeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	[Pd <sub>3</sub> (μ-SePh) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>
	(1)	(2)
Se–Pd <sub>(central)</sub>	2,4222(7) – 2,4394(7)	2,4269(6) – 2,4351(6)
Se–Pd <sub>(terminal)</sub>	2,4157(7) – 2,4294(7)	2,4124(6) – 2,4289(6)
Pd–N	2,081(5) – 2,102(5)	2,066(4) – 2,070(4)
N–Pd–N	79,46(18) – 79,32(19)	79,61(15) – 79,69(16)
N–Pd–Se <sub>(diagonal)</sub>	176,57(13) – 178,97(14)	170,40(11) – 176,47(11)
N–Pd–Se <sub>(interno)</sub>	99,67(13) – 102,53(13)	97,17(12) – 101,36(11)
Pd–Se–Pd	90,27(2) – 93,10(3)	82,262(19) – 83,416(18)
Se–Pd–Se <sub>(diagonal)</sub>	174,01(3) – 178,88(3)	176,86(2) – 177,17(2)
Se–Pd–Se <sub>(interno)</sub>	78,14(2) – 102,68(3)	81,29(2) – 98,40(2)
Pd–Se–C	107,88(16) – 115,75(18)	96,77(14) – 106,4(3)
Pd...Pd <sub>(intramolecular)</sub>	3,4494(2) – 3,5133(2)	3,1945(5) – 3,2206(5)
Se...Se <sub>(intramolecular)</sub>	3,0650(2) – 3,0718(2)	3,1710(1) – 3,1949(1)

A espectroscopia no infravermelho revela bandas de absorção (estiramentos e deformações) referentes aos ligantes orgânicos (PhSe)<sup>-</sup> e bipy em regiões muito próximas às do composto **1**. A diferença é que este possui fenilas substituídas com metilas, as quais geram estiramentos C-H alifático que o composto **2** não possui. Estas informações podem ser verificadas na seção 5.3.2 e Anexo B, Figura B2.

A análise elementar comprovou a pureza do composto **2** no estado sólido. Porém, na fase gasosa, os dados de espectrometria de massas revelam uma mistura de **2** e **3**, onde é possível ocorrer a aglomeração de fragmentos pequenos no momento da ionização da amostra com consequente detecção de fragmentos de maior nuclearidade. Por exemplo, a amostra sólida de um dímero, quando submetida à ionização, pode gerar a detecção do dímero além do seu análogo trímero e/ou tetrâmero na fase gás.<sup>37</sup>

Verifica-se, então, o pico que contém o fragmento  $[M - (PF_6)]^+$  relativo ao composto **2**, além do fragmento  $[M - Pd - 2(SePh) - 2(PF_6)]^{2+}$  relativo ao análogo dinuclear (composto **3**), porém com menor intensidade. Para o composto **2** na fase gás, não há fragmentação referente ao análogo tetranuclear, como ocorre em **1**. Observa-se o pico relativo à  $[bipy + H]^+$ . O pico base é evidenciado pelo fragmento  $[Pd(bipy)]^+$ .<sup>50-51</sup> Os dados do espectro de massas gerado para o composto **2** podem ser vistos na seção 5.3.2 e Anexo C, Figuras C2a e C2b.

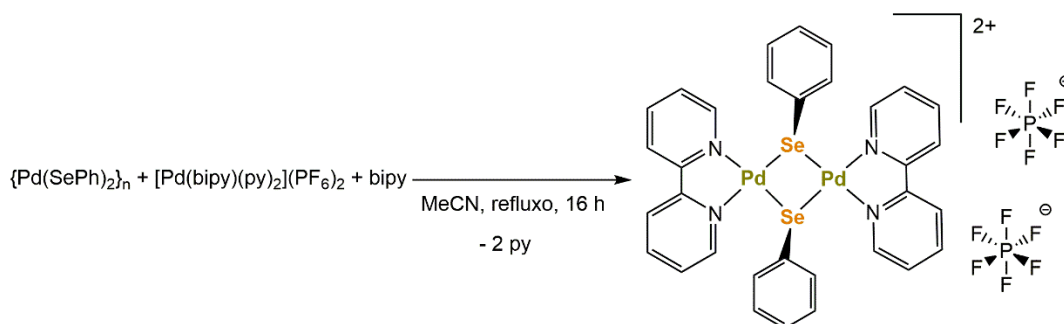
#### 4.2.3. Composto $[Pd_2(\mu-SePh)_2(bipy)_2](PF_6)_2$ (**3**)

A redução de  $(PhSe)_2$  por  $LiBH_4$  e posterior coordenação de  $Li(SePh)$  à  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$  gera uma mistura de produtos: composto **2** (trinuclear) + composto **3** (dinuclear) +  $\{Pd(SePh)_2\}_n$ .

Com o intuito de preparar o composto **3**, o polímero  $\{Pd(SePh)_2\}_n$  foi utilizado como material de partida, uma vez que este já contém selenolatos que possam substituir as piridinas sem necessidade de um redutor. A reação ocorreu sob refluxo para forçar a inserção do polímero da suspensão para a solução e o complexo dinuclear **3** foi obtido satisfatoriamente sem geração de mistura de produtos.

A metodologia utilizada para obter o composto **3** a partir do polímero  $\{Pd(SePh)_2\}_n$  foi inspirada no uso de polímeros insolúveis do tipo  $\{Hg(EPh)_2\}_n$ , onde E = Se ou Te, como materiais de partida para a síntese de novos clusters e complexos metálicos reportados por Lang *et. al.* e Tirloni *et. al.*<sup>36,52,53,54,55,56</sup>

O Esquema 10 ilustra a reação de obtenção do composto **3**, onde a estequiometria utilizada foi de 1:2:1 para  $\{Pd(SePh)_2\}_n$ ,  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$  e bipy, respectivamente, conforme seção 5.3.3.



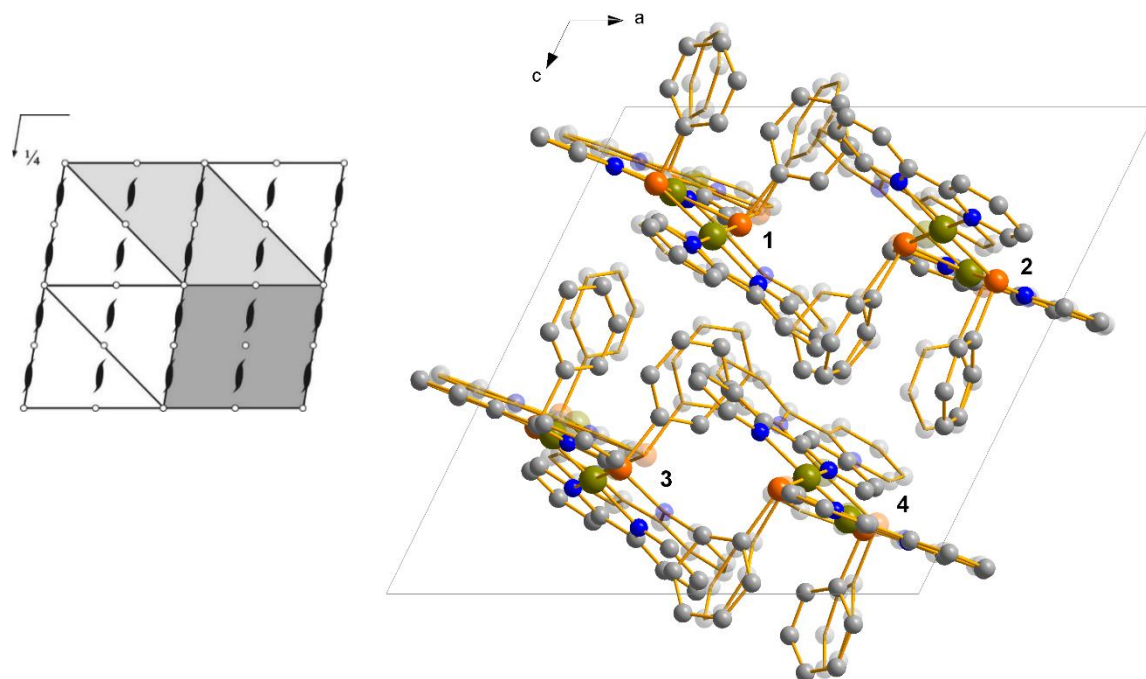
**Esquema 10.** Reação de obtenção do composto **3**.

A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **3** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro unidades assimétricas, onde cada unidade assimétrica possui três moléculas inteiras, totalizando doze moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

Na Figura 15 à esquerda, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/c$ : centros de inversão, eixos de rotação-translação  $2_1$  (com rotação de  $180^\circ$  no plano  $ac$  e translação de  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ ) e plano de espelhamento-deslizamento contendo o plano  $ac$  situado a  $\frac{1}{4}$  de  $b$  com deslizamento por  $\frac{1}{2}$  em  $c$ . À direita, na mesma figura, está representada a projeção da cela unitária do composto **3** na direção cristalográfica  $[010]$ .

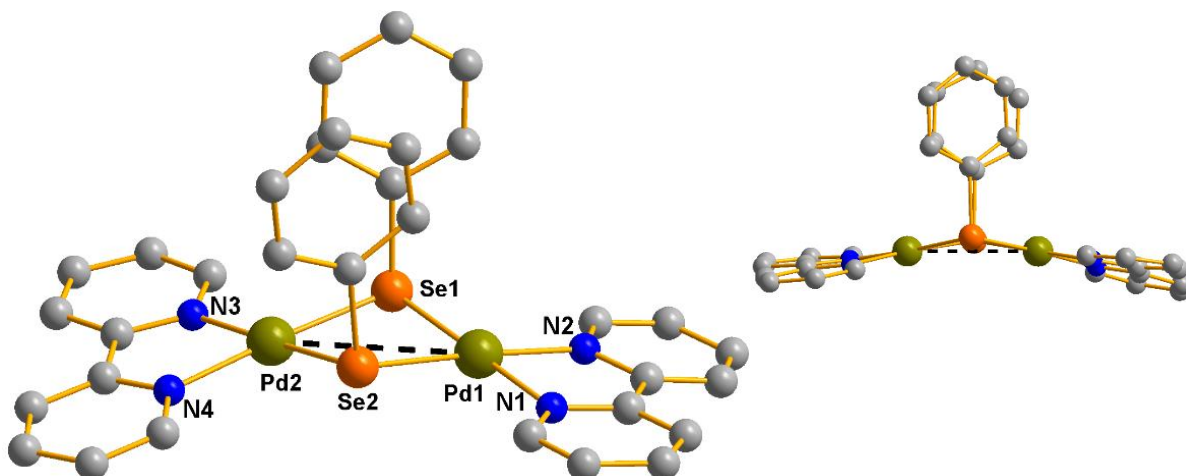
Pode-se observar o centro de inversão no centro da cela unitária que relaciona a molécula 2 (tons escuros e no plano  $ac$ ) com a molécula (tons claros e à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$ ) atrás da molécula 3. Da mesma forma a molécula 1 está relacionada com a molécula atrás da molécula 4 por este operador de simetria. Os eixos de rotação-translação  $2_1$  relacionam as moléculas 1 e 2. A molécula 1 (tons escuros e situada no plano  $ac$ ) rotaciona  $180^\circ$  e translada na direção de  $b$  gerando a molécula, em tons claros à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  que se está atrás da molécula 2. Da mesma forma as moléculas 3 e 4 também se relacionam por este operador de simetria. Já o plano de espelhamento-deslizamento relaciona a molécula 1 com a molécula em tons claros que está atrás da molécula 3. A molécula 1 espelha da posição no plano  $ac$  para a

posição à  $\frac{1}{2}$  de  $ac$  e desliza na direção de  $c$ , gerando a molécula em tons claros, à  $\frac{1}{2}$  de  $b$  que está atrás da molécula 3. Da mesma forma, este operador relaciona a molécula 2 com a molécula em tons claros atrás da molécula 2.



**Figura 15.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  (cinza escuro) extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **3** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

Na Tabela 2E (Anexo E), encontram-se as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **3**. Após a coleta destes dados pela difração de raios X em monocristal, foi detectada a estrutura cristalina do composto **3**, a qual possui fórmula molecular  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  e está representada na Figura 16.



**Figura 16.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**). Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação planar (levemente angulada) do composto.

A estrutura molecular deste composto dinuclear é constituída por pontes  $\mu$ - $(\text{PhSe})^-$ , em configuração *syn*, conectando os dois átomos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  em uma conformação planar levemente angulada, onde os ligantes *bipy* estão ligeiramente distorcidas do plano.

A geometria quadrática distorcida para os átomos de paládio é composta de dois selenolatos e uma *bipy*. Os átomos de selênio também possuem geometria trigonal piramidal, porém com ângulos maiores que **1** e **2** devido ao núcleo  $\text{Pd}_2\text{Se}_2$  quase planar. Os ângulos que compõem as geometrias para os átomos de paládio e selênio, além de outros ângulos e distâncias de ligação, podem ser visualizados na Tabela 3.

A literatura descreve a estrutura do complexo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{HgBr}_4)$ ,<sup>36</sup> na qual a unidade catiônica é idêntica à do composto **3**. As distâncias  $\text{Pd-Se}$  e ângulos de ligação que envolvem a esfera de coordenação dos átomos de paládio e selênios estão de acordo com os obtidos para a estrutura de **3**.

As distâncias  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  intramoleculares são mais afastadas ( $3,5751(2)$  Å) e as distâncias  $\text{Se}\cdots\text{Se}$  intramoleculares mais curtas ( $3,1253(2)$  Å) quando comparadas às dos compostos trinucleares em conformação *zig-zag* (**1**) e *barco* (**2**). Esta diferença nas distâncias intramoleculares se deve ao volume estérico dos ligantes  $(\text{ArSe})^-$ , que promove diferentes conformações estruturais. As distâncias de ligação  $\text{Pd-Se}$  variam de  $2,3798(7)$  a  $2,4125(7)$  Å, mais curtas quando comparadas aos compostos trinucleares **1** e **2**.

**Tabela 3.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para o composto **3**.

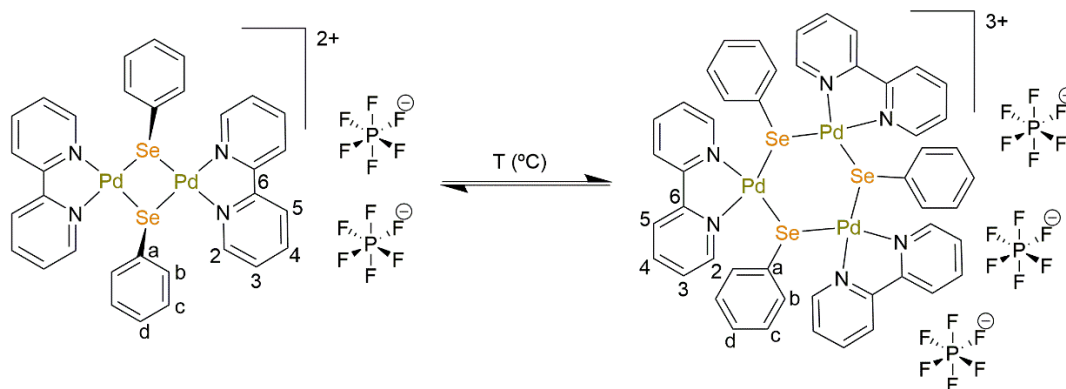
[Pd <sub>2</sub> (μ-SePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	
<b>(3)</b>	
Se–Pd	2,3798(7) – 2,4125(7)
Pd–N	2,061(4) – 2,066(4)
N–Pd–N	79,74(17) – 80,05(17)
N–Pd–Se (diagonal)	176,75(12) – 179,30(12)
N–Pd–Se (interno)	97,93(12) – 100,63(12)
Pd–Se–Pd	95,74(2) – 97,03(2)
Pd–Se–C	101,11(15) – 103,76(15)
Pd···Pd (intramolecular)	3,5751(2)
Se···Se (intramolecular)	3,1253(2)

Os dados referentes à espectroscopia no infravermelho, ilustrados na seção 5.3.3 e Anexo B, Figura B3, evidenciam as bandas de absorção (estiramentos e deformações) referentes aos mesmos ligantes que o composto **2** possui e em regiões muito próximas.

Através da espectrometria de massas, na fase gasosa, observa-se que o composto **3** é evidenciado pelo pico base, que se refere ao fragmento  $[M - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  e também pelo fragmento  $[M - (\text{PF}_6)]^+$ . Para o composto **3**, também observa-se a mistura de fragmentos relativos aos análogos polinucleares: o pico que contém o fragmento  $[M - (\text{PF}_6) + \text{Pd} + 2(\text{SePh})]^+$  do análogo trinuclear (composto **2**) e do fragmento  $[M - 2(\text{PF}_6) + 2\text{Pd} + 4(\text{SePh})]^{2+}$  referente ao análogo tetranuclear. Um outro análogo trinuclear foi detectado pelo fragmento  $[M + \text{Pd} + \text{SePh} + \text{bipy} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$ . Esta espécie também foi detectada por RMN no estado líquido e será discutida a seguir. Observou-se, também, os picos relativos à  $[\text{Pd}(\text{bipy})]^+$  e  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$ . Os dados do espectro de massas gerado para o composto **3** podem ser vistos na seção 5.3.3 e Anexo C, Figuras C3a e C3b.

Em solução, há um equilíbrio de dois compostos, que pode ser detectado por RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>77</sup>Se. Os espectros 2D (COSY, HMBC e HSQC) foram gerados para

atribuição dos sinais dos prótons e carbonos correspondentes aos seus deslocamentos químicos nas estruturas. O Esquema 11 ilustra o equilíbrio, em solução, gerado para o composto **3**, onde duas espécies foram detectadas: o composto dinuclear **3** e o correspondente análogo trinuclear **3'**, o qual também foi confirmado pela espectrometria de massas.



**Esquema 11.** Espécies **3** e **3'** em equilíbrio detectadas por RMN em solução.

A amostra (composto **3**) foi submetida à análise de RMN de  $^1\text{H}$  em diferentes temperaturas (-30, -15, 0, 25, 50 e 65 °C), uma vez que à 25 °C alguns sinais encontram-se sobrepostos e não definidos. Desta forma, os espectros de  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{77}\text{Se}$  e os demais espectros em 2D (COSY, HMBC e HSQC) foram gerados à 0 °C (273 K) devido à melhor definição dos sinais e, assim, os espectros foram integrados de maneira satisfatória.

No RMN de  $^{77}\text{Se}$  (273 K), são encontrados dois sinais referentes às duas espécies em equilíbrio com deslocamentos químicos de 78,38 e 42,12 ppm em região de maior blindagem quando comparados ao sinal do  $(\text{SePh})_2$  em 462,71 ppm (Anexo F – Figura F1).<sup>46</sup> Os espectros de  $^1\text{H}$  evidenciam quatro sinais das bipy e três das fenilas com integração 1:1:1/2, onde a integração 1/2 se refere aos prótons em posição *para* das fenilas, além de mais quatro sinais das bipy e três das fenilas e mesma integração (referentes à outra espécie em equilíbrio). Estes 14 sinais, 7 de cada espécie em equilíbrio e referentes aos ligantes orgânicos, encontram-se na região de aromáticos. Para o espectro de  $^{13}\text{C}$ , evidenciam-se cinco sinais das bipy, todos duplicados, e quatro sinais das fenilas, todos duplicados e referentes às duas espécies em equilíbrio. O total de 18 sinais, 9 de cada espécie em equilíbrio, também se

encontram na região de aromáticos. No RMN de  $^{19}\text{F}$ , foi encontrado um dubleto referente aos contra-íons  $(\text{PF}_6)^-$  equivalentes.

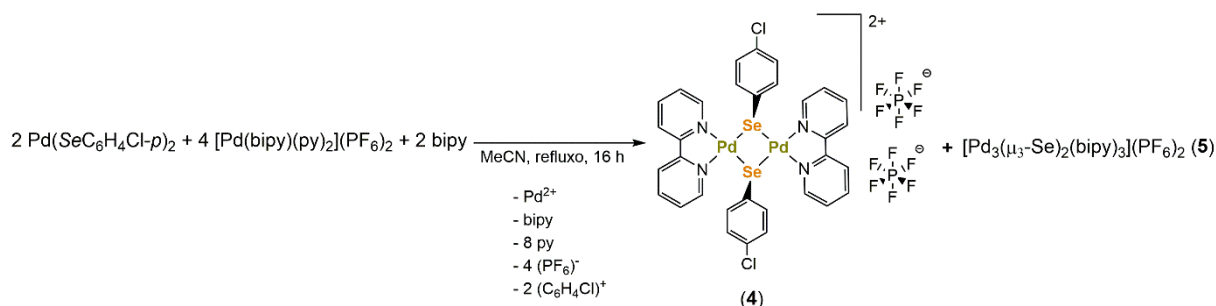
Para o RMN de  $^1\text{H}$  em diferentes temperaturas, foi calculada a constante de equilíbrio à -30, -15, 0, 25, 50 e 65 °C e pode-se verificar que à 0 °C a concentração das espécies em equilíbrio é de quase 50% cada (56:44). O aumento da temperatura desloca o equilíbrio para a formação de uma das espécies, com proporção de 27:73 à 65 °C, e a diminuição da temperatura desloca o equilíbrio no sentido oposto, com proporção de 79:21 à -30 °C. Porém, não é possível identificar qual das espécies em solução, **3** ou **3'**, está em maior/menor proporção com a mudança de temperatura, pois **3** e **3'** possuem mesma integração de sinais dos ligantes bipy e  $(\text{PhSe})^-$  nos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em diferentes temperaturas pode ser visualizado na Figura D3i, Anexo D.

Pode-se verificar que o aumento da temperatura causa deslocamento químico dos sinais em regiões mais desblindadas. Além disso, em temperatura  $\geq 25$  °C e abaixo de -15 °C, os sinais começam a se sobrepor e perdem definição de multiplicidade. Os dados e espectros de RMN 1D e 2D podem ser verificados na seção 5.3.3 e Anexo D, Figura D3a para  $^1\text{H}$ , D3b para  $^{13}\text{C}$ , D3c para  $^{77}\text{Se}$ , D3d para  $^{19}\text{F}$ , D3e para COSY, D3f e D3g para HSQC e D3h para HMBC.

#### 4.2.4. Composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**4**)

O composto **4** foi obtido pelo mesmo método de **3**, com o intuito de evitar a formação de uma mistura de compostos. Então foi utilizado o polímero  $\{\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\}_n$ , que possui o substituinte EWG  $p\text{-Cl}$ . Porém, ocorreu a formação de uma mistura de produtos: o composto dinuclear **4** (majoritário) e trinuclear **5** (rendimento de 1,3%). A utilização do substituinte  $p\text{-Cl}$ , fracamente retirador de elétrons, agregada à necessidade de condições de refluxo na reação levaram à quebra da ligação Se–C do ligante  $\{\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\}_n$  e geração de  $(\text{Se})^{2-}$  para a formação do produto minoritário, o composto **5**. O composto **5** é discutido na seção seguinte, 4.2.5. O Esquema 12 ilustra a reação de obtenção da mistura de compostos: **4** e **5**, onde a estequiometria utilizada foi de 1:2:1 para  $\{\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\}_n$ ,  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  e bipy, respectivamente, conforme seção 5.3.4.

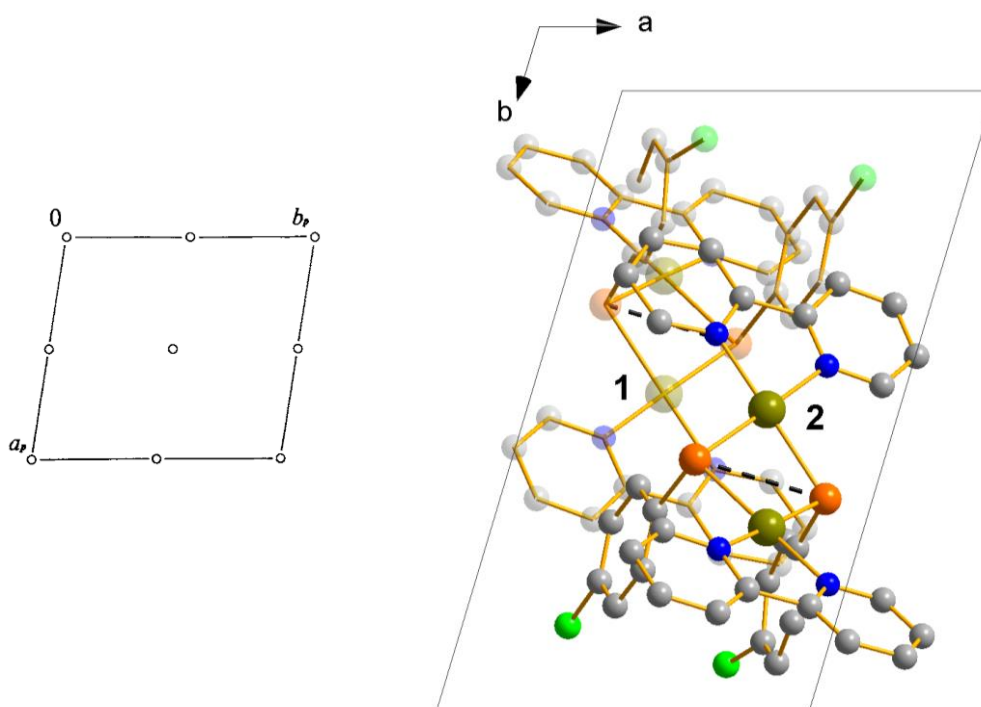




**Esquema 12.** Reação de obtenção dos compostos **4** e **5**.

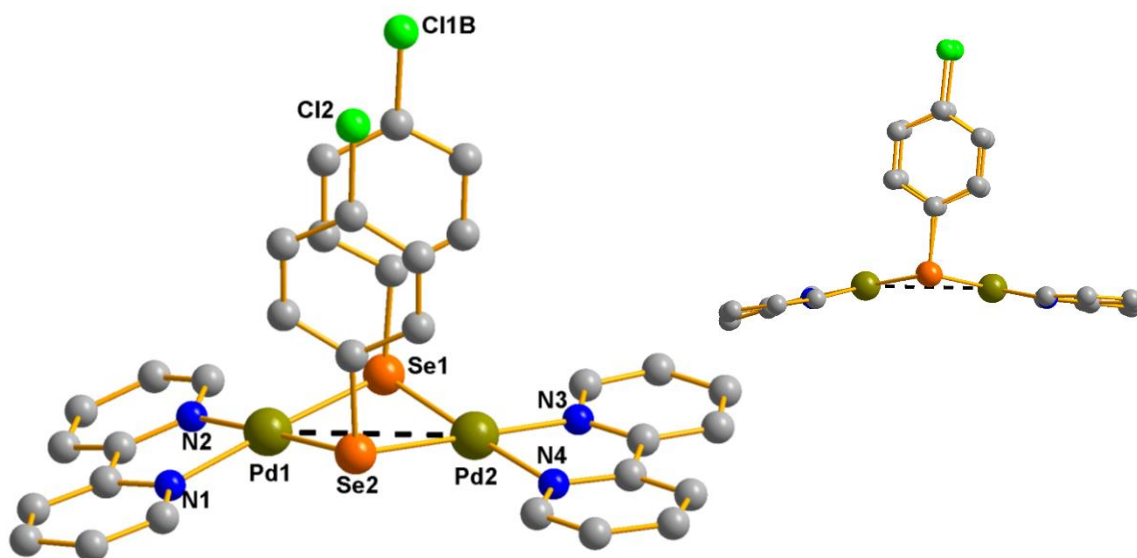
A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto **4** cristaliza no sistema cristalino Triclínico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (número 2 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P\bar{1}$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de duas moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

Na Figura 17, à esquerda, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$ : centros de inversão. À direita, na mesma figura, está representada a projeção da cela unitária do composto **4** na direção cristalográfica [001]. Pode-se observar o centro de inversão no centro da cela unitária, o qual relaciona a moléculas 2 em tons claros, à  $\frac{3}{4}$  de  $c$ , com a molécula 3 em tons escuros, à  $\frac{1}{4}$  de  $c$ . Da mesma forma, as moléculas 1 e 2, 3 e 4 estão relacionadas entre si.



**Figura 17.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Triclínica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **4** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

A Tabela 2E (Anexo E) demonstra as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **4**. Posterior à coleta destes dados e refinamento da estrutura, a difração de raios X em monocristal demonstra que este possui fórmula molecular  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}\rho)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ , e está representado pela Figura 18.



**Figura 18.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**). Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação planar (levemente angulada) do composto.

A estrutura cristalina do composto **4** apresenta desordem posicional do anel aromático ligado ao Se1, conforme Figura A4 no Anexo A. Os átomos desordenados foram nomeados como C27A, C28A, C29A, C30A, C31A, C32A, Cl1A C27B, C28B, C29B, C30B, C31B, C32B, Cl1B e a solução da desordem se procedeu da mesma maneira que para o composto **2**. Posteriormente, verificou-se que a probabilidade ocupacional dos átomos desordenados denominados CA, ClA é de 51% e CB, ClB de 49%.

Como pode ser visto pela Figura 18, este composto é dinuclear e possui átomos de Pd<sup>II</sup> conectados por pontes  $\mu\text{-(}p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Se)}$ , em configuração *syn*, onde a geometria dos átomos de paládio e selênio são quadrática distorcida e trigonal piramidal, respectivamente. Os ângulos de ligação que compõem a esfera de coordenação destes átomos, N–Pd–N, N–Pd–Se, Se–Pd–Se (internos), N–Pd–Se (diagonais) para os átomos de paládio, e Pd–Se–C, Pd–Se–Pd para os átomos de selênio, corroboram suas geometrias e podem ser verificados na Tabela 4.

Este composto é análogo ao composto **3**, possuindo mesma conformação planar levemente angulada para o núcleo Pd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>, com ângulos de ligação Pd–Se–Pd similares aos do composto **3** e maiores que os dos compostos **1** e **2** trinucleares. Esta conformação planar ocasiona o leve afastamento intramolecular Pd⋯Pd (3,5541(2) Å)

e conseqüente leve encurtamento intramolecular Se...Se (3,1382(2) Å), similar ao comportamento do composto **3**.

No composto **4**, que possui substituintes EWG (*p*-Cl) retiradores de elétrons no sistema  $\pi$  dos anéis aromáticos, as distâncias de ligação Pd-Se são ligeiramente maiores quando comparadas ao composto **3**, o qual não possui substituintes, como pode ser visto na Tabela 4. Esta tabela apresenta um comparativo entre os demais ângulos e distâncias de ligação pertencentes aos compostos **3** e **4**. A projeção da estrutura molecular do composto **4** no modo elipsoide, gerada pelo programa Diamond, pode ser observada na Figura A.4 do Anexo A.

**Tabela 4.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos **3** e **4**.

	[Pd <sub>2</sub> ( $\mu$ - SePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <b>(3)</b>	[Pd <sub>2</sub> ( $\mu$ -SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl- <i>p</i> ) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <b>(4)</b>
Se–Pd	2,3798(7) – 2,4125(7)	2,3955(6) – 2,4094(6)
Pd–N	2,061(4) – 2,066(4)	2,048(4) – 2,063(4)
N–Pd–N	79,74(17) – 80,05(17)	79,84(17) – 80,32(17)
N–Pd–Se (diagonal)	176,75(12) – 179,30(12)	177,42(11) – 178,63(12)
N–Pd–Se (interno)	97,93(12) – 100,63(12)	98,49(12) – 99,57(13)
Pd–Se–Pd	95,74(2) – 97,03(2)	95,39(2) – 95,70(2)
Pd–Se–C	101,11(15) – 103,76(15)	97,1(4) – 106,7(4)
Pd...Pd (intramolecular)	3,5751(2)	3,5541(2)
Se...Se (intramolecular)	3,1253(2)	3,1382(2)

Os dados de espectroscopia no infravermelho elucidam as bandas de absorção (estiramentos e deformações) referentes aos ligantes selenolato e bipy, que podem ser visualizados na seção 5.3.4 e Anexo B, Figura B4.

Na fase gás, a espectrometria de massas identifica os picos dos fragmentos [M – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> e [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> relativos ao composto **4**. Além disso, são detectados os picos referentes aos fragmentos dos análogos trinuclear [M + Pd + 2(SeAr) – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> e tetranuclear [M + 2Pd + 4(SeAr) – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup>. O pico base é detectado pelo fragmento

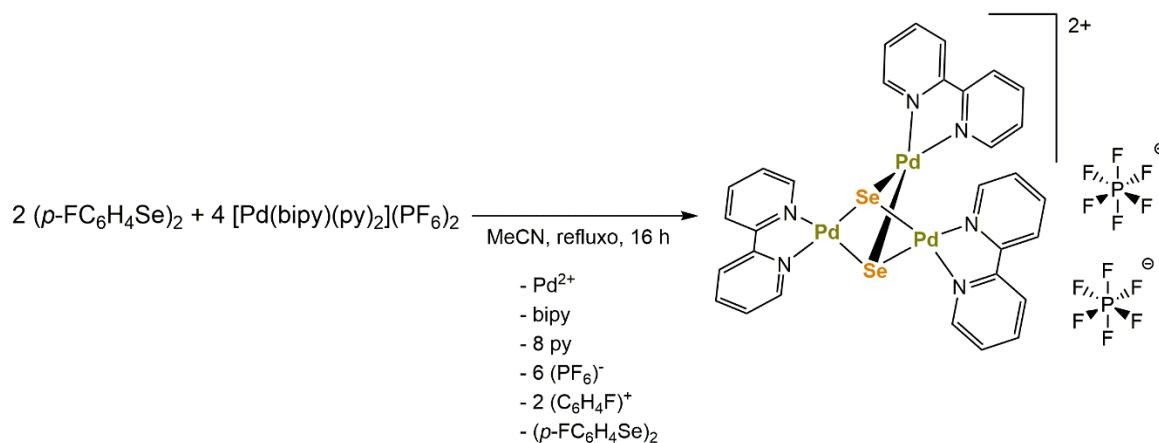
[Pd(bipy)]<sup>+</sup>, o qual também ocorre para o composto **2**, além do fragmento [bipy + H]<sup>+</sup>. Os dados do espectro de massas gerado para o composto **4** podem ser vistos na seção 5.3.4 e Anexo C, Figuras C4a e C4b.

O espectro de RMN de <sup>77</sup>Se para o composto **4** também revela a existência de duas espécies em equilíbrio em solução, pois verificam-se dois sinais com deslocamentos químicos blindados (71,84 e 64,80 ppm) quando comparados ao deslocamento químico do (*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> livre (473,89 ppm). As informações referentes aos espectros de RMN do composto **4** e (*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> podem ser encontradas no Anexo D – Figura D4a e Anexo F – Figura F8, respectivamente.

#### 4.2.5. Composto [Pd<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Se)<sub>2</sub>(bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·5THF (**5**)

Para a obtenção do composto **5**, utilizou-se (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> contendo o substituinte *p*-F mais retirador de elétrons que o *p*-Cl. A reação do (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> com a fonte de Pd<sup>II</sup> é acompanhada por TLC e estes materiais de partida só reagem sob condições de refluxo. Por ser o átomo mais eletronegativo da tabela periódica e devido ao seu efeito retirador de elétrons como substituinte em anéis aromáticos (EWG), o *p*-F remove densidade eletrônica do sistema π, enfraquecendo a ligação C-Se do pré-ligante (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> sinergicamente com o uso de refluxo na reação. Neste caso, o emprego simultâneo de um EWG associado às condições de refluxo da reação promoveu a clivagem das ligações Se–C e Se–Se com consequente formação *in situ* de ligantes selenido, (Se)<sup>2-</sup>.

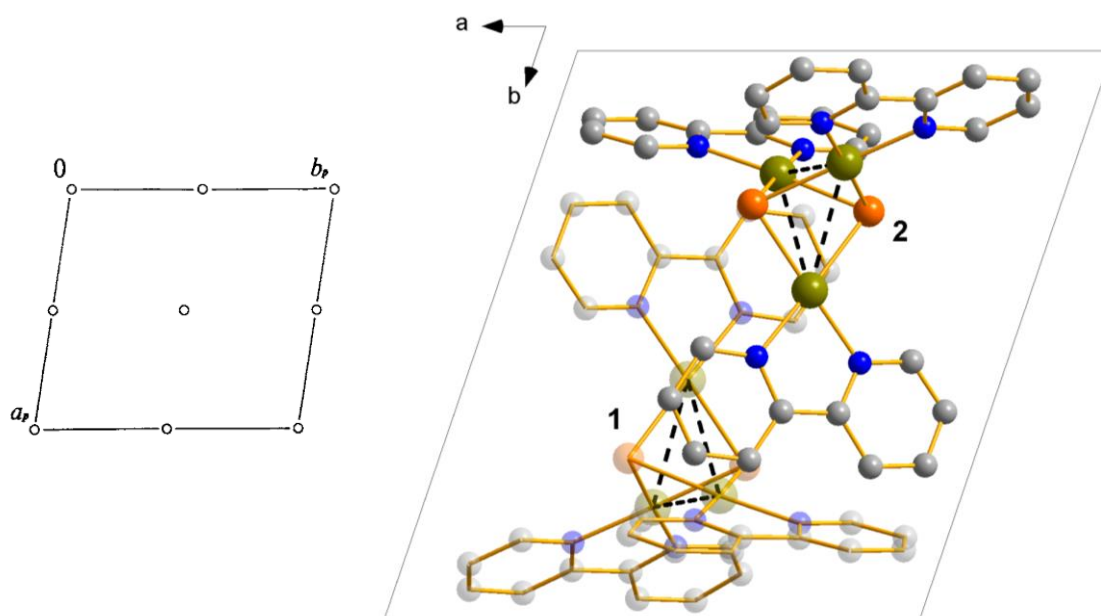
O Esquema 13 ilustra a reação de obtenção do composto **5**, onde a estequiometria utilizada foi de 1:2 para (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> e [Pd(bipy)(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.5.



**Esquema 13.** Reação de obtenção do composto **5**.

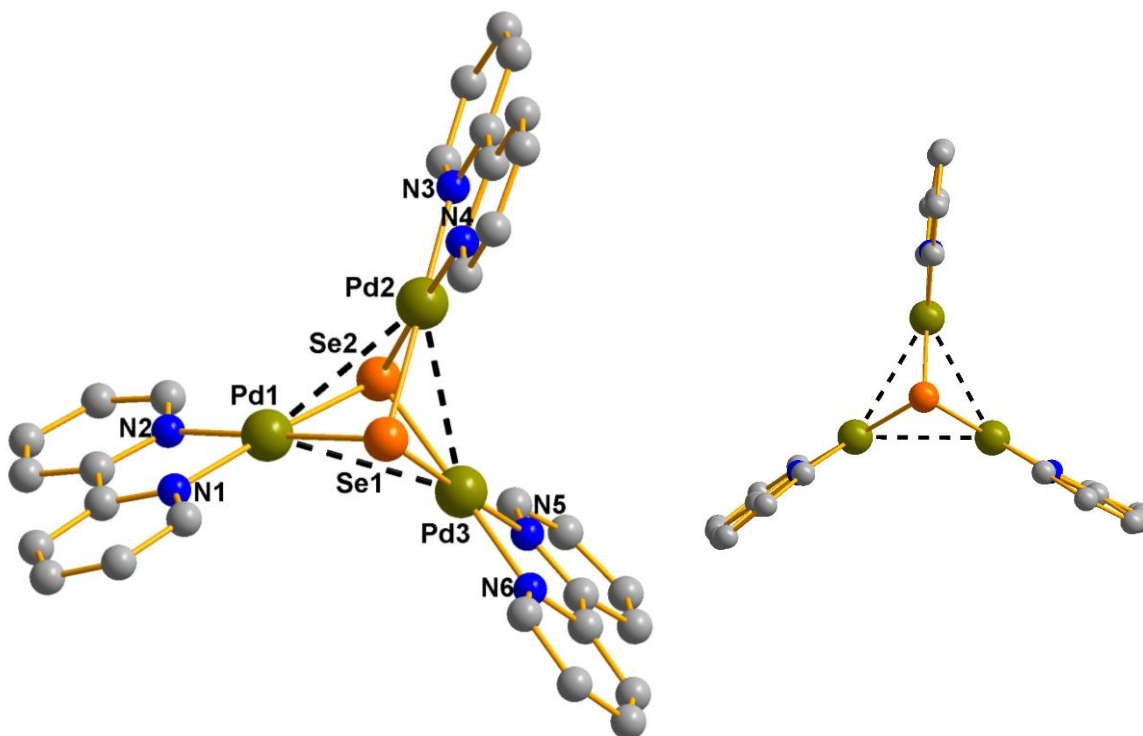
Após a obtenção do produto cristalino, este foi submetido à análise por difração de raios X em monocristal, a qual demonstrou que o composto **5** cristaliza no sistema cristalino Triclínico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (número 2 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P\bar{1}$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de duas moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

A Figura 19 à esquerda, ilustra a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$ : centros de inversão. À direita, está representada a projeção da cela unitária do composto **5** na direção cristalográfica [001]. Observa-se o centro de inversão no centro da cela unitária, que relaciona a molécula 1 em tons claros, à  $\frac{3}{4}$  de  $c$ , com a molécula 2 em tons escuros, à  $\frac{1}{4}$  de  $c$ .



**Figura 19.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Triclínica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **5** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, os solvatos e os contra-íons.

A Tabela 3E (Anexo E) apresenta as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **5**. Após a coleta destes dados e refinamento da estrutura cristalina, pode-se inferir que o composto **5** possui fórmula molecular  $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  e está representado pela Figura 20.



**Figura 20.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  (**5**) e, à direita, conformação piramidal do núcleo  $\text{Pd}_3\text{Se}_2$ . Os átomos de hidrogênio, os solvatos e os contra-íons foram omitidos para maior clareza.

Durante o cálculo e refinamento deste composto, foram encontrados picos residuais altamente desordenados e com densidades eletrônicas significativas. Através da opção SQUEEZE contida no programa PLATON, identificou-se um volume de solvente de  $990 \text{ \AA}^3$  na cavidade da cela unitária, na qual uma densidade eletrônica difusa adicional foi encontrada. O SQUEEZE foi utilizado para estimar e remover esta densidade eletrônica. Um total de 402 elétrons foram encontrados e removidos. Uma vez que a cristalização foi realizada em MeCN/THF, estimou-se que há aproximadamente 10 moléculas de THF por cela unitária correspondendo a 400 elétrons na cavidade. Sabe-se que existem 2 moléculas do composto por cela unitária, logo existem 5 moléculas de THF por molécula do composto na cavidade. Portanto, a fórmula molecular final deste composto é  $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$ .

Pode-se verificar pela Figura 20 que este composto possui um núcleo  $\text{Pd}_3\text{Se}_2$  de conformação piramidal, onde os ligantes  $(\text{Se})^{2-}$  conectam os átomos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  por pontes do tipo  $\mu_3\text{-(Se)}^{2-}$ . Tzeng<sup>57</sup> e col. reportaram a síntese do complexo  $[\text{Pd}(\text{bipy})_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{ClO}_4)_2$  através da reação entre  $\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{S}$ . Os ângulos que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio e enxofres estão em



concordância com os obtidos para o composto **5** (Tabela 5). Este complexo contém ligantes sulfido, (S)<sup>2-</sup>, os quais conectam os átomos de Pd<sup>II</sup> por pontes  $\mu_3$ -(S)<sup>2-</sup> de forma similar ao composto **5**, possuindo mesma geometria e ambiente de coordenação para os átomos de paládio e calcogênio envolvidos na estrutura.

De acordo com os ângulos que compõem a esfera de coordenação dos átomos de paládio e selênio no composto **5** (Tabela 5), pode-se inferir que suas geometrias são quadrática distorcida e piramidal trigonal, respectivamente.

Os ângulos de ligação Pd–Se–Pd mais fechados são similares aos do composto **2** e, por consequência, geram distâncias intramoleculares Pd...Pd (3,2290(3) a 3,2919(3) Å) comparáveis às do composto **2**. Além disso, não somente os ângulos Pd–Se–Pd como também o núcleo Pd<sub>3</sub>Se<sub>2</sub> permitem uma maior aproximação intramolecular dos átomos de selênio, os quais possuem distâncias Se...Se de 2,9728(3) Å, consideravelmente menores quando comparadas às dos compostos **1-4**.

As distâncias de ligação Pd–Se (2,3924(5) a 2,4014(5) Å) são similares às distâncias dos compostos dinucleares **3** e **4**. A Tabela 5 apresenta as demais distâncias e ângulos de ligação pertencentes ao composto **5**.

**Tabela 5.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para o composto **5**.

[Pd <sub>3</sub> ( $\mu_3$ -Se) <sub>2</sub> (bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·5THF	
Se–Pd	2,3924(5) – 2,4014(5)
Pd–N	2,062(4) – 2,080(4)
N–Pd–N	79,27(16) – 79,96(11)
N–Pd–Se (diagonal)	176,95(8) – 178,77(9)
N–Pd–Se (interno)	101,45(8) – 102,27(12)
Pd–Se–Pd	84,694(16) – 86,946(17)

As bandas de absorção (estiramentos e deformações), determinadas pela espectroscopia no infravermelho, referem-se às bipy contidas na estrutura em regiões similares às dos compostos **2-4**, conforme seção 5.3.5 e Anexo B – Figura B5. Embora a estrutura do composto **5** não possua selenolatos, estes revelam estiramentos e

deformações muito similares às bipy, uma vez que os dois ligantes são aromáticos e não há substituintes alquila.

O composto **5**, na fase gás, pode ser detectado pela espectrometria de massas através dos picos que se referem aos fragmentos  $[M - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  e  $[M - \text{PF}_6]^+$ . Além disso, sua fragmentação em  $[M - \text{bipy} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  e  $[M - 3\text{bipy} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$ , através da perda de uma ou três bipy, também pode ser observada. Verifica-se o pico base pelo fragmento  $[\text{Pd}(\text{bipy})]^+$  e, no espectro, também é encontrado o fragmento  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$ . Os dados do espectro de massas gerado para o composto **5** podem ser vistos na seção 5.3.5 e Anexo C, Figuras C5a e C5b.

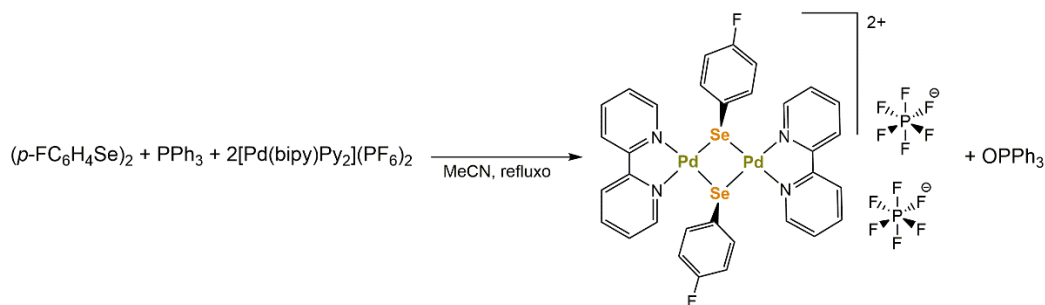
Para o composto **5** em solução, verificou-se a existência do sinal no RMN de  $^{77}\text{Se}$  com deslocamento químico blindado (-4,25 ppm) quando comparado ao deslocamento químico do  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  em 491,05 ppm.<sup>58</sup> As informações referentes ao espectro de RMN do composto **5** e  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  podem ser encontradas no Anexo D – Figura D5 e Anexo F – Figura F7, respectivamente.

#### 4.2.6. Composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**6**)

Sabe-se, por experimentos realizados em laboratório durante a realização deste trabalho, que a redução de  $(\text{ArE})_2$  por  $\text{LiBH}_4$  e posterior coordenação do  $\text{Li}(\text{EAR})$  ao  $\text{Pd}^{\text{II}}$  pode levar à formação de polímeros do tipo  $\{\text{Pd}(\text{EAR})_2\}_n$  como produto majoritário. Mais especificamente,  $(\text{ArSe})_2$ , onde  $\text{Ar} = p\text{-FC}_6\text{H}_4$ , só reage com a fonte de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  sob condições de refluxo com perda do grupamento orgânico, geração de  $\text{Se}^{2-}$  *in situ* e conseqüente formação de **5**. Desta forma, almejou-se obter uma estrutura de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  sem a perda do grupamento orgânico do pré-ligante  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ . Para isto, optou-se por utilizar um processo de oxirredução entre  $\text{PPh}_3$  e  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$ . O pré-ligante  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  é reduzido à  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})^-$  e  $\text{PPh}_3$  é oxidado a  $\text{OPPh}_3$ , na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  (proveniente do solvente não tratado), e a reação ocorreu sob atmosfera inerte com fluxo de argônio.<sup>21,22</sup> Essa metodologia evitou a formação de  $\{\text{Pd}(\text{SeAr})_2\}_n$  e perda do grupamento orgânico, levando à formação do produto desejado (composto **6**).

A reação é acompanhada por RMN de  $^{31}\text{P}$  e os espectros gerados evidenciam a evolução do sinal de  $\text{OPPh}_3$  (31,5 ppm) com o tempo e ausência do sinal da fosfina livre  $\text{PPh}_3$  (-6 ppm) logo que a fonte de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ , é adicionada no

tempo  $t = 0$ , conforme Figura D6b, Anexo D. O Esquema 14 representa a reação de obtenção do composto dinuclear **6**, conforme descrito na seção 5.3.6.



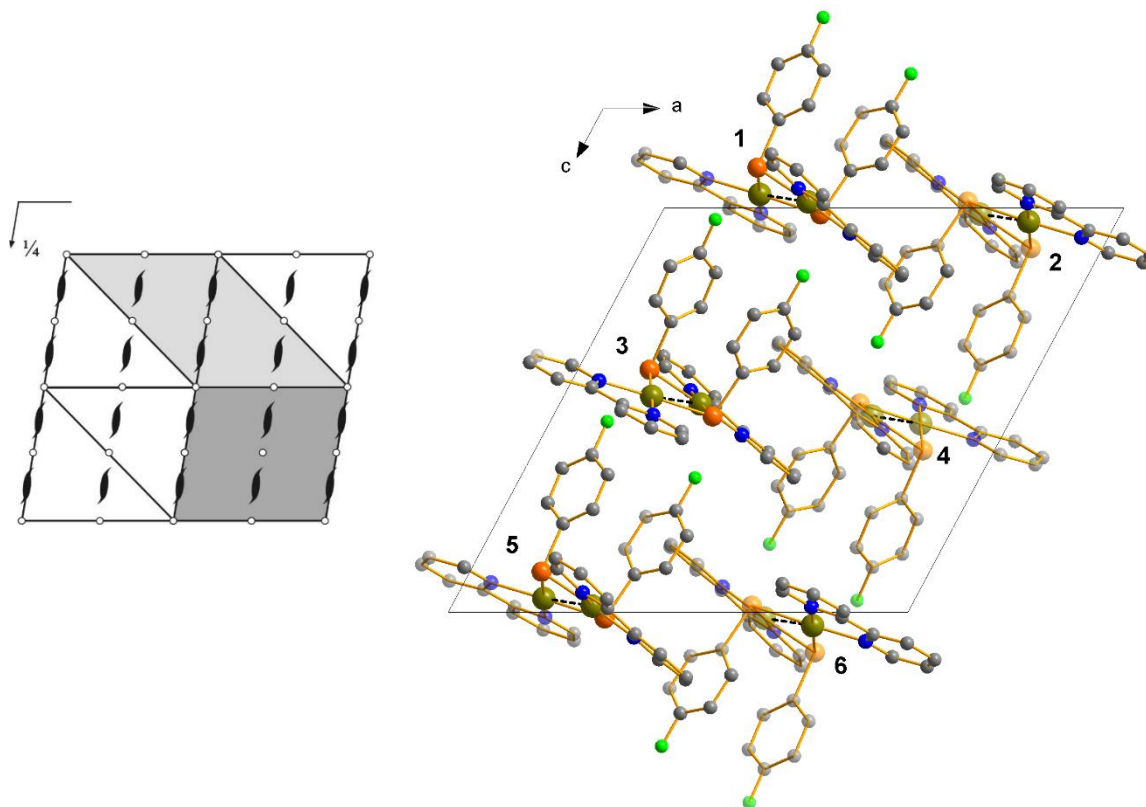
**Esquema 14.** Reação de obtenção do composto **6**.

A difração de raios X em monocristal evidenciou que o composto **6** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

A Figura 21 à esquerda, ilustra a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/c$ , os quais já foram mencionados para o composto **3**. À direita, está representada a projeção da cela unitária do composto **3** na direção cristalográfica  $[010]$ .

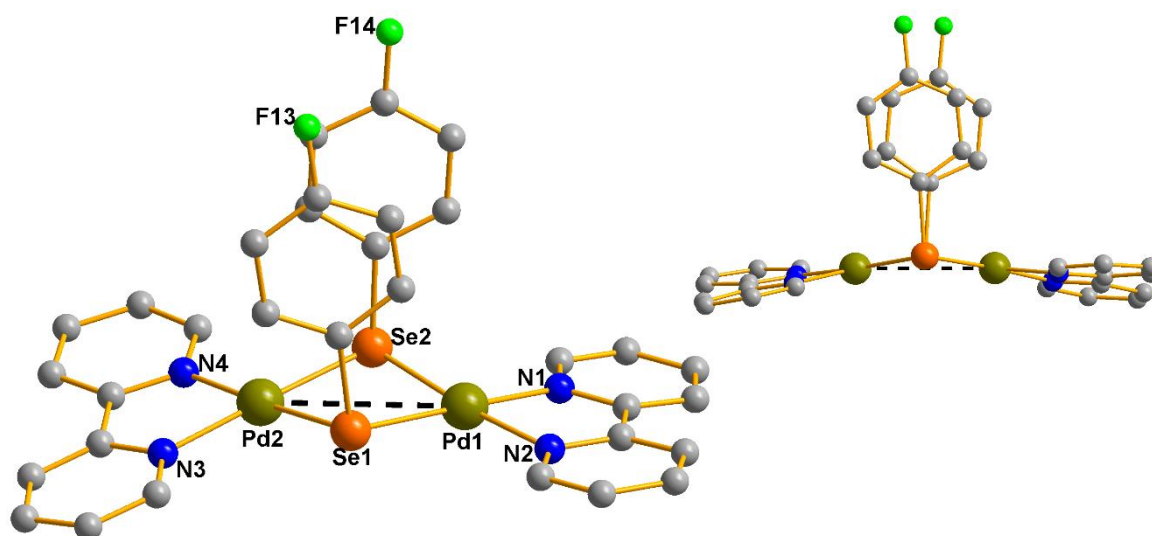
O centro de inversão no centro da cela unitária pode ser observado pelas moléculas 3 e 4 (a molécula 3 está situada à  $\frac{1}{2}$  abaixo do plano  $ac$  e a molécula 4 está à  $\frac{1}{2}$  acima do mesmo plano). Já as moléculas 1 e 2, 5 e 6, situadas exatamente no plano  $ac$ , com  $\frac{3}{4}$  da molécula abaixo (2 e 6) e  $\frac{3}{4}$  acima deste plano (1 e 5), são operadas por centros de inversão nas arestas da cela unitária. Os eixos de rotação-translação  $2_1$  (com rotação no plano  $ac$  e translação de  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ ) relacionam as moléculas 1 e 4, 5 e 4. A molécula 1 rotaciona no plano  $ac$  e desliza por  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$  representando a molécula 4. Da mesma forma, as moléculas 4 e 5 são operadas. Já o plano de espelhamento-deslizamento relaciona as moléculas 1 e 3, 3 e 5. A molécula 1, situada  $\frac{3}{4}$  acima do plano  $ac$ , é operada por um plano de espelhamento à  $\frac{1}{4}$  de  $b$  e desliza na direção de  $c$ , representando uma molécula que

está exatamente atrás da molécula 3. As moléculas 2 e 4, 4 e 6 estão relacionadas da mesma forma. Porém, quando a molécula 2 é espelhada e desliza na direção de  $c$ , esta representa a molécula 4 que aparece na figura.



**Figura 21.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  (cinza escuro) extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **6** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

A Tabela 3E (Anexo E) apresenta as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **6**. A análise por difração de raios X em monocristal demonstrou que o composto possui fórmula molecular  $[Pd_2(\mu-SeC_6H_4F-p)_2(bipy)_2](PF_6)_2$  e está representado na Figura 22.



**Figura 22.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**6**). Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação planar (levemente angulada) do composto.

O composto **6** é isoestrutural ao composto **3** e análogo ao composto **4**, porém o grupamento orgânico ligado ao átomo de selênio é o *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Além disso, a estrutura é planar levemente angulada com os ligantes bipy levemente distorcidos. As distâncias intramoleculares Pd...Pd (3,6088(2) Å) são mais afastadas e Se...Se (3,1241(1) Å) mais curtas quando comparadas ao composto **4**.

A estrutura molecular do complexo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{HgBr}_4)$ ,<sup>36</sup> reportado por Cechin *et. al.*, é muito similar à estrutura dos compostos **3**, **4** e **6**. Todas as estruturas possuem a unidade catiônica  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeAr})_2(\text{bipy})_2]^{2+}$ , com distâncias de ligação Pd-Se em torno de 2,40 Å, geometria quadrática para os átomos de paládio e piramidal trigonal para os átomos de selênio. A diferença entre as estruturas são os contra-íons, os grupamentos orgânicos dos ligantes selenolatos e a metodologia de síntese utilizada nas suas obtenções. No caso do complexo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{HgBr}_4)$ , foram utilizados como materiais de partida  $\{\text{Hg}(\text{SePh})_2\}_n$ , PdBr<sub>2</sub> e bipy, em uma reação de substituição de ligantes.

Quando se faz um comparativo entre os compostos **4** e **6**, que possuem selenolatos contendo grupos EWG na posição *para* do anel, *p*-Cl (**4**) e *p*-F (**6**), além de outras similaridades (nuclearidade, ambiente de coordenação e planaridade), percebe-se um leve alongamento nas distâncias de ligação Pd-Se do composto **6**

quando comparado ao composto **4**. A Tabela 6 apresenta o comparativo entre as distâncias e ângulos de ligação pertencentes aos compostos **4** e **6**.

**Tabela 6.** Ângulos ( $^{\circ}$ ) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos **4** e **6**.

	[Pd <sub>2</sub> (μ-SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -Cl) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	[Pd <sub>2</sub> (μ-SeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - <i>p</i> -F) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>6</b> )
Se–Pd	2,3955(6) – 2,4094(6)	2,3936(3) – 2,4267(3)
Pd–N	2,048(4) – 2,063(4)	2,0671(18) – 2,0791(18)
N–Pd–N	79,84(17) – 80,32(17)	79,76(7) – 80,19(7)
N–Pd–Se (diagonal)	177,42(11) – 178,63(12)	175,19(5) – 177,34(5)
N–Pd–Se (interno)	98,49(12) – 99,57(13)	98,08(5) – 101,79(5)
Pd–Se–Pd	95,39(2) – 95,70(2)	96,167(9) – 97,996(10)
Pd–Se–C	97,1(4) – 106,7(4)	96,49(6) – 104,00(7)
Pd⋯Pd (intramolecular)	3,5541(2)	3,6088(2)
Se⋯Se (intramolecular)	3,1382(2)	3,1241(1)

A espectroscopia no infravermelho ilustra informações sobre as bandas de absorção (estiramentos e deformações) pertencentes aos ligantes orgânicos (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sup>-</sup> e bipy contidas na estrutura do composto **6**, as quais são muito similares às do composto **4**, conforme seção 5.3.6 e Anexo B, Figura B6.

Os dados de espectrometria de massas revelam os picos dos fragmentos que comprovam a existência do composto **6**, na fase gás, [M – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> (pico base) e [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Além destes, são observados os fragmentos que se referem ao análogo trinuclear [M + Pd + 2(SeAr) – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> e [M + Pd + 2(SeAr) – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, ao análogo tetranuclear [M + 2Pd + 4(SeAr) – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> além do pico que contém [bipy + H]<sup>+</sup>. Os dados do espectro de massas gerado para o composto **6** podem ser vistos na seção 5.3.6 e Anexo C, Figuras C6a e C6b.

De acordo com o espectro de RMN de <sup>77</sup>Se para o composto **6**, são observados três sinais com deslocamentos químicos mais desblindados (74,28 ppm, 58,48 ppm e 7,22 ppm) que o deslocamento químico do composto **5**, que contém o ligante Se<sup>2-</sup>,

porém mais blindados que o deslocamento químico do  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  em 491,05 ppm.<sup>58</sup> Desta forma, há um indicativo de equilíbrio entre três espécies em solução. As informações referentes aos espectros de RMN do composto **6** e  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  podem ser encontradas no Anexo D – Figura D6a e Anexo F – Figura F7, respectivamente.

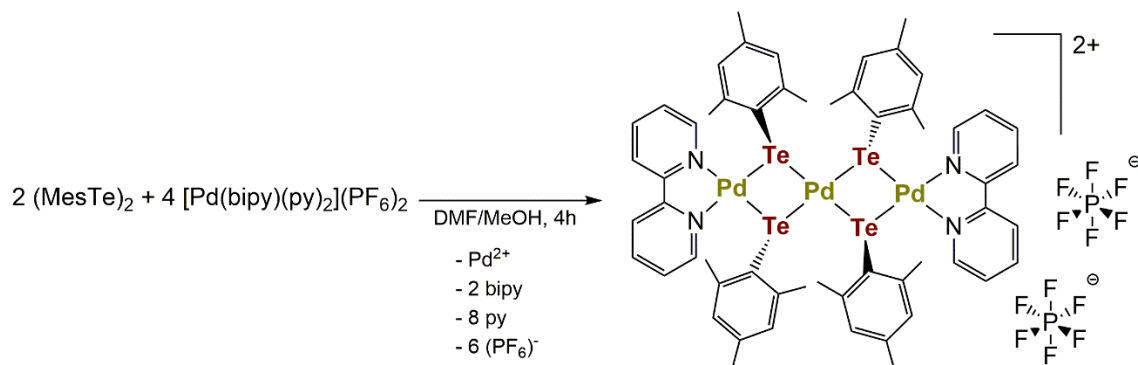
#### 4.3. Análise estrutural dos compostos de paládio derivados de $(\text{ArTe})_2$

Os compostos **7** – **10** foram obtidos através da adição oxidativa de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  à ligação Te–Te dos diteluretos de diarila, levando a um intermediário de  $\text{Pd}^{\text{IV}}$  instável que sofre eliminação redutiva para  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , como mencionado e proposto na seção 4.1 (Metodologia). Já o composto **11** foi obtido por uma reação de oxidação de Pd elementar por um aduto diiodado de  $(o\text{-PyTe})_2$  gerado *in situ* na reação.

Para os compostos **7** – **11**, os materiais de partida reagem sem necessidade de condições de refluxo ou aquecimento, uma vez que ligantes telurolato são mais reativos que ligantes selenolatos. As ligações Te–Te e Te–C são menos energéticas que as ligações Se–Se e Se–C e se rompem com maior facilidade sem auxílio de refluxo.<sup>39,40</sup>

##### 4.3.1. Composto $[\text{Pd}_3(\mu\text{-TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ (**7**)

A reação de  $(\text{MesTe})_2$  com a fonte de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  levou à formação do composto trinuclear **7**, análogo ao composto **1** que provém de  $(\text{MesSe})_2$ , análogo de selênio. O Esquema 15 representa a reação de obtenção do composto **7**, onde a estequiometria utilizada foi de 1:2 para  $(\text{MesTe})_2$  e  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.7.



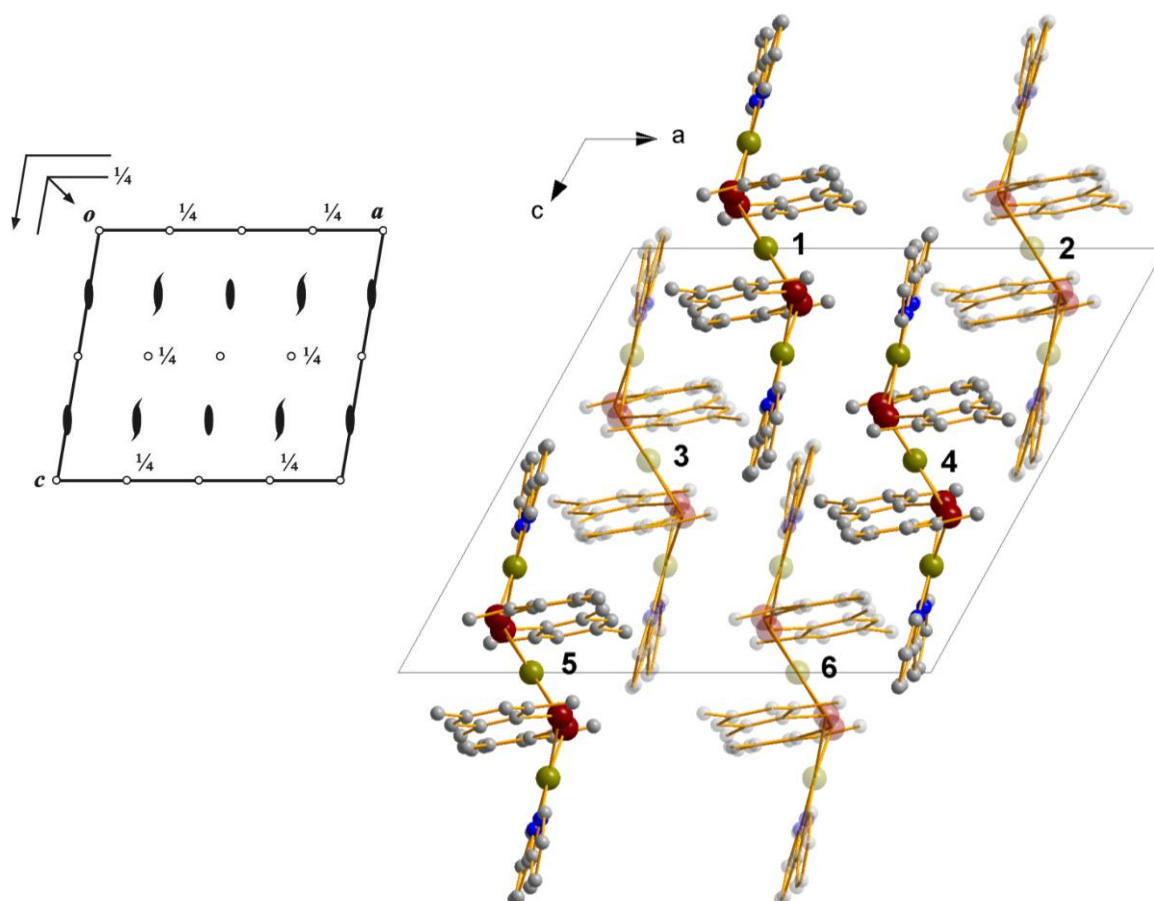
**Esquema 15.** Reação de obtenção do composto **7**.

Através da difração de raios X em monocristal, comprova-se que o composto **7** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $C2/c$  (número 15 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $C2/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local -1 pertencente ao mesmo.

A Figura 23 à esquerda, ilustra a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $C2/c$ : centros de inversão no plano  $ac$  e à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$ ; eixos de rotação de ordem 2, eixos de rotação-translação  $2_1$  (rotação de  $180^\circ$  no plano  $ac$  e translação de  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ ); plano de espelhamento-deslizamento  $c$  (espelho situado no plano  $ac$  e deslizamento na direção de  $c$ ) e plano de espelhamento-deslizamento  $n$  (espelho situado à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$  e deslizamento em  $n$ , onde  $n$  é diagonal do plano  $ac$ ). À direita, está representada a projeção da cela unitária do composto **7** na direção cristalográfica  $[010]$ . O centro de inversão no plano  $ac$  relaciona as moléculas 1 e 6, 3 e 4, uma vez que as moléculas em tons escuros estão situadas  $\frac{1}{4}$  à frente do plano  $ac$  e as moléculas em tons claros  $\frac{1}{4}$  atrás deste plano. Já os centros de inversão situados à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$  estão exatamente em cima dos átomos de paládio centrais das moléculas 2, 3 e 6, as quais também estão situadas à  $\frac{1}{4}$  do plano. Logo, estes centros de inversão relacionam metade de cada uma das moléculas e podem ser visualizados pelos grupamentos mesitila destas moléculas. Os eixos de rotação de ordem 2 relacionam as moléculas 1 e 4 em tons escuros, 3 e 6 em tons claros, pela rotação de  $180^\circ$  no plano  $ac$ . Os eixos de rotação-translação  $2_1$  relacionam as moléculas 1 e 3, 2 e 4, 3 e 5, 4 e 6. A molécula 1, situada  $\frac{1}{4}$  à frente do



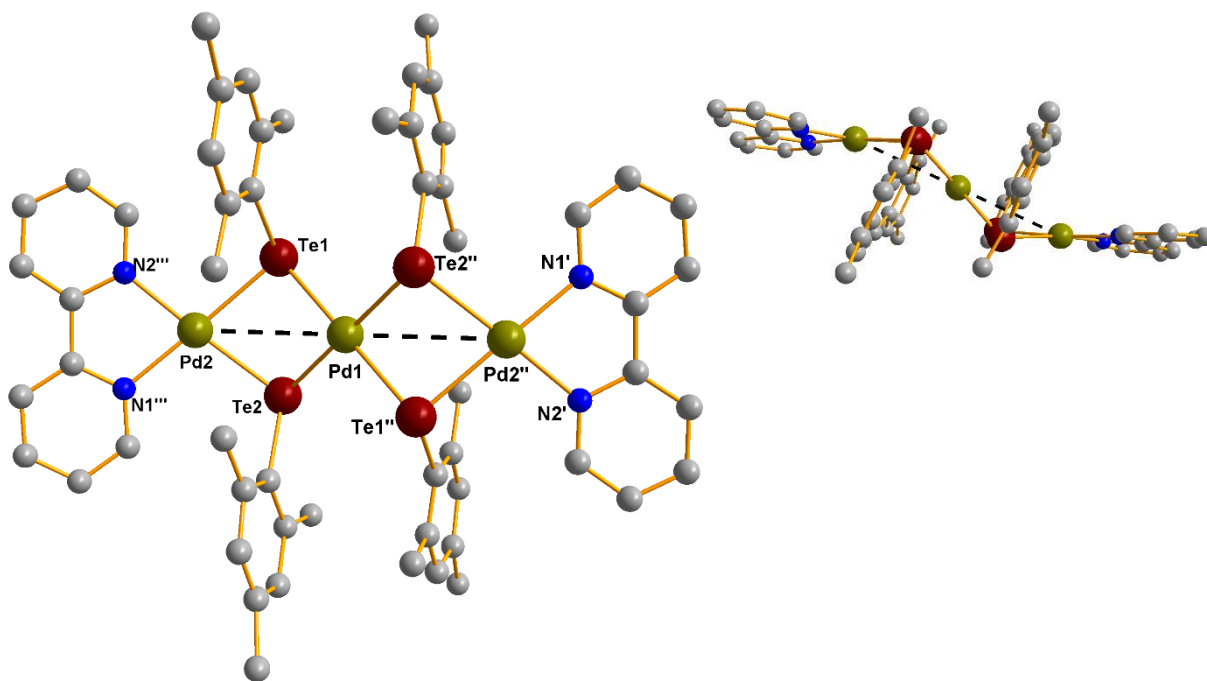
plano  $ac$ , gira  $180^\circ$  e desliza na direção de  $b$ , gerando a molécula 3, situada  $\frac{1}{4}$  atrás deste plano. Da mesma forma as moléculas 2 e 4, 3 e 5, 4 e 6 estão relacionadas. O plano de espelhamento-deslizamento  $c$  relaciona as moléculas 1 e 3, 3 e 5, 2 e 4, 4 e 6. A molécula 1 em tons escuros e situada  $\frac{1}{4}$  à frente do plano  $ac$ , espelha e desliza por  $\frac{1}{2}$  na direção de  $c$ , gerando a molécula 3, em tons claros e situada  $\frac{1}{4}$  atrás deste plano. Da mesma forma as outras moléculas estão relacionadas entre si. E o espelhamento-deslizamento  $n$  está situado à  $\frac{1}{4}$  de  $b$  exatamente cortando metade das moléculas 3 e 6, em tons claros e situados também à  $\frac{1}{4}$  de  $b$ . Ou seja, metade da molécula 3 espelha gerando sua outra metade, a qual desliza na direção de  $n$  (diagonal do plano  $ac$ ), gerando a molécula 6.



**Figura 23.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na célula unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $C2/c$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da célula unitária do composto **7** na direção cristalográfica  $[010]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

A Tabela 4E (Anexo E) apresenta as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **7**. Após

coletar os dados necessários e refinar a estrutura cristalina do composto **7**, determinou-se que esta apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ , conforme representado na Figura 24.



**Figura 24.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3(\mu\text{-TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**). Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação em “escada” do composto. Operação de simetria: ( ' ) =  $-0,5+x, 1,5-y, -0,5+z$ ; ( '' ) =  $0,5-x, 1,5-y, 1-z$ ; ( ''') =  $1-x, y, 1,5-z$ .

O composto trinuclear **7** é análogo ao composto **1**, onde os átomos de paládio são conectados por pontes  $\mu\text{-(MesTe)}^-$  ao invés de  $\mu\text{-(MesSe)}^-$ , como em **1**. Estes compostos são similares quanto aos ambientes de coordenação, conformação estrutural e geometrias dos átomos de paládio e calcogênio envolvidos. Porém, possuem ângulos e distâncias de ligação levemente diferentes devido ao raio do átomo de telúrio ser maior que do átomo de selênio, como pode ser visualizado na Tabela 7. As distâncias de ligação Pd–Te para o composto **7** variam de 2,583(2) a 2,5862(15) Å.

Devido ao impedimento estérico dos grupamentos mesitila volumosos, o composto **7** possui conformação “zig-zag” e ligantes  $(\text{MesTe})^-$  em configuração *anti*, da mesma forma que para o composto **1**. Isto permite uma aproximação intramolecular

Pd...Pd de 3,6757(16) Å além de intramolecular Te...Te de 3,2718(26) Å ( $\sum_{rc} \text{Pd/Pd} = 2,78$  Å;  $\sum_{rdw} \text{Pd/Pd} = 4,1$  Å;  $\sum_{rc} \text{Te/Te} = 2,76$  Å;  $\sum_{rdw} \text{Te/Te} = 4,2$  Å).<sup>44,45</sup>

A Tabela 7 apresenta um comparativo entre as distâncias e ângulos de ligação para os compostos análogos **1** e **7**.

**Tabela 7.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos **1** e **7**.

	[Pd <sub>3</sub> (μ-SeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>1</b> )	[Pd <sub>3</sub> (μ-TeMes) <sub>4</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )
E-Pd (central)	2,4222(7) – 2,4394(7)	2,5846(15) – 2,5862(15)
E-Pd (terminal)	2,4157(7) – 2,4294(7)	2,583(2) – 2,585(2)
Pd-N	2,081(5) – 2,102(5)	2,101(17) – 2,13(2)
N-Pd-N	79,46(18) – 79,32(19)	78,9(8)
N-Pd-E (diagonal)	176,57(13) – 178,97(14)	173,8(6) – 175,8(7)
N-Pd-E (interno)	99,67(13) – 102,53(13)	99,6(5) – 103,3(7)
Pd-E-Pd	90,27(2) – 93,10(3)	90,60(6) – 90,68(6)
E-Pd-E (diagonal)	174,01(3) – 178,88(3)	180
E-Pd-E (interno)	78,14(2) – 102,68(3)	90,68(6) – 101,49(6)
Pd-E-C	107,88(16) – 115,75(18)	105,1(7) – 110,0(8)

Operação de simetria para **7**: -0,5+x, 1,5-y, -0,5+z; (") = 0,5-x, 1,5-y, 1-z; (") = 1-x, y, 1,5-z.

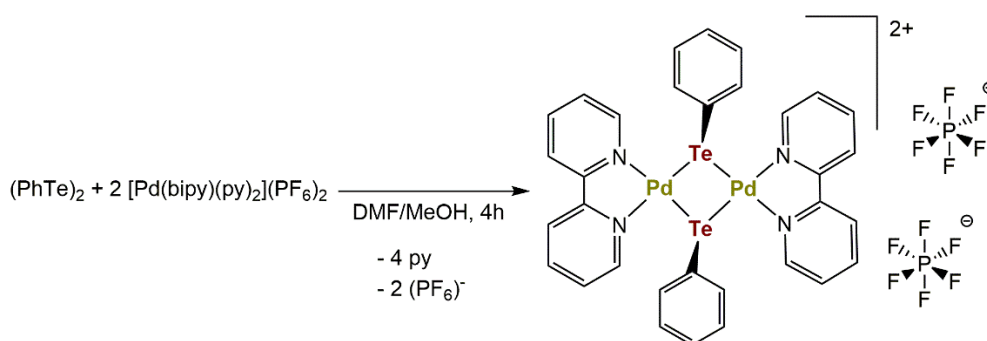
A espectroscopia no infravermelho identifica as bandas de absorção (estiramentos e deformações) que se referem aos ligantes orgânicos (MesTe) e bipy, as quais são similares às do composto **1** e podem ser verificadas na seção 5.3.7 e Anexo B, Figura B7.

#### 4.3.2. Composto [Pd<sub>2</sub>(μ-TePh)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**8**)

O composto dinuclear **8** é análogo ao composto **3**, o qual é derivado de (PhSe)<sub>2</sub>. Desta forma, na tentativa de isolar o produto dinuclear **8**, realizou-se a mesma metodologia de obtenção do composto dinuclear **3**. Porém, o polímero {Pd(TePh)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>,

previamente sintetizado, não reage, pois não é transferido da suspensão para a solução quando a reação é submetida até 60 °C. Em temperaturas mais altas, ocorre a clivagem Te–C e conseqüente perda de telúrio elementar.

Assim, o composto **8** é obtido pela reação ilustrada no Esquema 16, onde a estequiometria utilizada foi de 1:2 para  $(\text{PhTe})_2$  e  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.8.

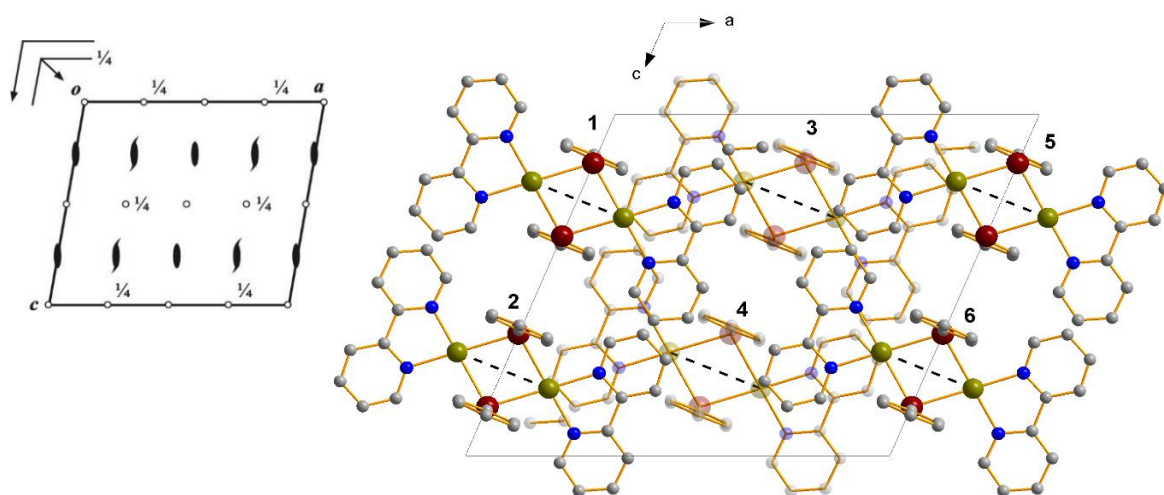


**Esquema 16.** Reação de obtenção do composto **8**.

A difração de raios X em monocristal comprova que o composto **8** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $C2/c$  (número 15 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $C2/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 2 pertencente ao mesmo.

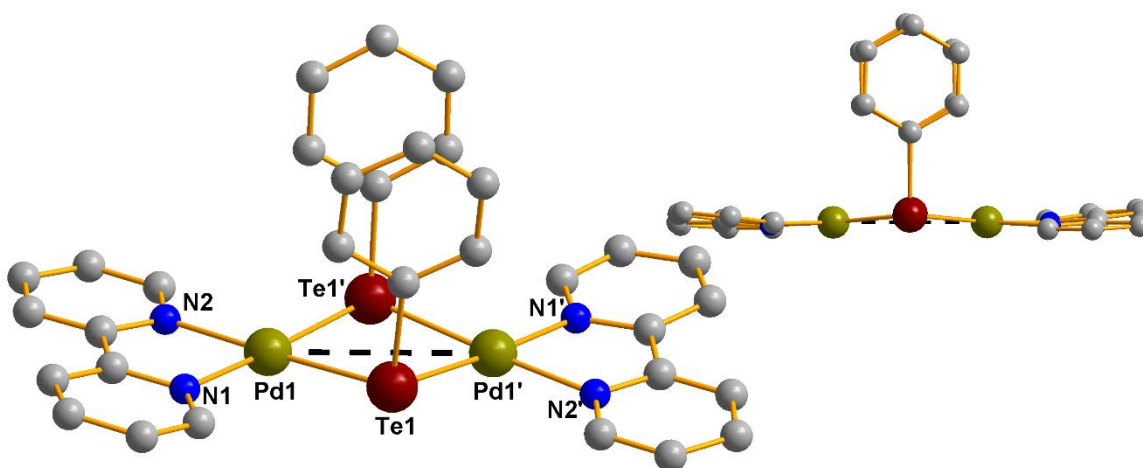
A Figura 25 à esquerda, ilustra a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $C2/c$ , os quais já foram mencionados para o composto **7**. À direita na mesma figura, está representada a projeção da cela unitária do composto **8** na direção cristalográfica  $[010]$ . O centro de inversão, situado no centro da cela no plano  $ac$ , relaciona as moléculas 1 e 6, 2 e 5. Estas moléculas em tons escuros estão situadas no plano  $ac$ , onde as moléculas 1 e 5 possuem as fenilas situadas atrás do plano  $ac$  e apontadas para trás e o resto da estrutura situada na frente do plano  $ac$ . Já as moléculas 2 e 6 estão ao contrário, contendo as fenilas na frente do plano  $ac$  e apontadas para frente e o resto da estrutura situada atrás deste mesmo plano. Já os centros de inversão situados à  $\frac{1}{4}$  do plano  $ac$  relacionam as moléculas 1 e 4, 4 e 5, 2

e 3, 3 e 6. A molécula 1 se situa no plano  $ac$  com as fenilas apontadas para trás e a molécula 4 se situa à  $\frac{1}{2}$  do mesmo plano com as fenilas apontadas para frente. Da mesma forma as outras moléculas já citadas estão relacionadas. Os eixos de rotação de ordem 2 estão situados exatamente no centro de cada molécula, gerando a mesma após o giro de  $180^\circ$ . Os eixos de rotação-translação  $2_1$  relacionam as moléculas 1 e 3, 3 e 5, 2 e 4, 4 e 6, pela rotação de  $180^\circ$  das moléculas em tons escuros e situadas no plano  $ac$ , seguida de translação por  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ , gerando as moléculas em tons claros. O plano de espelhamento-deslizamento  $c$  relaciona as moléculas 1 e 2, 5 e 6, uma vez que este plano se situa exatamente na metade destas moléculas. A molécula 1, que possui as fenilas situadas atrás do plano  $ac$  e apontadas para trás e o resto da estrutura situada na frente do plano, é espelhada e transladada na direção de  $c$ , gerando a molécula 2, que possui as fenilas situadas na frente do plano  $ac$  e apontadas para frente e o resto da estrutura situada atrás do plano  $ac$ . Da mesma forma, as moléculas 5 e 6 estão relacionadas. E o plano de espelhamento-deslizamento  $n$  relaciona as moléculas 1 e 4, 3 e 6. A molécula 1, em tons escuros e situada no plano  $ac$  com as fenilas apontadas para trás, espelha e desliza em  $n$  (diagonal do plano  $ac$ ) gerando a molécula 4, em tons claros e situada à  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  com as fenilas para frente. Da mesma forma, as moléculas 3 e 6 estão relacionadas.



**Figura 25.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $C2/c$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **8** na direção cristalográfica  $[010]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

A Tabela 4E (Anexo E) apresenta as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **8**. Após, determinou-se que este composto apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ , conforme representado na Figura 26.



**Figura 26.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**8**). Os átomos de hidrogênio e os contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação planar do composto. Operação de simetria: (') 1-x, y, 1,5-z.

A estrutura cristalina do composto **8** apresenta desordem posicional dos átomos de flúor pertencentes aos contra-íons, conforme Figura A9 no Anexo A. Os átomos desordenados foram nomeados como F1A, F2A, F3A, F4A, F5A, F6A, F1B, F2B, F3B, F4B, F5B e F6B e a solução da desordem se procedeu da mesma maneira que para o composto **2**. Posteriormente, verificou-se que a probabilidade ocupacional dos átomos desordenados denominados FA é de 71% e FB de 29%.

Este composto é análogo ao composto **3**, que contém o ligante (PhSe)-, possuindo mesma nuclearidade, ambientes de coordenação e geometrias para os átomos de paládio e calcogênio, onde os ângulos e distâncias de ligação são diferentes devido ao aumento do raio do átomo de telúrio quando comparado ao átomo de selênio (Tabela 8).

O composto **8** é o mais planar dos compostos citados até então, permitindo que as distâncias Pd...Pd intramoleculares sejam mais afastadas (3,9327(5) Å) e as distâncias Te...Te intramoleculares mais curtas (3,2432(4) Å) quando comparadas às do composto trinuclear **7**, o qual possui conformação "zig-zag". As distâncias de

ligação Pd–Te variam de 2,5562(5) a 2,5566(5) Å, mais curtas quando comparadas às do composto **7**.

**Tabela 8.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos **3** e **8**.

	[Pd <sub>2</sub> (μ-SePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	[Pd <sub>2</sub> (μ-TePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )
E–Pd	2,3798(7) – 2,4125(7)	2,5562(5) – 2,5566(5)
Pd–N	2,061(4) – 2,066(4)	2,104(4) – 2,109(4)
N–Pd–N	79,74(17) – 80,05(17)	79,08(16)
N–Pd–E (diagonal)	176,75(12) – 179,30(12)	176,18(10) – 177,89(10)
N–Pd–E (interno)	97,93(12) – 100,63(12)	100,50(11) – 101,51(11)
Pd–E–Pd	95,74(2) – 97,03(2)	100,580(17)
Pd–E–C	101,11(15) – 103,76(15)	96,46(11) – 97,63(12)

Operação de simetria para **8**: (') 1-x, y, 1,5-z.

Os dados referentes à espectroscopia no infravermelho apresentam bandas de absorção (estiramentos e deformações) pertencentes aos ligantes (PhTe)<sup>-</sup> e bipy em regiões muito similares às do composto isoestrutural de selênio **3**. Estas informações podem ser visualizadas na seção 5.3.8 e Anexo B, Figura B9.

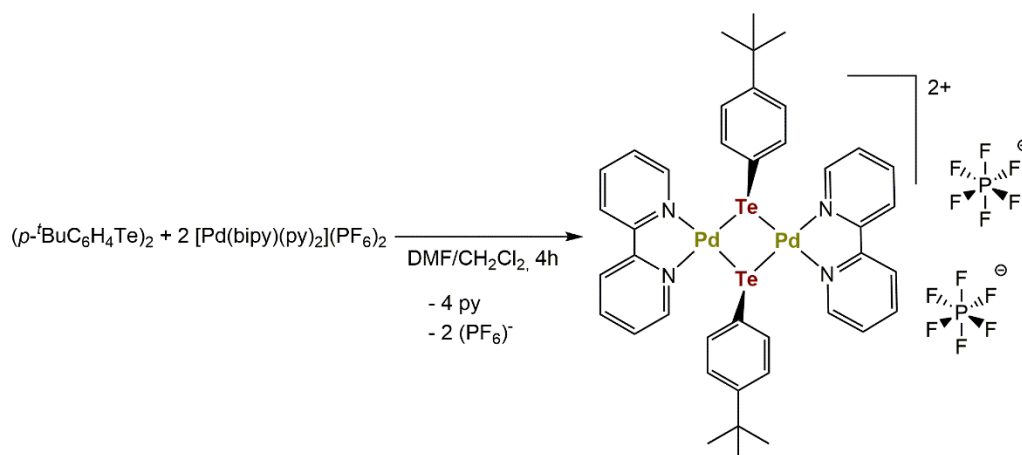
Na espectrometria de massas, o composto **8** é identificado pelo pico base que contém o fragmento [M – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> além do pico que se refere ao fragmento [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Também é encontrado no espectro o fragmento [bipy + H]<sup>+</sup>. Não são encontrados picos relativos aos análogos trinuclear e tetranuclear para este composto na fase gás. Os dados de espectrometria de massas para este composto podem ser encontrados na seção 5.3.8 e Anexo C, Figuras C8a e C8b.

O espectro de RMN <sup>125</sup>Te para o composto **8** demonstra dois sinais com deslocamentos químicos blindados (204,84 e 144,88 ppm) quando comparados ao deslocamento químico do (PhTe)<sub>2</sub> em 420,05 ppm<sup>59</sup>, indicando um equilíbrio entre duas espécies em solução. As informações referentes aos espectros de RMN para o composto **8** e (PhTe)<sub>2</sub> podem ser encontradas no Anexo D – Figura D8 e Anexo F – Figura F2, respectivamente.

#### 4.3.3. Composto $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{tBu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$ (**9**)

Optou-se por utilizar como material de partida o pré-ligante  $(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$  contendo um substituinte EDG, e obteve-se o composto **9** com nuclearidade  $n = 2$ . Este substituinte terc-butila ( $t\text{Bu}$ ), na posição *para* do anel aromático, não foi efetivo doador de densidade eletrônica para aumentar a basicidade do ligante telurolato o suficiente para a formação de um produto com nuclearidade maior que dois. Além disso, há um grande impedimento estérico ocasionado pelos substituintes que também dificultou o aumento da nuclearidade.

O Esquema 17 representa a reação de obtenção do composto **9**, onde a estequiometria utilizada foi de 2:3 para  $(p\text{-tBuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$  e  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ , respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.9.



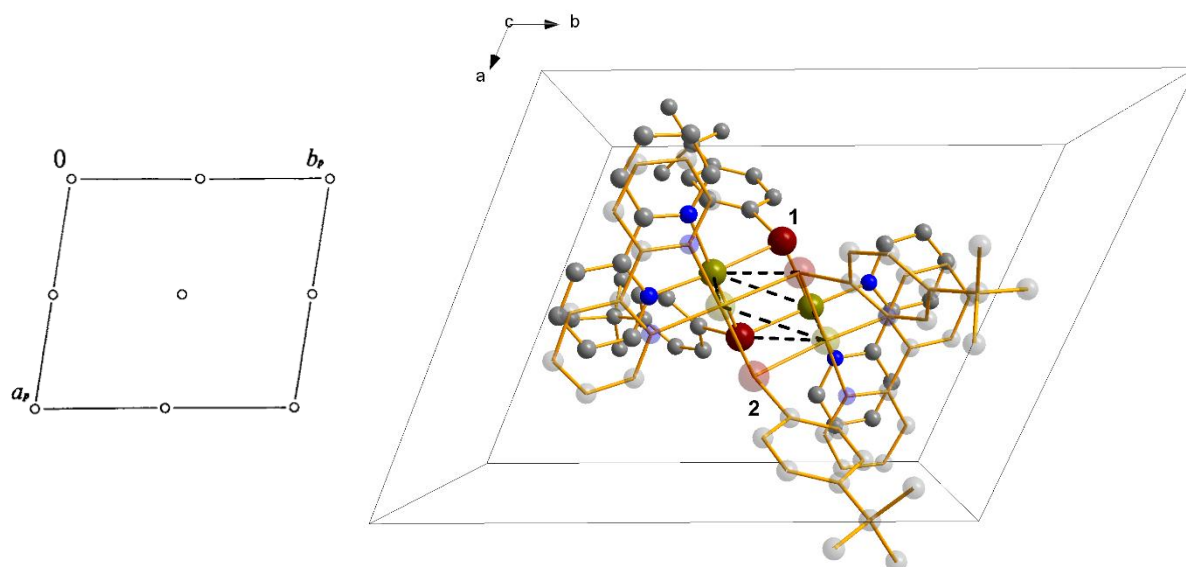
Esquema 17. Reação de obtenção do composto **9**.

De acordo com a difração de raios X em monocristal, pode-se concluir que o composto **9** cristaliza no sistema cristalino Triclínico, grupo espacial  $P\bar{1}$  (número 2 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P\bar{1}$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de duas moléculas inteiras devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

A Figura 27 à esquerda, ilustra a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P\bar{1}$ : centros de inversão. À direita, está representada a

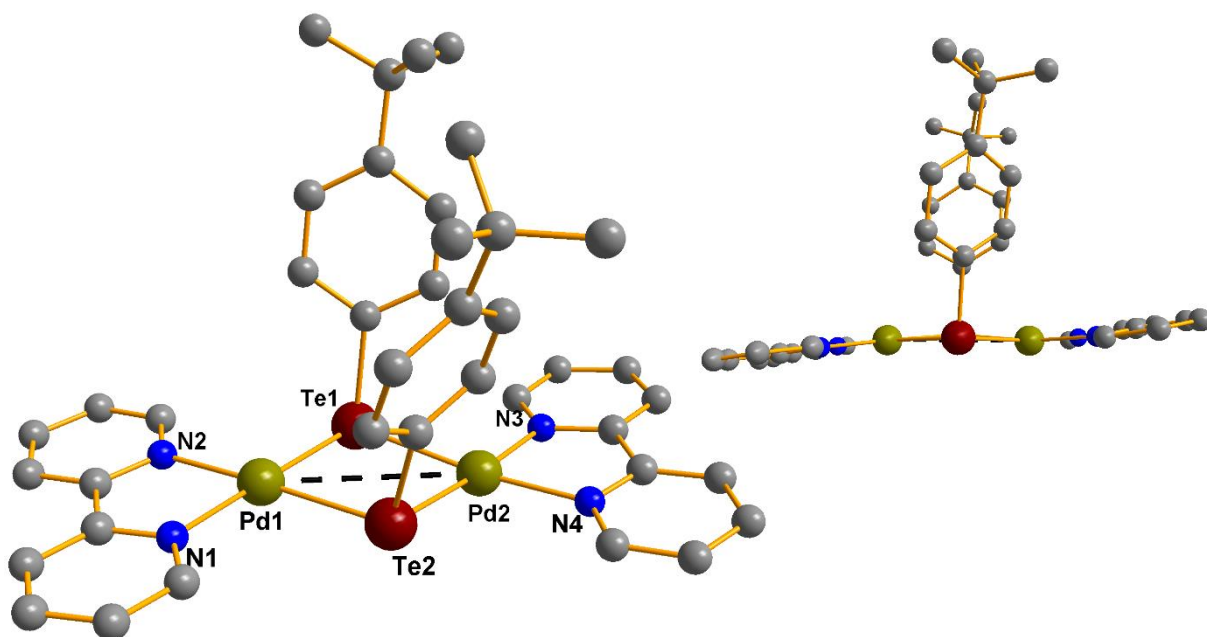


projeção da cela unitária do composto **9** na direção cristalográfica [001]. O centro de inversão no centro da cela unitária relaciona a molécula 1 em tons escuros, à  $\frac{1}{4}$  de  $c$ , com a molécula 2 em tons claros, à  $\frac{3}{4}$  de  $c$ .



**Figura 27.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Triclínica vinculada ao grupo espacial  $P\bar{1}$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **9** na direção cristalográfica [001]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio, o solvato e os contra-íons.

A Tabela 5E (Anexo E) apresenta as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **9**. Após, verificou-se que este apresenta fórmula molecular  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{Bu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2\text{-DMF}$ , conforme representado na Figura 28.



**Figura 28.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4'\text{Bu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2\cdot\text{DMF}$  (**9**). Os átomos de hidrogênio, solvato e contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação planar do núcleo do composto onde as bipy se encontram levemente anguladas.

O composto **9** é dinuclear e análogo ao composto **8**, porém os átomos de paládio conectados por pontes  $\mu\text{-}(p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Te})^-$ . Suas similaridades estão relacionadas à nuclearidade, ambientes de coordenação e geometria dos átomos de paládio e calcogênios.

Para o composto **9**, a planaridade do núcleo  $\text{Pd}_2\text{Te}_2$  e os ângulos de ligação  $\text{Pd}\text{-Te}\text{-Pd}$  são levemente maiores que para o composto **8**, ocasionando o maior afastamento intramolecular  $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$  de  $3,9575(17)$  Å e menor encurtamento  $\text{Te}\cdots\text{Te}$  de  $3,2329(16)$  Å quando comparado com **8**. As distâncias de ligação  $\text{Pd}\text{-Te}$  variam de  $2,5486(11)$  a  $2,5684(11)$  Å, similares às de **8**. A Tabela 9 apresenta um comparativo entre as distâncias e ângulos de ligação dos compostos **8** e **9**, uma vez que estes são isoestruturais derivados de telúrio.

**Tabela 9.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos **8** e **9**.

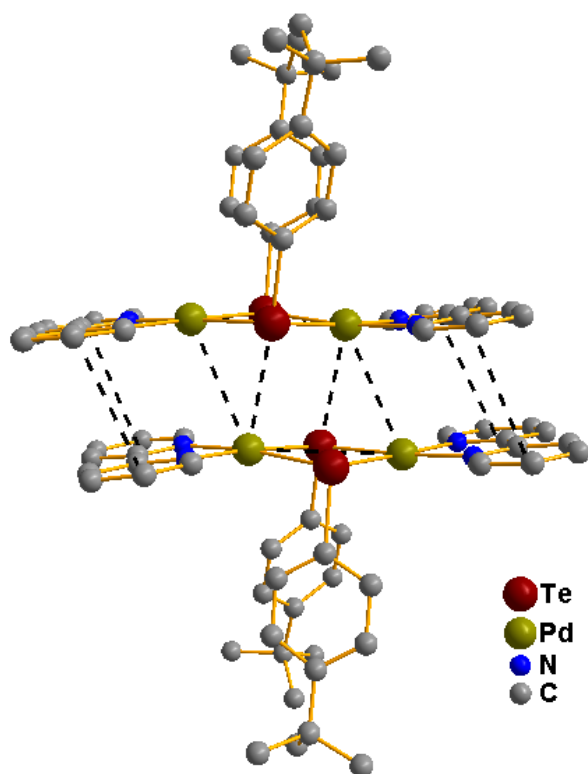
	[Pd <sub>2</sub> (μ-TePh) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	[Pd <sub>2</sub> (μ-TeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>t</sup> Bu- p) <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )
Te–Pd	2,5562(5) – 2,5566(5)	2,5486(11) – 2,5684(11)
Pd–N	2,104(4) – 2,109(4)	2,105(5) – 2,109(5)
N–Pd–N	79,08(16)	78,6(2) – 79,03(19)
N–Pd–Te (diagonal)	176,18(10) – 177,89(10)	173,09(12) – 178,10(13)
N–Pd–Te (interno)	100,50(11) – 101,51(11)	99,58(13) – 102,60(14)
Pd–Te–Pd	100,580(17)	100,98(4) – 101,76(4)
Pd–Te–C	96,46(11) – 97,63(12)	96,90(15) – 103,02(17)
Pd⋯Pd (intramolecular)	3,9327(5)	3,9575(17)
Te⋯Te (intramolecular)	3,2432(4)	3,2329(16)

Pode-se verificar, pela difração de raios X, que o composto **9** é o único que apresenta aproximações Pd⋯Pd intermoleculares de 3,6230(18) Å entre moléculas aos pares, na rede cristalina, e estes valores são menores que suas aproximações intramoleculares. Além disso, apresenta interações intermoleculares Pd⋯Te de 3,6140(15) Å, Te⋯Te de 3,8310(17) Å (Figura 29).

Essas interações intermoleculares, que ocorrem entre as unidades catiônicas aos pares na rede cristalina do composto **9**, podem ser reforçadas por interações  $\pi$ -stacking (calculado pela distância interplanar dos átomos centroides dos anéis aromáticos dos ligantes bipy) de 3,5442(16) a 3,6167(16) Å.<sup>60,61</sup> Ou, então, as unidades catiônicas aos pares na rede cristalina são estabilizadas pela combinação sinérgica de interações intermoleculares Pd⋯Pd, Pd⋯Te, Te⋯Te e  $\pi$ -stacking, no estado sólido (Figura 29).

A estabilização de moléculas na rede cristalina pela combinação sinérgica de interações Pd⋯Pd e  $\pi$ -stacking<sup>30</sup> tem precedentes na literatura, os quais foram determinadas por DRX e cálculos de DFT. O complexo [Pd(bipy)<sub>2</sub>(μ-P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)], sintetizado e caracterizado por Marino *et. al.*,<sup>34</sup> possui um arranjo supramolecular em cadeia

formado por interações intra- e intermoleculares Pd...Pd de 3,0366(3) e 4,5401(3) Å, respectivamente, além de interações intramoleculares  $\pi$ -stacking entre os ligantes bipy em torno de 3,5 Å. Cálculos de DFT comprovam que há uma combinação de interações intramoleculares Pd...Pd e  $\pi$ -stacking atuando simultaneamente na estabilização deste arranjo supramolecular.



**Figura 29.** Aproximações intermoleculares Pd...Pd, Te...Pd, Te...Te e  $\pi$ -stacking contidas entre unidades catiônicas aos pares no empacotamento cristalino do composto **9**. Os átomos de hidrogênio, solvato e contra-íons foram omitidos para maior clareza.

A espectroscopia de infravermelho exhibe as bandas de absorção (estiramentos e deformações) dos grupamentos orgânicos dos ligantes ( $\text{TeC}_6\text{H}_4$ -*p*-*t*Bu)<sup>-</sup> e bipy, as quais são similares às do composto **8**, porém o composto **9** ainda contém  $\nu_{\text{C-H}}$  alifático proveniente dos substituintes *t*Bu e além de  $\nu_{\text{N-Calif}}$  e  $\nu_{\text{C=O}}$  pertencentes ao solvato de DMF. Os dados do espectro obtido podem ser visualizados na seção 5.3.9 e Anexo B, Figura B9.

O composto **9** segue o mesmo comportamento do composto **8** na fase gás, onde a espectrometria de massas o detecta pelo pico base que se refere ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$ , além de ser caracterizado pelo pico que contém o fragmento  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ .

Basicamente, estes são os dois picos mais intensos e não há picos referentes aos análogos trinuclear e tetranuclear. Pode ser verificado também o pico que contém o fragmento [bipy + H]<sup>+</sup>. Os dados referentes à espectrometria de massas podem ser visualizados na seção 5.3.9 e Anexo C, Figuras C9a e C9b.

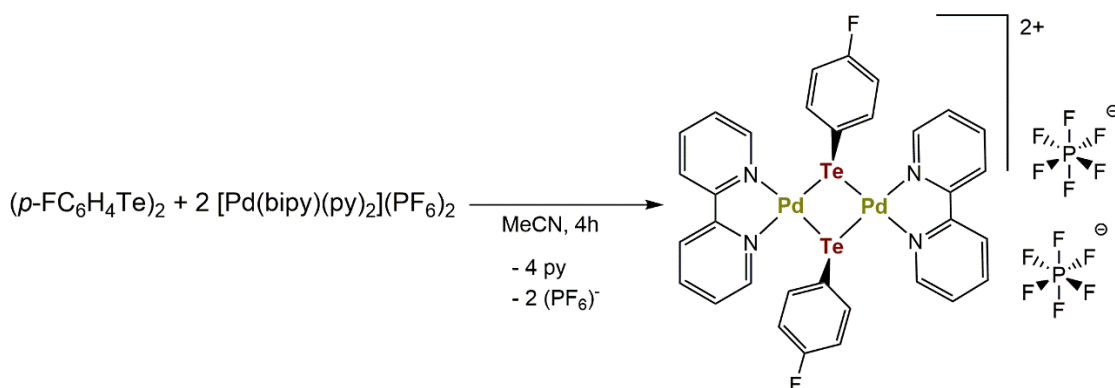
Verificam-se dois sinais, no espectro de RMN <sup>125</sup>Te, com deslocamentos químicos blindados (193,49 e 125,81 ppm) quando comparados ao deslocamento químico do (*p*-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> em 405,55 ppm<sup>59</sup>. Esse comportamento indica que há equilíbrio entre duas espécies em solução. As informações referentes aos espectros de RMN para o composto **9** e (*p*-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> podem ser encontradas no Anexo D – Figura D9 e Anexo F – Figura F5, respectivamente.

#### 4.3.4. Composto [Pd<sub>2</sub>(μ-TeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-*p*)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**10**)

Para a síntese do composto **10**, o (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> utilizado contém um forte EWG assim como para a reação de obtenção de **6**, em que é utilizado (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub>. Porém, no caso de **10** não há necessidade de refluxo na reação, não houve clivagem da ligação Te–C e a estrutura possui grupamentos arilteluroolato, diferente de **6**.

Pode-se verificar as diferenças na reatividade dos (ArE)<sub>2</sub> contendo selênio ou telúrio, onde o análogo de selênio, (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> só reage com a fonte de Pd<sup>II</sup> sob condições de refluxo com a consequente quebra da ligação Se–C, embora esta seja mais forte que a ligação Te–C (em temperaturas mais brandas).

O Esquema 18 ilustra a reação de obtenção do composto **10**, onde a estequiometria utilizada foi de 1:2 para (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> e [Pd(bipy)(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente, conforme descrição na seção 5.3.10.



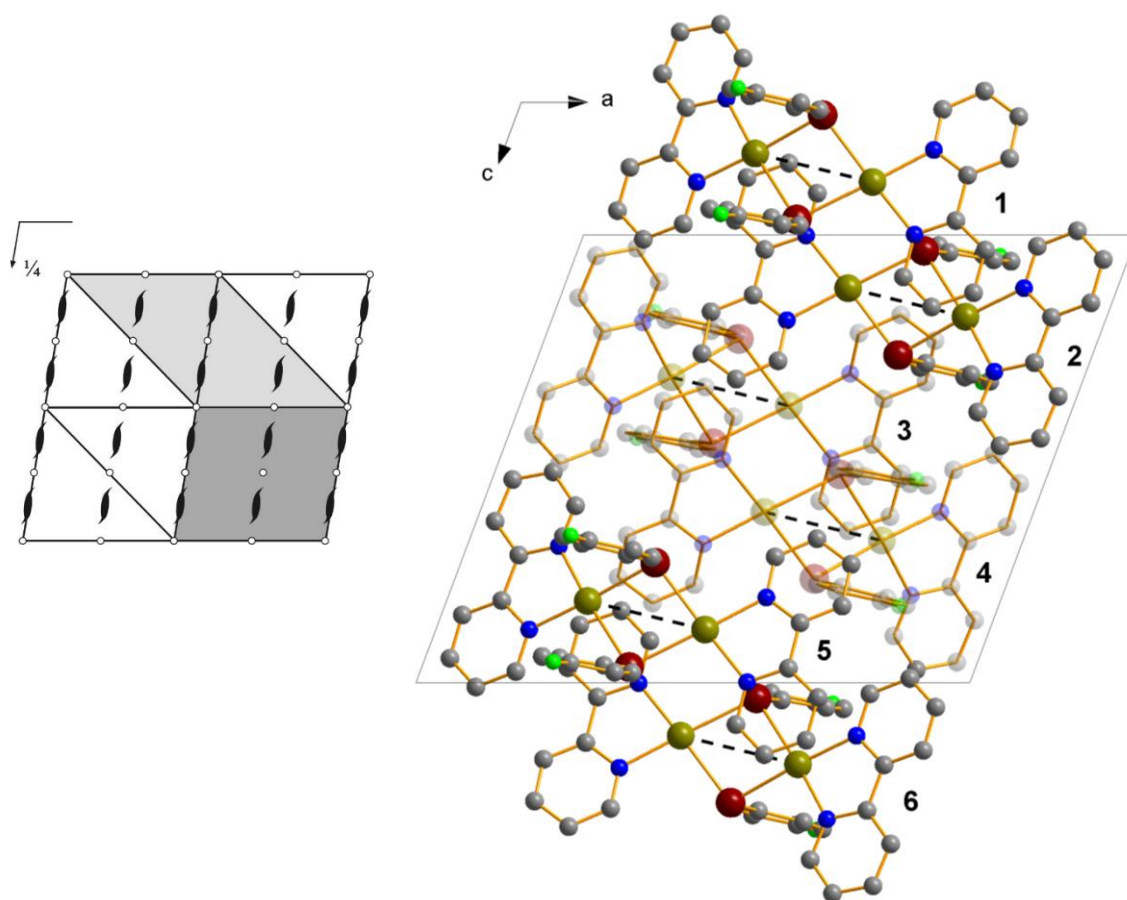
**Esquema 18.** Reação de obtenção do composto **10**.

A análise por difração de raios X em monocristal determinou que o composto **10** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $P2_1/c$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/c$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de quatro moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local 1 pertencente ao mesmo.

Na Figura 30 à esquerda, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/c$ , os quais já foram mencionados para **3**. À direita, está representada a projeção da cela unitária do composto **10** na direção cristalográfica [010].

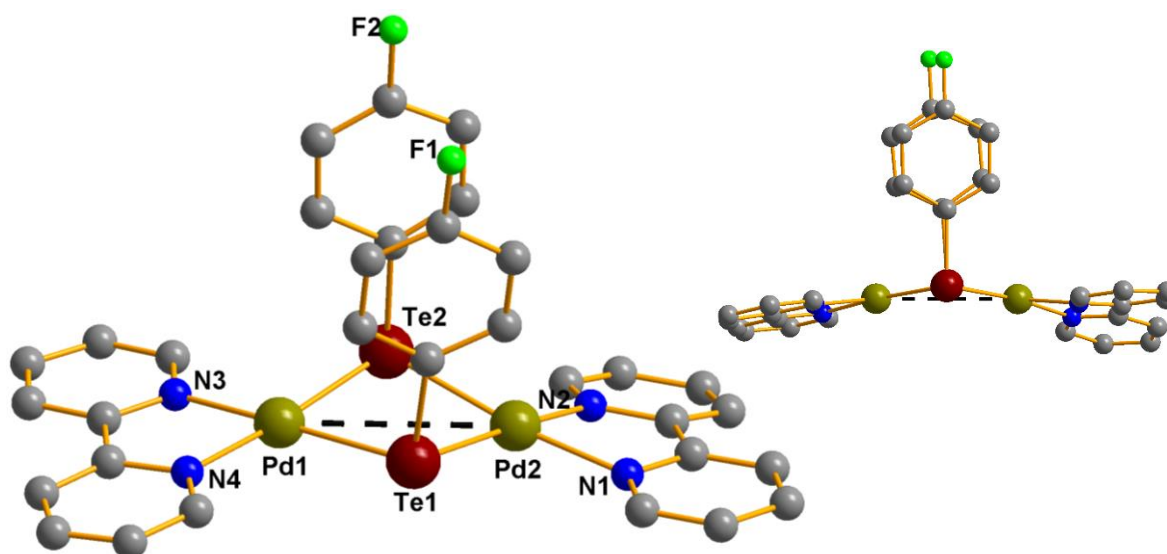
As moléculas 3 e 4 estão relacionadas pelo centro de inversão no centro da cela unitária. Embora seja de difícil visualização, a molécula 3 está posicionada abaixo de  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  com as fenilas apontando para trás deste plano e a molécula 4 acima de  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  com as fenilas apontando para a frente deste plano. Os eixos de rotação-translação  $2_1$  relacionam as moléculas 1 e 2 com as moléculas 3 e 4. As moléculas 1 e 2 em tons escuros, que se encontram no plano  $ac$ , são operadas por uma rotação de ordem 2, seguida de translação por  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ , gerando as moléculas 3 e 4, que se encontram a  $\frac{1}{2}$  do plano  $ac$  em tons claros. Da mesma forma, as moléculas 3 e 4, 5 e 6 estão relacionadas.

O plano de espelhamento-deslizamento à  $\frac{1}{4}$  de  $b$  relaciona as moléculas 1 e 2 com as moléculas 3 e 4. As moléculas 1 e 2 em tons escuros e situadas no plano  $ac$  são operadas pelo plano de espelhamento à  $\frac{1}{4}$  de  $b$ , seguidas de deslizamento por  $\frac{1}{2}$  na direção de  $c$ , gerando as moléculas 3 e 4. Da mesma forma, as moléculas 3 e 4 estão relacionadas com as moléculas 5 e 6.



**Figura 30.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na célula unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/c$  (cinza escuro) extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da célula unitária do composto **10** na direção cristalográfica [010]. Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

A Tabela 5E (Anexo E) ilustra as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **10**. Após, constatou-se que o composto possui fórmula molecular  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ , conforme ilustrado na Figura 31.



**Figura 31.** À esquerda, projeção da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{F-p})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**10**). Os átomos de hidrogênio e contra-íons foram omitidos para maior clareza. À direita, evidencia-se a conformação planar levemente angulada do composto onde as bipy se encontram distorcidas.

Este composto é isoestrutural ao composto **6** (derivado de selênio) e análogo aos compostos **8** e **9**, porém os átomos de paládio são conectados por pontes  $\mu\text{-(}p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Te)}^-$ . Desta forma, possui mesma nuclearidade, modos e ambientes de coordenação e geometria para os átomos de paládio e calcogênio que os compostos **6**, **8** e **9**, uma vez que são estruturas similares.

O núcleo planar levemente mais angulado que nos compostos **8** e **9**, pode ser visto pelos ângulos de ligação Pd–Te–Pd mais curtos para o composto **10** (Tabela 10). Esse leve encurtamento nos ângulos acarreta a menor distância intramolecular Pd...Pd de 3,8899(2) Å e, por consequência, maior afastamento intramolecular Te...Te de 3,2428(2) Å quando comparado ao do composto **9**. As distâncias de ligação Pd–Te para **10** são levemente maiores que para **8** e **9**. O complexo  $[\text{Pd}_2\{\text{Te}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)\}_2(\text{phen})_2][\text{Hg}_2\text{I}_6][\text{Hg}((2,6\text{-OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_2]$ , descrito por Tirloni e colaboradores<sup>36</sup>, possui o núcleo  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeAr})_2]$ , com  $(\text{ArTe})^-$  em configuração *syn* e distâncias de ligação Pd–Te muito similares aos dos compostos **8**, **9** e **10**. A diferença é que o complexo reportado possui conformação em forma de chapéu, mais angulada que para os compostos **8**, **9** e **10**.

A Tabela 10 demonstra o comparativo entre as distâncias e ângulos de ligação para os compostos isoestruturais derivados de telúrio **8**, **9** e **10**.



**Tabela 10.** Ângulos ( $^{\circ}$ ) e distâncias (Å) de ligação selecionados para os compostos  $[\text{Pd}_2(\text{TeAr})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ .

	Ar = Ph (8)	Ar = <i>p</i> - <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (9)	Ar = <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (10)
Te–Pd	2,5395(16) – 2,5663(8)	2,5487(11) – 2,5613(11)	2,5407(8) – 2,5754(8)
Pd–N (Å)	2,058(14) – 2,098(14)	2,103(5) – 2,113(5)	2,086(6) – 2,099(6)
N–Pd–N ( $^{\circ}$ )	79,0(4) – 79,8(4)	78,6(2) – 79,0(2)	79,2(2) – 79,8(3)
N–Pd–Te (diagonal)	173,98(18) – 179,4(3)	173,12(1) – 178,03(1)	173,52(18) – 175,51(18)
N–Pd–Te (interno)	99,3(4) – 101,62(18)	78,31(4) – 102,30(1)	98,43(19) – 103,61(18)
Pd–Te–Pd	99,45(4) – 100,37(4)	100,97(4) – 101,75(4)	98,22(3) – 99,81(3)
Pd–Te–C	93,8(4) – 100,06(19)	96,89(16) – 103,06(18)	95,3(2) – 101,1(2)
Pd⋯Pd (intramolecular)	3,9134(15)	3,9572(18)	3,8899(2)
Te⋯Te (intramolecular)	3,2526(10)	3,2331(17)	3,2428(2)

A espectroscopia no infravermelho identifica as bandas de absorção (estiramentos e deformações) pertencentes aos ligantes orgânicos (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sup>-</sup> e bipy contidas na estrutura do composto **10**, as quais se encontram em regiões muito similares às do composto **6**, que contém o ligante análogo de selênio, conforme seção 5.3.10 e Anexo B, Figura B10.

O pico base que contém o fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$ , determinado pela espectrometria de massas, identifica o composto **10** assim como o pico que se refere ao fragmento  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$ . Não há fragmentação relativa aos seus análogos trinuclear e tetranuclear. Identificou-se também o pico que contém o fragmento  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$ . Os

dados referentes ao espectro de massas do composto **10** podem ser encontrados na seção 5.3.10 e Anexo C, Figuras C10a e C10b.

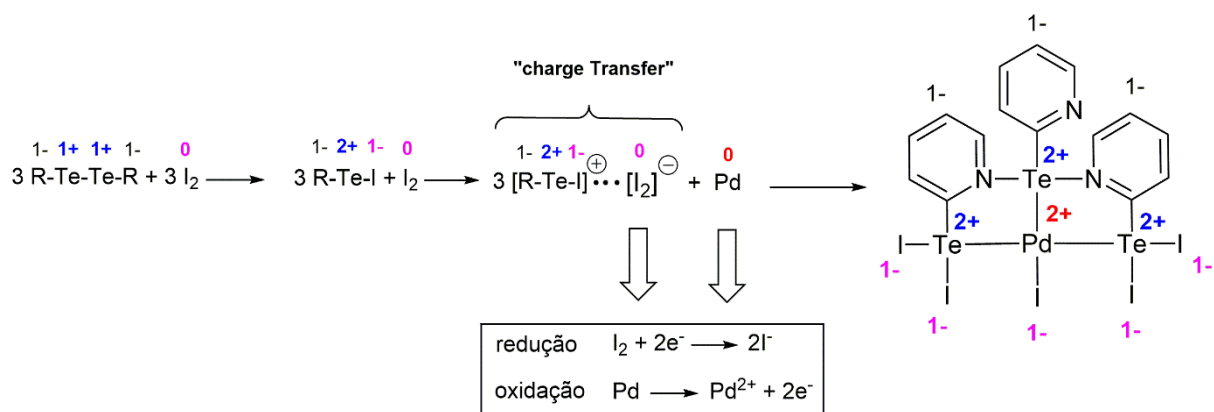
O RMN  $^{125}\text{Te}$  do composto **10** demonstra dois sinais em deslocamentos químicos blindados (207,46 e 165,04 ppm) quando comparados ao deslocamento químico do ligante (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> em 456,92 ppm<sup>59</sup>. Esse comportamento indica que há equilíbrio entre duas espécies em solução para este composto. Os dados referentes ao espectro do composto **10** e de (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub> podem ser visualizados no Anexo D – Figura D10 e Anexo F – Figura F6, respectivamente.

#### 4.3.5. Composto [PdI(TePy-*o*)(I<sub>2</sub>TePy-*o*)<sub>2</sub>] (**11**)

O composto **11** foi obtido por meio da oxidação de paládio elementar por um aduto diiodado de (*o*-PyTe)<sub>2</sub>, o qual foi gerado *in situ* (e não-isolado) quando o pré-ligante (*o*-PyTe)<sub>2</sub> reage com cristais de iodo elementar (halogenação de ditelureto de diarila).

A geração de haletos de organitellurenil, RTe<sup>II</sup>X, e complexos de transferência de carga relacionados é descrita na literatura.<sup>62</sup> Estas espécies RTe<sup>II</sup>X são muito instáveis devido à rápida dismutação ou reações de desproporcionamento ( $2\text{RTe}^{\text{II}}\text{X} \rightarrow \text{R}_2\text{Te}^{\text{IV}}\text{X}_2 + \text{Te}^0$ )<sup>63</sup> e geralmente são observadas apenas como intermediários de vida curta em reações de halogenação de diteluretos de diorganila. No entanto, algumas espécies são relativamente estáveis em solução ou podem ser estabilizados usando uma segunda fonte de halogênio para produzir complexos de transferência de carga,<sup>64</sup> os quais atuam como oxidantes de metais nobres na forma elementar.<sup>65,66</sup>

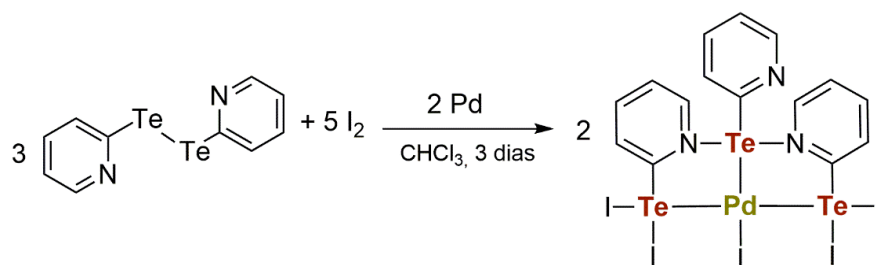
De acordo com a literatura, após a halogenação de diteluretos de diorganila, a adição de mais um equivalente de halogênio leva à estabilização das espécies RTe<sup>II</sup>X pela geração de complexos “*Charge Transfer*” do tipo [RTeI]<sup>+</sup>⋯[I<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.<sup>65</sup> Para a obtenção do composto **11**, a primeira etapa consistiu na halogenação do ditelureto de diarila: 1,5 equivalentes de (*o*-PyTe)<sub>2</sub> para 2,5 equivalentes de I<sub>2</sub> foram submetidos à agitação por 1 hora. O excesso de um equivalente de I<sub>2</sub>, nesta reação, pode ter levado à formação *in situ* do complexo “*Charge Transfer*”, que posteriormente reage com um equivalente de paládio elementar para sua oxidação (Esquema 19).



**Esquema 19.** Proposta de oxidação de paládio elemental por uma espécie "Charge Transfer" gerada *in situ* na reação para obtenção do composto **11**, um complexo de carga neutra.

Esses complexos "Charge Transfer" são descritos por gerar uma carga parcial positiva,  $[\text{RTe-I}]^+$ , e uma carga parcial negativa,  $[\text{I}_2]^-$ , que estabilizam as espécies. Ocorre, então, o fortalecimento da ligação  $\text{RTe-I}$  na espécie positiva pela doação de elétrons não ligantes do átomo de Te para o átomo de I, enfraquecendo a interação  $\text{I} \cdots \text{I}$  e fortalecendo a ligação  $\text{I-I}$  de  $\text{I}_2$ . A presença sinérgica do átomo doador (Te) e  $\text{I}_2$  no complexo "Charge Transfer",  $[\text{RTeI}]^+ \cdots [\text{I}_2]^-$ , diminui o potencial de oxidação do metal (paládio elemental), permitindo sua oxidação, dissolução e complexação.<sup>64</sup>

O Esquema 20 ilustra a reação de obtenção do composto **11**, onde a estequiometria utilizada foi de 3:5:2 para  $(o\text{-PyTe})_2$ ,  $\text{I}_2$  e Pd, respectivamente, conforme descrito na seção 5.3.11.

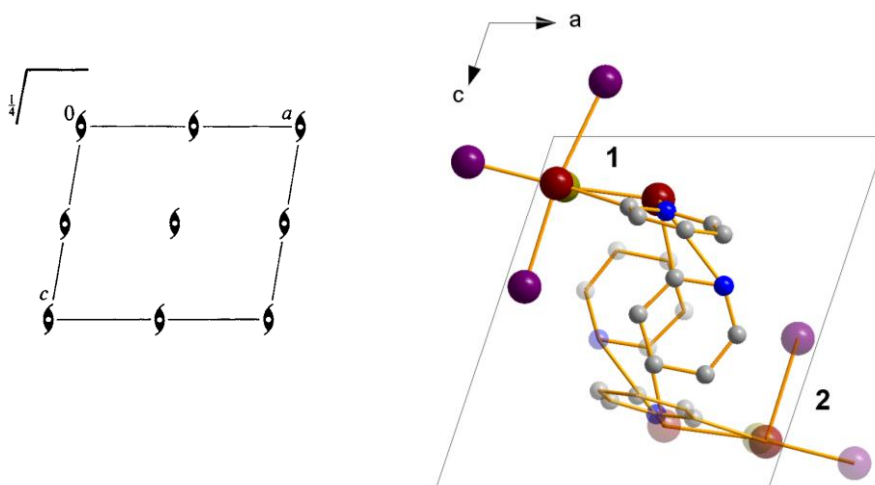


**Esquema 20.** Reação de obtenção do composto **11**.

Através da análise por difração de raios X em monocristal, pode-se inferir que o composto **11** cristaliza no sistema cristalino Monoclínico, grupo espacial  $P2_1/m$  (número 14 na *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>). Uma solução da estrutura baseada no grupo espacial  $P2_1/m$  foi obtida empregando-se métodos diretos, através

do programa SHELXT-2015<sup>42</sup>. Posteriormente procedeu-se o refinamento, utilizando-se o pacote de programas SHELXL-2015<sup>43</sup>. Após o refinamento, foi constatada a existência de duas moléculas inteiras na cela unitária deste composto devido à simetria local  $m$  pertencente ao mesmo.

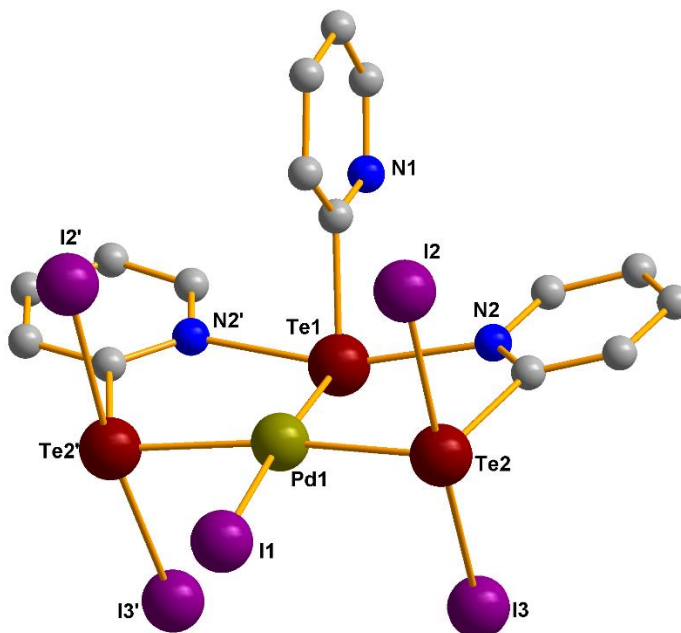
Na Figura 32 à esquerda, tem-se a representação dos operadores de simetria contidos no grupo espacial  $P2_1/m$ : centros de inversão, eixos de rotação-translação  $2_1$  (com rotação de  $180^\circ$  no plano  $ac$  e translação de  $\frac{1}{2}$  na direção de  $b$ ) e plano de espelhamento situado à  $\frac{1}{4}$  de  $b$ . À direita, está representada a projeção da cela unitária do composto **11** na direção cristalográfica  $[010]$ . Os centros de inversão se situam dentro de cada operador  $2_1$  no plano  $ac$ . O centro de inversão no centro da cela relaciona a molécula 1, em tons escuros e situada  $\frac{1}{4}$  à frente do plano  $ac$ , com a molécula 2, em tons claros e situada à  $\frac{1}{4}$  atrás do plano  $ac$ . O eixo de rotação-translação  $2_1$  relaciona a molécula 1, situada  $\frac{1}{4}$  à frente do plano  $ac$ , que gira  $180^\circ$  e translada na direção de  $b$ , gerando a molécula 2, situada à  $\frac{1}{4}$  atrás do plano  $ac$ . O plano de espelhamento situado a  $\frac{1}{4}$  de  $b$  relaciona a molécula 1, em tons escuros e situada  $\frac{1}{4}$  à frente do plano  $ac$ , com a molécula exatamente atrás dela, a qual não pode ser visualizada, porém está situada à  $\frac{3}{4}$  do plano  $ac$ .



**Figura 32.** À esquerda, representação dos operadores de simetria contidos na cela unitária Monoclínica vinculada ao grupo espacial  $P2_1/m$  extraído da *International Tables for Crystallography*<sup>41</sup>. À direita, representação sistemática da cela unitária do composto **11** na direção cristalográfica  $[010]$ . Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os contra-íons.

A Tabela 6E (Anexo E) ilustra as informações complementares sobre a coleta de dados do cálculo e refinamento da estrutura cristalina do composto **11**. Após, foi

constatado que o composto apresenta fórmula molecular  $[\text{PdI}(\text{TePy-o})(\text{I}_2\text{TePy-o})_2]$ , conforme representado na Figura 33.



**Figura 33.** Projeção da estrutura molecular do composto **11**  $[\text{PdI}(\text{TePy-o})(\text{I}_2\text{TePy-o})_2]$ . Os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza. Operação de simetria: (')  $x, 1,5-y, z$ .

A estrutura molecular do composto **11** é neutra, contendo um átomo de paládio central coordenado a duas unidades  $\{\text{I}_2\text{TePy-o}\}^-$ , um ligante iodido e uma unidade  $\{\text{TePy-o}\}^+$ , conferindo a geometria quadrática distorcida para o metal. A geometria dos átomos de  $\text{Te}^{\text{II}}$  é gangorra, havendo um par de elétrons estereoquimicamente ativo na posição equatorial para  $\text{Te}2/\text{Te}2'$  e axial para  $\text{Te}1$ . A Tabela 11 apresenta as distâncias e ângulos de ligação para este composto.

O complexo  $[\text{PdCl}\{\text{Cl}_2\text{Te-3-Me-Py-o}\}(\text{PPh}_3)]^{19}$  é similar ao composto **11**, conforme Figura 7 na seção 3.2, onde o ligante telurolato encontra-se oxidado por dois cloretos, com ângulo  $\text{Cl}-\text{Te}^{\text{II}}-\text{Cl}$  de  $173,04(16)^\circ$ . Nesta estrutura, o telúrio também possui geometria gangorra e distância  $\text{Pd}-\text{Te}$  de  $2,540(2) \text{ \AA}$ , em concordância com os dados obtidos para o composto **11**, conforme Tabela 11.

**Tabela 11.** Ângulos (°) e distâncias (Å) de ligação selecionados para o composto **11**.

[PdI(TePy-o)(I <sub>2</sub> TePy-o) <sub>2</sub> ]	
<b>(11)</b>	
Te–Pd	2,5163(10) – 2,5434(5)
Pd–I	2,6387(10)
Te <sub>2</sub> –I	2,8722(9) – 3,0041(9)
Te <sub>1</sub> –N	3,0041(9)
C–Te <sub>1</sub> –N	81,51(17)
C–Te <sub>1</sub> –Pd	103,6(2)
C–Te <sub>2</sub> –I	84,0(3) – 89,0(3)
I–Te <sub>2</sub> –Pd	86,01(3) – 90,55(3)
I–Te <sub>2</sub> –I	171,25(3)
Te–Pd–Te (diagonal)	170,05(4)
Te–Pd–Te (interno)	94,82(2)
Te–Pd–I (diagonal)	173,42(4)
Te–Pd–I (interno)	85,07(2)

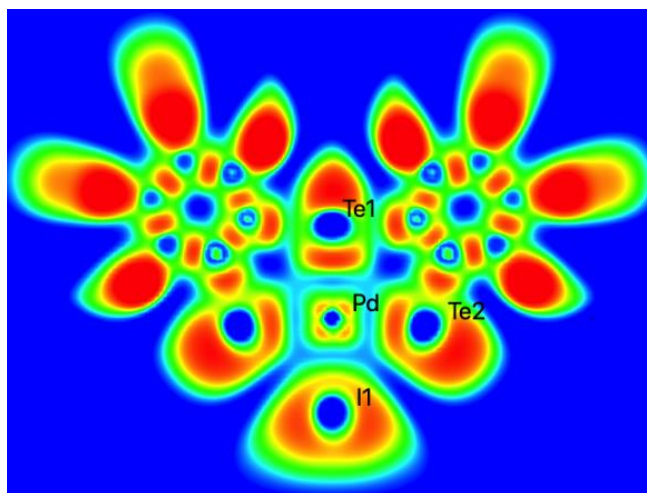
Operação de simetria: ( ' ) = x, 1,5-y, z.

No composto **11**, as espécies de telúrio se apresentam em diferentes ambientes de coordenação: na espécie {TePy-o}<sup>+</sup>, o átomo de Te<sub>1</sub> está coordenado somente ao grupamento Py<sup>-</sup> e, nas espécies {I<sub>2</sub>TePy-o}<sup>-</sup>, os átomos de Te<sub>2</sub>/Te<sub>2</sub>' devem estar mais oxidados que Te<sub>1</sub> devido à coordenação de dois ligantes I<sup>-</sup>. Porém, os átomos de Te<sub>1</sub> e Te<sub>2</sub>/Te<sub>2</sub>' possuem mesmo estado de oxidação, (2+), devido a uma deslocalização de elétrons nos anéis de cinco membros do composto **11**. Esta deslocalização eletrônica no sistema distribui de forma homogênea a densidade de carga nos átomos de telúrio.

Cálculos teóricos (DFT) comprovam a existência dessa deslocalização eletrônica nos anéis equivalentes (Pd<sub>1</sub>–Te<sub>2</sub>–C–N<sub>2</sub>–Te<sub>1</sub>/ Pd<sub>1</sub>–Te<sub>1</sub>–N<sub>2</sub>'–C–Te<sub>2</sub>') através do valor NICS (*Nuclear Independent Chemical Shift*) no centro do anel. O valor

NICS calculado no centro do anel é de -4,41 ppm (NICS do benzeno = -7,89 ppm).<sup>67</sup> Além disso, a função de localização do elétron (ELF – *Electron Localization Function*) demonstra a distribuição de carga uniforme entre os átomos de telúrio (Figura 34). Foi calculado, também, o NBO (*Natural Bond Order*) para as ligações Pd1–Te1 de 0,603, Pd1–Te2 de 0,569, Pd1–I1 de 0,671 e, também a carga de Mulliken para os átomos na estrutura do composto **11** (Tabela 12). Embora as cargas de Mülliken não sejam suficientes para determinar os reais estados de oxidação dos átomos de telúrio, os resultados indicam que os átomos de Te2/Te2' são levemente mais oxidados que o átomo de Te1, pois contêm valores de carga mais baixos (+0,65), ou seja, menor concentração de carga, quando comparados aos valores de carga em torno do átomo de Te1 (+1,11).

A literatura relata uma situação análoga<sup>67</sup> em que cálculos de DFT comprovam a existência de deslocalização eletrônica nos anéis de 5 membros Pt–Te–C–N–Te do complexo [Pt(TePy-o)<sub>2</sub>Te(PPh<sub>3</sub>)]. A diferença estrutural deste complexo de platina para o composto **11** é que o telúrio central perde o grupamento orgânico e os átomos de telúrio terminais não possuem halogênios coordenados.



**Figura 34.** Função de localização do elétron (ELF) – homogeneização de carga no sistema. A região em azul indica valores de ELF próximos a zero (baixa densidade de elétrons) enquanto que a região vermelha indica valores de ELF próximos a 1 (alta densidade de elétrons).<sup>67</sup>

**Tabela 12.** Carga de Mulliken para os átomos pertencentes ao composto **1**.

Carga de Mulliken	
Te1	+1,11
Pd1	-0,77
I1	-0,04
Te2	+0,65

Os dados de espectroscopia no infravermelho revelam bandas de absorção (estiramentos e deformações) referentes aos ligantes derivados do (TePy-*o*)<sub>2</sub> ( $\nu_{C_{arom}-H}$ ;  $\nu_{C=C/C-N}$ ;  $\delta_{pC=C-H}$  e  $\delta_{fpC=C-H}$ ) em regiões muito similares às do (TePy-*o*)<sub>2</sub>.<sup>68</sup> Estas informações e o espectro gerado podem ser visualizadas na seção 5.3.11 e Figura B11, Anexo B.

O espectro de massas deste composto revela o pico que contém o fragmento [Py<sub>2</sub>HTeI + H + Na]<sup>2+</sup>. Não há pico referente ao íon molecular para este composto, o que pode sugerir uma maior instabilidade deste composto em fase gasosa quando comparado aos compostos **1** – **10**. Os dados referentes ao espectro de massas do composto **10** podem ser encontrados na seção 5.3.11 e Anexo C, Figura C11.

O espectro de RMN de <sup>125</sup>Te (em DMF-*d*<sub>7</sub>) para o composto **11** revela um sinal em 736,53 ppm, mais desblindado quando comparado ao deslocamento químico do (o-PyTe)<sub>2</sub> em 427,69 ppm,<sup>68</sup> indicando uma maior covalência das ligações Te–Pd na estrutura. Este só dissolve em DMF e DMSO, porém com baixa solubilidade, motivo pelo qual o sinal gerado no espectro de <sup>125</sup>Te é de baixa intensidade. Os dados referentes ao espectro de RMN do composto **11** e de (o-PyTe)<sub>2</sub> podem ser visualizados no Anexo D – Figura D11 e Anexo F – Figura F9, respectivamente.



#### 4.4. Panorama geral dos resultados obtidos

##### 4.4.1. Interações intra- e intermoleculares Pd...Pd nos compostos **1** – **10**

Vários fatores influenciam o afastamento ou a aproximação Pd...Pd intra- e intermolecular, como questões estéricas e/ou eletrônicas dos ligantes coordenados aos átomos de paládio que conseqüentemente influenciam na conformação (arranjo dos átomos no espaço), geometria dos átomos metálicos envolvidos, além dos efeitos do empacotamento cristalino.<sup>28,36</sup>

Com exceção do composto **5**, que possui selenetos e um núcleo piramidal diferenciado, para os compostos que contêm calcogenolatos, quando as distâncias Pd...Pd intramoleculares são mais curtas, as respectivas distâncias E...E são mais afastadas e vice-versa, devido ao ajuste dos núcleos (anéis de quatro membros) dos compostos.

De modo geral, dentre os compostos derivados de selênio, percebe-se uma maior aproximação Pd...Pd intramolecular para os compostos trinucleares **1** e **2**, onde as conformações são “zig-zag” e barco, as quais favorecem essas aproximações. Já o composto **6** possui maior afastamento Pd...Pd intramolecular, uma vez que o núcleo Pd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> possui maior planaridade. Da mesma forma ocorre para os derivados de telúrio, onde o composto trinuclear **7**, em conformação “zig-zag”, possui maior aproximação Pd...Pd intramolecular e o composto **9**, em conformação planar, possui maior afastamento Pd...Pd intramolecular.

Embora tenham sido utilizados ligantes planares (bipy) e os ligantes (ArE)<sup>-</sup> estejam posicionados em configuração *syn* de forma a colaborar com interações intermoleculares Pd...Pd das unidades moleculares aos pares na rede cristalina, somente o composto **9** contém estas interações (3,6230(18) Å), as quais são mais curtas que as intramoleculares do próprio composto.

A Tabela 13 ilustra um comparativo entre as distâncias Pd...Pd e E...E intramoleculares nos compostos **1** – **10**.

**Tabela 13.** Distâncias Pd...Pd (Å) e E...E (Å) intramoleculares nos compostos **1** – **10**.

	Ligante	Conformação/núcleo	Pd...Pd (Å)	E...E (Å)
			(intramolecular)	(intramolecular)
<b>1</b>	(MesSe) <sup>-</sup>	escada/Pd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	3,4494(2) – 3,5133(2)	3,0650(2) – 3,0718(2)
<b>2</b>	(PhSe) <sup>-</sup>	barco/Pd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	3,1945(5) – 3,2205(5)	3,1710(1) – 3,1949(1)
<b>3</b>	(PhSe) <sup>-</sup>	planar levemente angulado/Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	3,5751(2)	3,1253(2)
<b>4</b>	( <i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Se) <sup>-</sup>	planar levemente angulado /Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	3,5541(2)	3,1382(2)
<b>5</b>	(Se) <sup>2-</sup>	piramidal/Pd <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	3,2290(3) – 3,2919(3)	2,9728(3)
<b>6</b>	( <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Se) <sup>-</sup>	planar levemente angulado/Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	3,6088(2)	3,1241(1)
<b>7</b>	(MesTe) <sup>-</sup>	Escada/Pd <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	3,6757(16)	3,2718(26)
<b>8</b>	(PhTe) <sup>-</sup>	planar/Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	3,9327(5)	3,2432(4)
<b>9</b>	( <i>p</i> - <sup>t</sup> BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Te) <sup>-</sup>	planar/Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	3,9575(17)	3,2329(16)
<b>10</b>	( <i>p</i> -FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Te) <sup>-</sup>	planar/Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	3,8899(2)	3,2428(2)

#### 4.4.2. Influência dos substituintes EDG e EWG de (ArE)<sub>2</sub> nas estruturas obtidas

De forma geral, tanto para ligantes arilselenolatos quanto para ariltelurolos, pode-se observar uma tendência nos resultados obtidos: quanto maior a basicidade do ligante gerado *in situ*, maior a nuclearidade do composto obtido (número de átomos metálicos). A diferença na reatividade dos ligantes e consequente diferença estrutural

dos compostos obtidos está associada aos substituintes EDG ou EWG e aos efeitos estéricos e eletrônicos que estes provocam.

Verificou-se que substituintes mesitila geram somente compostos trinucleares no estado sólido. Já os (ArE)<sub>2</sub> que não possuem substituintes levam à obtenção de uma mistura trinuclear + dinuclear. Fracos EWG ainda levam à mistura trinuclear + dinuclear, porém a proporção do produto de menor nuclearidade é quase 100%. E o uso de um forte EWG, como o *p*-F, promovem a formação somente do produto dinuclear. As Tabelas 14 e 15 ilustram o comparativo entre os diferentes substituintes utilizados nos (AEr)<sub>2</sub> e seus respectivos resultados gerados.

**Tabela 14.** Variação do uso dos disselenetos de diarila quanto aos compostos obtidos.

Substituinte no (ArSe) <sub>2</sub>	Compostos obtidos	Nuclearidade	Núcleo e conformação
Mes – doador	<b>1</b>	trinuclear	Pd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> - escada
Ph – não possui	<b>2 + 3</b>	trinuclear e dinuclear	Pd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> – barco e Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> – planar
<i>p</i> -Cl – retirador fraco	<b>4 + 5</b>	dinuclear e trinuclear	Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> – planar e Pd <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> - piramidal
<i>p</i> -F - retirador	<b>5</b>	trinuclear	Pd <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> - piramidal

**Tabela 15.** Variação do uso dos diteluretos de diarila quanto aos compostos gerados.

Substituinte no (ArTe) <sub>2</sub>	Compostos obtidos	Nuclearidade	Núcleo e conformação
Mes – doador	<b>7</b>	trinuclear	Pd <sub>3</sub> Te <sub>4</sub> - escada
Ph – não possui	<b>8</b>	dinuclear	Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> – planar
<i>p</i> - <sup>t</sup> Bu – doador	<b>9</b>	dinuclear	Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> – planar
<i>p</i> -F - retirador	<b>10</b>	dinuclear	Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> - planar

#### 4.4.3. Comparativo entre as bandas de absorção na região do infravermelho (estiramentos e deformações) nos compostos obtidos<sup>3,69</sup>

Pode-se notar que as principais bandas de absorção características dos compostos **1** – **11**<sup>3,69</sup> estão em regiões muito próximas devido à similaridade dos ligantes orgânicos referentes a cada composto. Os compostos **1**, **7** e **9** possuem estiramentos,  $\nu_{\text{Calif.-H}}$ , que se referem aos substituintes metila nos anéis aromáticos dos (EAr)<sup>-</sup>. O composto **9** possui duas bandas características do solvato de DMF na estrutura,  $\nu_{\text{C=O}}$  e  $\nu_{\text{N-Calif}}$  que os outros compostos não possuem. As bandas de absorção (estiramentos  $\nu_{\text{P-F}}$ ) referentes aos contra-íons (PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> são característicos na região em torno de 850 cm<sup>-1</sup>.<sup>3</sup> A Tabela 16 ilustra as principais bandas de absorção (estiramentos e deformações) características dos compostos **1** – **11**.

**Tabela 16.** Estiramentos e deformações (cm<sup>-1</sup>) características nos compostos **1** – **11**.

	VN-Calif	$\nu_{\text{Carom.-H}}$	$\nu_{\text{Calif.-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C/C-N}}$	$\delta_{\text{pC=C-H}}$	$\delta_{\text{fpC=C-H}}$	VP-F
<b>1</b>	–	3083, 3055	2961, 2921	–	1565, 1471, 1437	1074	771	833
<b>2</b>	–	3085	–	–	1568, 1469, 1445	1070	758	830
<b>3</b>	–	3116, 3054	–	–	1574, 1474, 1447	1073	763	819
<b>4</b>	–	3088	–	–	1568, 1472, 1447	1072	766	828
<b>5</b>	–	3080	–	–	1564, 1470, 1446	1070	758	827
<b>6</b>	–	3082	–	–	1545, 1482, 1462	1078	739	821
<b>7</b>	–	3099	2963	–	1491, 1454	1074	763	836

<b>8</b>	–	3108, 3051	–	–	1568, 1482, 1472	1075	763	835
<b>9</b>	3415	3084	2962, 2868	1666	1567, 1471, 1445	1071	764	842
<b>10</b>	–	3085	–	–	1577, 1482, 1472, 1447	1070	760	827
<b>11</b>	–	3068, 2990	–	–	1577, 1462, 1435	1076	767	–

#### 4.4.4. Comportamento dos compostos **1 – 11** na fase gasosa através da análise de espectrometria de massas (ESI-TOF-LC/MS)

A partir de uma análise comparativa, pode-se verificar que os compostos derivados de selênio e telúrio possuem comportamentos distintos na fase gás. Os compostos derivados de selênio (**1 – 6**) possuem picos que contém os fragmentos referentes aos análogos de maior, menor ou igual nuclearidade. O composto **1** (trinuclear) possui seus análogos di- e tetranuclear, os compostos **3, 4 e 6** (dinucleares) possuem seus análogos tri- e tetranucleares. O composto **2** (trinuclear) possui somente o análogo dinuclear. O composto **5** não possui análogo de maior ou menor nuclearidade, porém possui dois picos referentes ao próprio composto de mesma nuclearidade com perda de uma ou três bipy da estrutura. Já para os compostos derivados de telúrio **8 – 10**, dinucleares, não houve aglomeração de fragmentos menores capazes de gerar seus análogos de maior nuclearidade. O íon molecular para os compostos **3 – 6 e 8 – 10** foi identificado através dos fragmentos  $[M - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  e  $[M - (\text{PF}_6)]^+$ , pela perda de dois ou um  $(\text{PF}_6)^-$ . Para os compostos **1 e 2**, foi detectado somente o fragmento  $[M - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$ .

De modo geral, pode-se inferir que os compostos **1 – 10** possuem como pico base o próprio íon molecular duplamente carregado,  $[M - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (compostos **3 e 6 – 10**) ou então o fragmento  $[\text{Pd}(\text{bipy})]^+$  (compostos **2, 4 e 5**). Somente o composto trinuclear **1** possui como pico base seu análogo dinuclear. Além disso, a única similaridade entre os compostos **1 – 10**, na fase gás, é a ocorrência do pico que contém o fragmento  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$ , o qual é plausível uma vez que estes compostos

possuem em comum o ligante bipy em suas estruturas no estado sólido. A Tabela 17 ilustra os principais picos gerados para os compostos **1 – 6** e **8 – 11** na fase gás: íon molecular, pico base, fragmentações referentes à mistura de análogos de maior/menor nuclearidade além de outras fragmentações relevantes.

**Tabela 17.** Íon molecular, pico base e fragmentações referentes à mistura de compostos **1 – 11**.

	íon molecular	pico base	análogo de maior/menor nuclearidade	outros
<b>1</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ <b>trinuclear</b>	$[M - 2(PF_6) - Pd - 2(SeMes)]^{2+}$ (dinuclear)	$[M - 2(PF_6) + Pd + 2(SeMes)]^{2+}$ (tetranuclear)	$[bipy + H]^+$
<b>2</b>	$[M - (PF_6)]^+$ <b>trinuclear</b>	$[Pd(bipy)]^+$	$[M - Pd - 2(SePh) - 2(PF_6)]^{2+}$ (dinuclear)	$[bipy + H]^+$
<b>3</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - (PF_6)]^+$ <b>dinuclear</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$	$[M - (PF_6) + Pd + 2(SePh)]^+$ (trinuclear) $[M - 2(PF_6) + 2Pd + 4(SePh)]^{2+}$ (tetranuclear) $[M + Pd + SePh + bipy - 2(PF_6)]^{2+}$ (trinuclear RMN)	$[bipy + H]^+$ $[Pd(bipy)]^+$
<b>4</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - PF_6]^+$ <b>dinuclear</b>	$[Pd(bipy)]^+$	$[M + Pd + 2(SeAr) - PF_6]^+$ (trinuclear) $[M + 2Pd + 4(SeAr) - 2(PF_6)]^{2+}$ (tetranuclear)	$[bipy + H]^+$
<b>5</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - PF_6]^+$ <b>trinuclear</b>	$[Pd(bipy)]^+$	$[M - bipy - 2(PF_6)]^{2+}$ , $[M - 3bipy - 2(PF_6)]^{2+}$ (trinucleares)	$[bipy + H]^+$
<b>6</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - PF_6]^+$ <b>dinuclear</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$	$[M + Pd + 2(SeAr) - 2(PF_6)]^{2+}$ (trinuclear) $[M + Pd + 2(SeAr) - PF_6]^+$ (tetranuclear)	$[bipy + H]^+$
<b>8</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - PF_6]^+$ <b>dinuclear</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$	–	$[bipy + H]^+$

<b>9</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - PF_6]^+$ <b>dinuclear</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$	–	$[bipy + H]^+$
<b>10</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$ $[M - PF_6]^+$ <b>dinuclear</b>	$[M - 2(PF_6)]^{2+}$	–	$[bipy + H]^+$
<b>11</b>	–	–	–	$[Py_2HTeI + H + Na]^{2+}$

#### 4.4.5. Comportamento dos compostos **1 – 11** em solução, analisado por ressonância magnética nuclear de $^{77}Se$ e $^{125}Te$

Como já mencionado nas seções de discussão (4.2 e 4.3), alguns dos compostos possuem mais de um sinal no RMN de calcogênio, que não é o sinal do material de partida utilizado. Isto indica que há equilíbrio entre espécies em solução e, para o composto **3**, esse equilíbrio foi analisado mais detalhadamente, onde a espectrometria de massas corrobora com os dados de RMN.

Verifica-se que para os compostos derivados de calcogenolatos (Tabela 18), os deslocamentos químicos estão em regiões características de selenolatos e telurolato de paládio.<sup>16,70-71</sup> O composto **5** possui um sinal mais blindado (-4,25 ppm) quando comparado aos derivados de calcogenolatos, uma vez que este possui ligantes seleneto contendo maior densidade eletrônica concentrada no selênio.

Além disso, pode-se perceber pelos deslocamentos químicos dos materiais de partida,  $(ArE)_2$ , que EDG nos grupamentos arila levam à maior blindagem dos sinais e EWG geram sinais mais desblindados. Este comportamento pode ser visto nos sinais obtidos para os compostos **8 – 10**, onde o composto **9**, que possui telurolato contendo EDG, tem sinais mais blindados quando comparados aos sinais dos compostos **8** e **10**. Da mesma forma, o composto **1** possui sinal mais blindado quando comparado aos dos compostos **3, 4** e **6**.

A Tabela 18 apresenta os dados referentes aos espectros de RMN de  $^{77}Se$  para os compostos **1** e **3 – 6** e RMN de  $^{125}Te$  para os compostos **8 – 11** além dos dados de RMN de calcogênio dos respectivos  $(ArE)_2$  utilizados na obtenção de cada composto.

**Tabela 18.** Dados de RMN de  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$  para os compostos **1**, **3** – **6** e **8** – **11** e os respectivos  $(\text{ArE})_2$ .

Composto, $(\text{ArE})_2$	$(\delta, \text{ppm}) ^{77}\text{Se}$		$(\delta, \text{ppm}) ^{125}\text{Te}$	
<b>1</b> , $(\text{MesSe})_2$	<b>38,06</b>	369 <sup>a</sup>	–	–
<b>3</b> , $(\text{PhSe})_2$	<b>78,38 e 42,12</b>	462 <sup>a</sup>	–	–
<b>4</b> , $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$	<b>78,48 e 64,80</b>	473	–	–
<b>5</b> , $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$	<b>-4,25</b>	491 <sup>a</sup>	–	–
<b>6</b> , $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$	<b>74,28, 58,48 e 7,22</b>	491 <sup>a</sup>	–	–
<b>8</b> , $(\text{PhTe})_2$	–	–	<b>204,84 e 144,88</b>	420 <sup>a</sup>
<b>9</b> , $(p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$	–	–	<b>193,49 e 125,81</b>	405 <sup>a</sup>
<b>10</b> , $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$	–	–	<b>207,46 e 165,04</b>	456 <sup>a</sup>
<b>11</b> , $(o\text{-PyTe})_2$	–	–	<b>736,53</b>	427 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Deslocamentos químicos retirados da literatura e comparados com deslocamentos químicos dos espectros gerados, citados na tabela 18, e ilustrados nas Figuras do Anexo F.

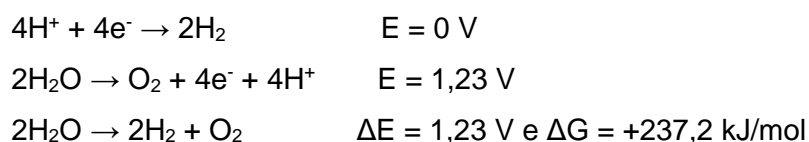
#### 4.5. Aplicação do composto **3** como sensibilizador do $\text{TiO}_2$ na fotocatalise para produção de $\text{H}_2(\text{g})$ a partir da fotólise da água

Visto que os combustíveis fósseis vem sendo rapidamente consumidos e se tornando cada vez mais inacessíveis, além de causarem danos ambientais, esses fatos têm motivado a urgente necessidade de desenvolver novas fontes renováveis de energia limpa e agradável ao meio ambiente.<sup>72,73</sup>

Desta forma, a geração fotocatalítica de gás hidrogênio vem sendo extensivamente explorada como energia alternativa aos combustíveis fósseis, uma vez que utiliza recursos abundantes como água e energia solar e os subprodutos gerados são inofensivos ao meio ambiente.<sup>74</sup>

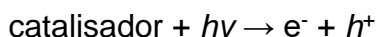


O processo da fotólise da água baseia-se tipicamente em duas semi-reações: a evolução de hidrogênio, onde ocorre a redução dos prótons da água, e a evolução de oxigênio, onde ocorre a oxidação da água,<sup>75</sup> como mostra o Esquema 21.



**Esquema 21.** Semi-reações e reação global da fotólise da água.<sup>75</sup>

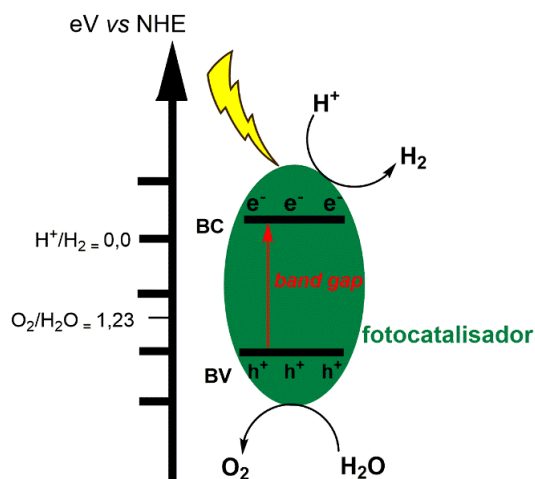
A fotólise da água necessita de um material semicondutor que atua como fotocatalisador para promover a geração de hidrogênio. Nesse processo catalítico fotoinduzido, elétrons ( $\text{e}^-$ ) e buracos ( $h^+$ ) são gerados nas bandas de condução (BC) e de valência (BV) do catalisador, respectivamente, através da irradiação de luz, conforme Esquema 22.<sup>75</sup>



**Esquema 22.** Par elétron-buraco gerado pela irradiação de luz na superfície do catalisador semicondutor.

A banda de condução do fotocatalisador deve ser mais negativa que o potencial de redução  $\text{H}^+/\text{H}_2$  (0 V) para que ocorra a redução da  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{H}_2$  pelo  $\text{e}^-$  gerado na BC. Simultaneamente, a banda de valência do fotocatalisador deve ser mais positiva que o potencial de redução  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1,23 V) para que ocorra a oxidação da  $\text{H}_2\text{O}$  à  $\text{O}_2$  regenerando o  $h^+$  gerado na BV. Assim, o potencial redox do fotocatalisador semicondutor requer um *band gap* acima de 1,23 V para promover com eficiência a fotólise da água e consequente geração de hidrogênio.<sup>75</sup>

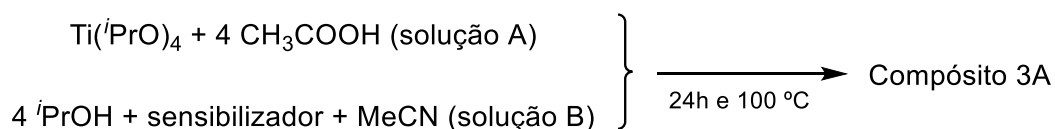
A Figura 35 ilustra o princípio básico de evolução de hidrogênio a partir da fotólise da água mediada por um catalisador semicondutor sob irradiação de luz solar.



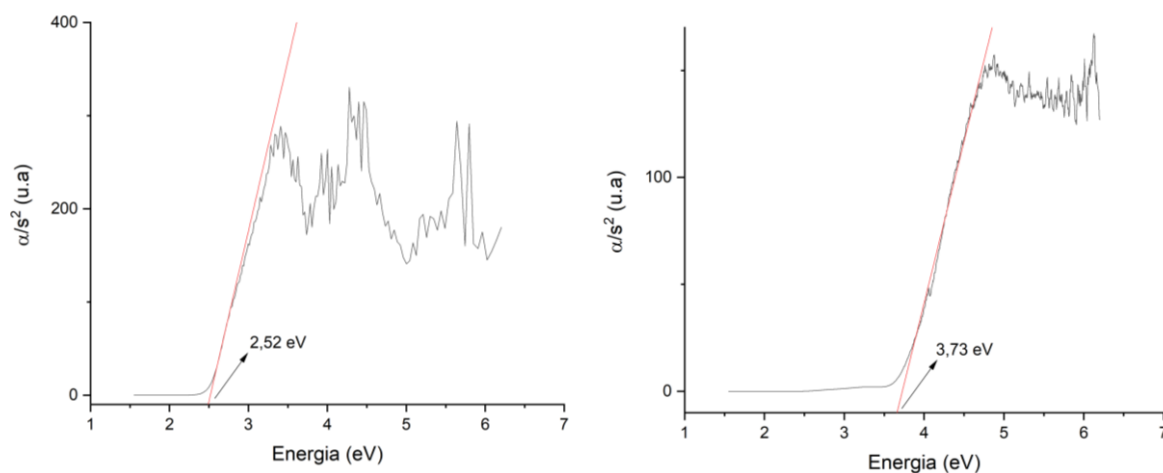
**Figura 35.** Esquema geral do processo de geração fotocatalítica de hidrogênio a partir da fotólise da água utilizando luz solar.

O dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , é o mais popular óxido semicondutor devido a sua alta estabilidade química frente às reações fotocatalíticas, baixo custo, não-tóxico, fácil obtenção e capaz de executar várias reações fotocatalíticas, como por exemplo, na fotólise da água para produção de hidrogênio. Entretanto, o  $\text{TiO}_2$  possui algumas desvantagens como fotocatalisador, uma delas está relacionada à absorção na região do UV, com *band gap* de 3,2 eV (anatase) e 3,0 eV (rutilo) impossibilitando sua eficiência de absorção de luz solar. Além disso, possui rápida recombinação par elétron-buraco.<sup>74</sup>

Extensivos estudos vêm sendo explorados para sensibilizar o  $\text{TiO}_2$  com metais, não-metais e outros semicondutores com *band gap* apropriado a fim de minimizar suas desvantagens e otimizar a eficiência fotocatalítica.<sup>76,77</sup> Desta forma, o composto **3**,  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$ , foi sensibilizado em  $\text{TiO}_2$  por método sol-gel<sup>78</sup> e denominado compósito 3A:



Através da análise de espectroscopia na região do UV-Vis, no estado sólido e no modo reflectância difusa, foi determinada a energia do *band gap* para o composto **3** (2,52 eV) e, também, para o compósito 3A (3,73 eV), conforme Figura 36.



**Figura 36.** Espectro de absorção na região do UV-Vis para o composto **3** (à esquerda) e compósito 3A (à direita).

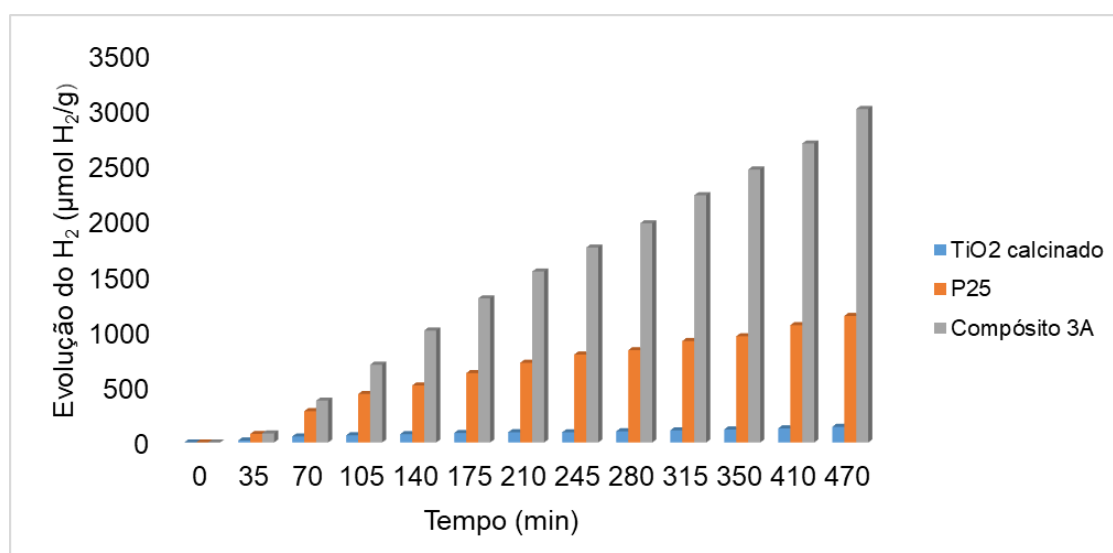
O compósito 3A foi aplicado como fotocatalisador de acordo com o seguinte procedimento: em um reator de quartzo, foram adicionados trietanolamina (reagente de sacrifício) e água ultrapura tipo I e, sob esta solução, foi adicionado o compósito 3A. Após, o interior do reator foi purgado com argônio para uniformização da pressão no interior do reator. Antes do início da reação, uma alíquota de gás foi coletada do interior do reator para controle da atmosfera de gases. A reação foi efetuada na ausência de luz e na presença de um feixe de luz gerado por um simulador adequado da luz solar. A evolução de  $H_2(g)$  foi monitorada por meio da coleta de alíquotas de 500  $\mu L$  do gás produzido na reação utilizando uma seringa apropriada em intervalos de tempo de 60 min, totalizando 470 min de fotocatalise.

A Figura 37 ilustra o sistema experimental utilizado para aplicação fotocatalítica, que consiste na capela (Figura 37, à esquerda) bem como o equipamento cromatógrafo à gás dedicado ao sistema e utilizado para a quantificação de gás hidrogênio (Figura 37, à direita). O sistema é composto, também, por um reator de quartzo com camisa para refrigeração e volume interno de 20 mL; um simulador solar composto por uma lâmpada de Xe/Hg com potência de 300 W e intensidade de 1470  $W/m^2$  ajustada por um piranômetro; um cromatógrafo Shimadzu GC – 2014 com detector de condutividade térmica e um computador para análise dos dados obtidos.



**Figura 37.** Sistema fotocatalítico para produção de hidrogênio instalado no Laboratório de Materiais Inorgânicos do Departamento de Química da UFSM.

Os resultados obtidos utilizando o compósito 3A foram comparados com  $\text{TiO}_2$  calcinado (sintetizado em laboratório pelo método sol-gel) e  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado (Degussa P25), como mostra a Figura 38.



**Figura 38.** Evolução de hidrogênio utilizando diferentes fotocatalisadores: compósito 3A,  $\text{TiO}_2$  calcinado e P25.

Pode-se verificar (Figura 38) que o compósito 3A produz cerca de 3000  $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$  em 470 min (cerca de 8 horas), ou seja, cerca do dobro da produção quando comparado ao P25. Desta forma, a utilização do composto **3** como sensibilizador do  $\text{TiO}_2$ , na produção de gás hidrogênio a partir da fotólise da água, pode ser considerado como um promissor fotocatalisador.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. Materiais e métodos

#### 5.1.1. Solventes e reagentes

Solventes e reagentes comerciais empregados nas reações relatadas neste trabalho foram purificados, quando necessário, de acordo com métodos descritos na literatura.<sup>79</sup> Os compostos sintetizados foram purificados por recristalização em solventes adequados. Os materiais de partida sintetizados foram caracterizados através da determinação do ponto de fusão, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e/ou ressonância magnética nuclear (seção 5.2 e Anexo F) e posterior comparação com as análises descritas na literatura.

#### 5.1.2. Métodos de caracterização dos produtos

Os compostos **1** – **11** foram caracterizados através da difração de raios X em monocristal, análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear. Além disso, cálculos teóricos DFT foram realizados para o composto **11**.

##### 5.1.2.1. Difração de raios X em monocristal

As coletas de dados referentes aos monocristais dos compostos foram realizadas no Departamento de Química da UFSM ou da Freie Universität (Berlim), em um difratômetro Bruker V8 Venture, usando radiação de Mo K $\alpha$  (0,71073 Å) ou Ag K $\alpha$  (0,56086 Å). As estruturas foram resolvidas através dos métodos diretos, com o programa XT/SHELXT-2015.<sup>42</sup> Os refinamentos foram realizados utilizando o pacote de programas XL/SHELXL-2015<sup>43</sup>; através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópico para todos os átomos não-hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram incluídos no refinamento em posições calculadas, baseadas na geometria completa dos fragmentos moleculares, na forma de grupos vinculados aos correspondentes átomos não-hidrogenóides. As representações gráficas das estruturas cristalinas

foram realizadas através do programa DIAMOND.<sup>80</sup> As Tabelas 1E – 6E (ANEXO E) possuem informações referentes aos dados cristalográficos dos compostos **1 – 11**.

#### 5.1.2.2. Análise Elementar

As análises elementares dos compostos **1 – 11** foram realizadas em aparelho Perkin-Elmer CHN 2400, pertencente ao Departamento de Química da USP (SP), ou em analisador elementar Heraeus vario EL III CNH, Departamento de Química da Freie Universität (Berlim), a partir de amostras devidamente purificadas de cada composto. Foram determinadas as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos obtidos.

#### 5.1.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os dados espectrais na região do infravermelho dos compostos **1 – 11** foram obtidos em diferentes equipamentos: Bruker Tensor 27 utilizando pastilhas de KBr (Aldrich) em janela espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (compostos **7, 8 e 9**) e espectrômetro FTIR, Bruker, VERTEX 70, equipado com acessório para ATR de cristal de diamante em janela espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (composto **11**), no Departamento de Química da UFSM; e espectrômetro FTIR, Nicolet iS10, Thermo Scientific, em janela espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (compostos **1, 2, 3, 4, 5, 6, 10**) no Instituto de Química e Bioquímica da Freie Universität (Berlim).

#### 5.1.2.4. Espectrometria de massas

As análises de espectrometria de massas dos complexos **1 – 6 e 8 – 11** foram conduzidas no Instituto de Química e Bioquímica da Freie Universität (Berlim), em um equipamento Agilent 6210 ESI-TOF LC/MS, no modo ESI<sup>+</sup> (detecção de fragmentos catiônicos), um analisador de massas de tempo de voo com ionização por electrospray.

#### 5.1.2.5. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os dados espectrais de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$ ) dos complexos sintetizados foram obtidos num espectrômetro Bruker Advance III HD 600, Departamento de Química da UFSM, ou em um espectrômetro Jeol ECX/400, Instituto de Química e Bioquímica da Freie Universität (Berlim). As amostras foram dissolvidas em  $\text{CD}_3\text{CN}$  ou  $\text{DMF-d}_7$  e os espectros medidos à temperatura de 298 K. Os espectros utilizam como padrão interno tetrametilsilano (TMS) para  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e, como padrão externo,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85% em  $\text{D}_2\text{O}$ ) para  $^{31}\text{P}$ ,  $\text{Me}_2\text{Se}$  (em  $\text{CDCl}_3$ ) para  $^{77}\text{Se}$ ,  $\text{Me}_2\text{Te}$  (em  $\text{CDCl}_3$ ) para  $^{125}\text{Te}$  e  $\text{CFCl}_3$  para  $^{19}\text{F}$ . Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) 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), qt (quinteto), sext (sexteto), m (multipletto).

Uma análise mais detalhada de RMN foi realizada para o composto **3** (estrutura de melhor rendimento cristalino) para explicar o equilíbrio de duas espécies em solução. Os espectros de  $^1\text{H}$  foram medidos em diferentes temperaturas (243, 258, 273, 298, 323 e 338 K) e os demais espectros ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{77}\text{Se}$ , COSY, HMBC e HSQC) foram medidos à 273 K devido à melhor definição dos sinais, os quais não se encontram sobrepostos e podem ser integrados de maneira satisfatória.

Os demais compostos, que foram submetidos à análise de RMN de calcogênio ( $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$ ) à temperatura padrão de 298 K, também geram equilíbrios em solução (exceto **1**, **5** e **11**), porém não serão discutidos detalhadamente neste trabalho. Além disso, a reação de obtenção do composto **6** foi acompanhada por RMN de  $^{31}\text{P}$ .

#### 5.1.2.6. Cálculos teóricos

Cálculos de DFT foram realizados pelo Prof. Dr. Paulo César Piquini, no Departamento de Física da UFSM nas instalações computacionais do CPAD/UFSM, com o objetivo de entender o comportamento dos átomos de telúrio e sua distribuição de carga no composto **11**. O funcional híbrido B3LYP foi utilizado para descrever a troca e a correlação funcional. Os conjuntos de bases usados para átomos mais leves (H, C, N) foram Pople's 6-31G incrementados com funções de polarização. Para os átomos pesados (Pd, Te, I), as conchas dos núcleos foram descritas usando um potencial central eficaz, com um conjunto de bases (31G) de valência dividida definida



para os elétrons da valência. Todos os cálculos foram feitos usando o código Gaussian 09.

#### 5.1.2.7. Determinação da energia do *band gap* óptico do composto **3** e compósito 3A

A energia do *band gap* óptico foi determinada através da análise de espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) no estado sólido para o composto **3** e compósito 3A, na faixa de 200 – 800nm. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis 1650-PC Shimadzu, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

A medida do *band gap* óptico, no estado sólido, pode ser estimada pelos espectros de UV-Vis de reflectância difusa, que foram convertidos em dados de absorvância a partir da função *Kubelka-Munk*.<sup>81</sup> Segundo o modelo *Kubelka Munk*, o coeficiente de absorção do material ( $\alpha$ ) pode estar relacionado com a reflectância difusa da amostra ( $r$ ). A Equação abaixo demonstra esta relação, onde  $s$  é o coeficiente de dispersão do material:

$$\left(\frac{\alpha}{s}\right) = \frac{(1 - r)}{2r}$$

Esta expressão pode ser aplicada a amostras sólidas, uma vez que a camada formada a partir do pó se comporta como um meio infinito e, assim, o coeficiente de absorção pode ser relacionado com a reflectância difusa da amostra. Logo, o *band gap* óptico pode ser determinado transformando-se, primeiramente, os dados de reflectância difusa em dados de absorvância a partir da função *Kubelka-Munk* e os valores de comprimento de onda (nm) são convertidos em energia (eV). Um gráfico de  $(\alpha/s)^2$  versus energia (eV) é gerado e, a partir deste, seleciona-se o intervalo de energia que corresponde à primeira curva ascendente no gráfico e faz-se regressão linear para traçar uma reta tangente a esta curva.

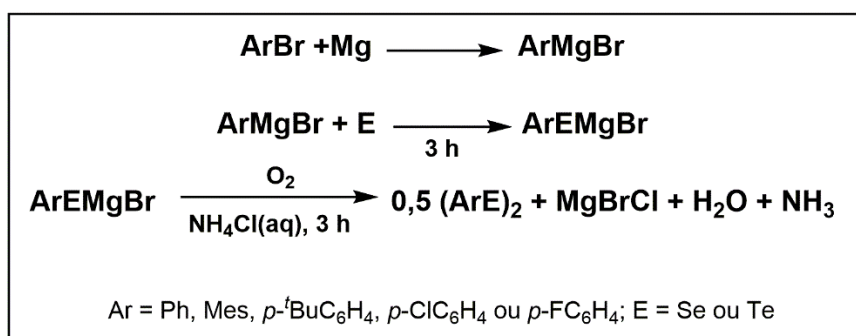
Após gerar a equação da reta, pode ser feito o cálculo do ponto de intersecção da linha tangente à curva com o eixo das abscissas quando  $y = 0$ , descobrindo o valor da variável  $x$  na equação (energia em eV). O ponto de intersecção da linha tangente à curva com o eixo das abscissas (energia) consiste no início da primeira transição

óptica permitida (transição de mais baixa energia), sendo considerada como a energia do *band gap* óptico de cada composto.

## 5.2. Síntese dos materiais de partida

### 5.2.1. Síntese de (ArE)<sub>2</sub>

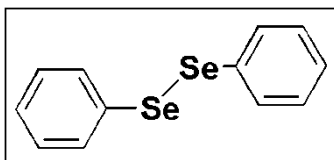
Para a preparação dos pré-ligantes (ArE)<sub>2</sub>, onde Ar = Ph, Mes, *p*-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, foi utilizada a metodologia de síntese via reações de Grignard. Os reagentes de Grignard gerados *in situ*, ArMgBr, são considerados bases muito fortes devido à natureza iônica da ligação C–Mg.<sup>39</sup> Adaptado da síntese de (TePh)<sub>2</sub><sup>82</sup>, os demais diarildicalcogenetos de diarila foram obtidos, conforme Esquema 23.



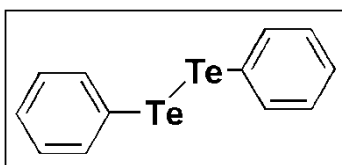
**Esquema 23.** Reações de obtenção dos pré-ligantes (ArE)<sub>2</sub> via síntese de Grignard.

Em um balão de três bocas, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, adicionou-se 40 mL de THF anidro, Mg sólido (35 mmol; 0,850 g) e alguns cristais de I<sub>2</sub> para ativar a superfície do magnésio. Adicionou-se lentamente, via funil de adição de líquidos, o brometo de arila [35 mmol; PhBr: 5,50 g/3,6 mL; MesBr: 6,70 g/5,3 mL; (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Br: 6,12 g/3,8 mL; (*p*-<sup>t</sup>BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Br: 9,13 g/7,4 mL; (*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Br: 6,7 g]. A solução tornou-se gradualmente acinzentada, e quando restaram apenas resquícios de magnésio, acrescentou-se lentamente o calcogênio sólido (35 mmol; Se = 2,763 g; Te = 4,47 g) em pequenas porções. Manteve-se o sistema sob agitação por 3 h. Posteriormente, deixou-se o sistema sob agitação em atmosfera ambiente para oxidação durante 3 h. Adicionou-se uma solução saturada de cloreto de amônio à solução resultante e extraiu-se o

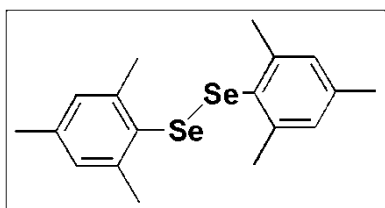
produto da solução resultante com éter etílico e o solvente foi removido em rotaevaporador. O produto foi recristalizado em uma mistura 1:1 de EtOH/THF e os cristais de (ArE)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo.



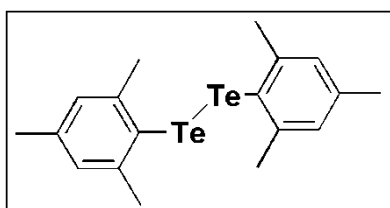
**(PhSe)<sub>2</sub>** – C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Se<sub>2</sub>: 312,132 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino de coloração amarela. Rendimento: 65% (3,55 g) baseado no Se. Ponto de fusão: 60 – 62 °C. RMN de <sup>77</sup>Se (114,454 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 462,71.



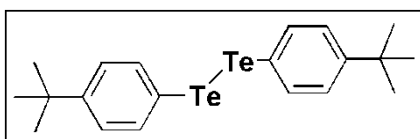
**(PhTe)<sub>2</sub>** – C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Te<sub>2</sub>: 409,412 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino de coloração vermelho-escura. Rendimento: 70% (5,02 g), baseado no Te. Ponto de fusão: 53 – 54 °C. RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 420,05.



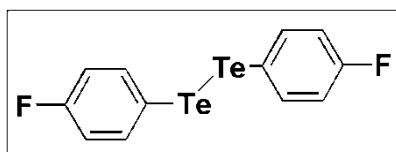
**(MesSe)<sub>2</sub>** – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Se<sub>2</sub>: 396,294 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino de coloração amarela. Rendimento: 68% (4,72 g), baseado no Se. Ponto de fusão: 114 – 116 °C. RMN de <sup>77</sup>Se (114,454 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 369,33.



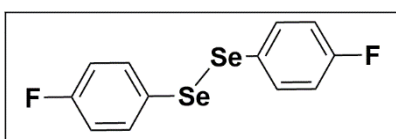
**(MesTe)<sub>2</sub>** – C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>Te<sub>2</sub>: 493,574 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino vermelho-escuro. Rendimento: 74% (6,39 g), baseado no Te. Ponto de fusão: 124 – 127 °C. RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 197,09.



**(p-BuC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>** – C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>Te<sub>2</sub>: 521,62 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino vermelho-escuro. Rendimento: 72% (5,61 g), baseado no Te. Ponto de fusão: 76 – 78 °C. RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 405,55.

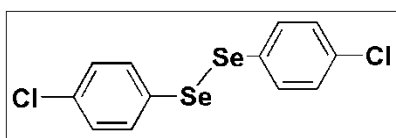


**(*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te)<sub>2</sub>** – C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: 445,39 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino vermelho-escuro. Rendimento: 72% (5,61 g), baseado no Te. Ponto de fusão: 76 – 78 °C. RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 456,92.



**(*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub>** – C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>F<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>: 348,11 g·mol<sup>-1</sup>; óleo amarelo. Rendimento: 66% (4,02 g), baseado no Se. RMN de <sup>77</sup>Se (114,454 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 491,05.

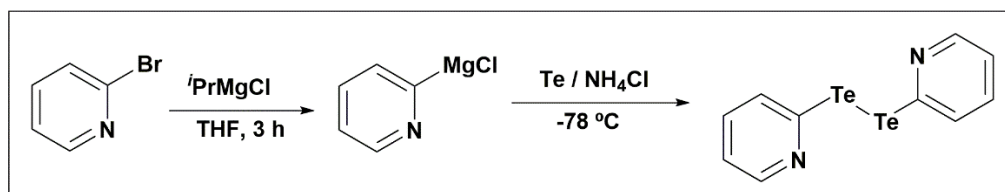
O sinal em 557,00 corresponde ao (*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Se, representando 22% de impureza.



**(*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub>** – C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>: 381,02 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino amarelo. Rendimento: 62% (4,13 g), baseado no Se. Ponto de fusão: 87 – 89 °C. RMN de <sup>77</sup>Se (114,454 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 473,89.

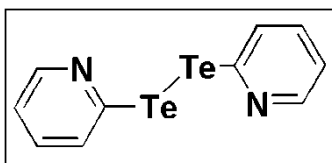
### 5.2.2. Síntese de (*o*-PyTe)<sub>2</sub><sup>68</sup>

Para a síntese do pré-ligante (*o*-PyTe)<sub>2</sub>, conforme Esquema 24, duas etapas de reação são consideradas. A primeira etapa consiste em uma reação de dupla troca entre o haleto orgânico, *o*-PyBr, e o composto organometálico, <sup>i</sup>PrMgCl (reagente de Grignard) para a formação *in situ* do composto organometálico *o*-PyMgCl. A segunda etapa consiste na reação de transmetalização entre o organometálico, *o*-PyMgCl, e o telúrio elementar para a formação do pré-ligante (*o*-PyTe)<sub>2</sub>.



**Esquema 24.** Reação de obtenção do pré-ligante (*o*-PyTe)<sub>2</sub>.

Em balão de duas bocas, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, sob atmosfera de argônio, adicionou-se gota a gota *orto*-bromopiridina, *o*-PyBr, (20 mmol; 1,9 mL) a uma solução contendo cloreto de isopropilmagnésio (22 mmol; 11 mL) em 100 mL de THF. Após 3 horas, adicionou-se telúrio elementar (20 mmol; 2,55 g), à baixa temperatura (-78 °C – gelo seco/EtOH), via funil de adição de sólidos. A reação foi mantida sob agitação até o total consumo do telúrio elementar, gerando uma solução amarelada. Em seguida, adicionou-se uma solução saturada de cloreto de amônio à solução resultante, extraiu-se o produto da solução resultante com éter etílico e removeu-se o solvente em rotaevaporador. Realizou-se a purificação do produto por cromatografia em coluna. O produto foi eluído em uma mistura de 30% de acetado de etila em hexano e o solvente foi removido em rotaevaporador. O óleo vermelho escuro obtido foi cristalizado em 5 mL de hexano e os cristais de (*o*-PyTe)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo.



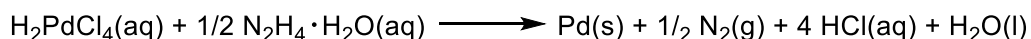
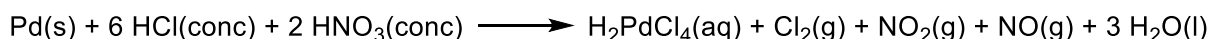
(*o*-PyTe)<sub>2</sub> – C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>: 411,38 g·mol<sup>-1</sup>; sólido cristalino vermelho-escuro. Rendimento: 68% (2,80 g), baseado no Te. Ponto de fusão: 56 – 60 °C. RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO δ(ppm): 427,69.

### 5.2.3. Síntese de Pd(OAc)<sub>2</sub>

A síntese de Pd(OAc)<sub>2</sub> é dividida em duas etapas, onde a primeira consiste na síntese do paládio negro finamente dividido a partir do paládio metálico. Esta etapa foi adaptada dos trabalhos de Brauer<sup>83</sup> e Patnaik<sup>84</sup>:

#### a) Síntese do paládio negro

O paládio em pó preto finamente dividido foi obtido a partir de raspas de paládio metálico, provenientes de uma moeda de paládio, as quais são oxidadas por água régia, gerando H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>. Esta espécie de Pd<sup>II</sup> é reduzida ao pó de Pd por hidrazina monohidratada, conforme Esquema 25.

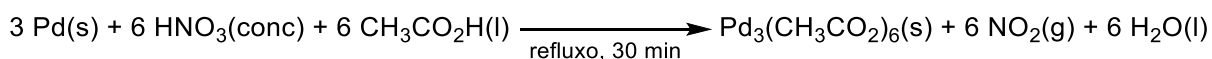


**Esquema 25.** Síntese do paládio em pó finamente dividido a partir de raspas de paládio metálico.

Raspas de Pd metálico (7,42 mmol; 0,79 g) foram adicionados a um balão contendo 4,66 mL de água régia (44,52 mmol – 3,71 mL de HCl; 14,84 mmol – 0,95 mL de HNO<sub>3</sub>). O sistema foi mantido sob agitação magnética até o consumo total do metal. À solução de coloração roxa formada, contendo H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> e sob aquecimento, 2 mL de HCl concentrado foi adicionado três vezes para remover quaisquer gases nitrosos desta solução. Após atingir temperatura ambiente, adicionou-se hidrazina monohidratada, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (8,03 mmol; 0,55 g), em excesso à solução para reduzir esta espécie à paládio(0). O pó preto formado foi isolado e seco sob vácuo. Rendimento de 99% (0,78 g), baseado no paládio metálico.

b) Síntese do acetato de paládio a partir do paládio negro finamente dividido

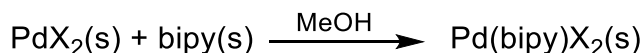
A segunda etapa envolve a síntese do acetato de paládio(II) a partir do paládio negro, a qual é reportada na literatura por Berry *et. al.*,<sup>85</sup> conforme Esquema 26:



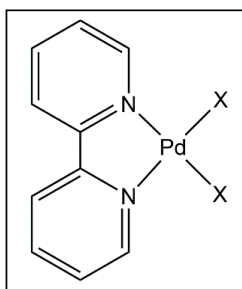
**Esquema 26.** Síntese do acetato de paládio a partir do paládio negro finamente dividido.

A um balão de duas bocas, com capacidade para 100 mL, contendo condensador de refluxo e sob agitação magnética, adicionou-se paládio negro (7,34 mmol; 0,78 g), ácido nítrico concentrado (7,19 mmol; 0,3 mL) e ácido acético glacial (349,4 mmol; 20 mL). A solução resultante foi submetida a refluxo por 30 min enquanto argônio foi borbulhado na solução para evitar a formação de [Pd<sub>3</sub>(OAc)<sub>5</sub>(NO<sub>2</sub>)]. Após, o volume da solução resultante foi reduzida a 1/3 da solução original através da evaporação lenta do solvente. O produto foi cristalizado utilizando banho de gelo (0 °C). Os cristais de coloração marrom alaranjado foram isolados e secos sob vácuo. Rendimento de 95% (1,56 g), baseado no paládio negro. Ponto de fusão: decompõe em 205 °C. IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>C<sub>alif.</sub>-H</sub> = 2934; ν<sub>C=O</sub> = 1599; ν<sub>C(=O)-O</sub> = 1421; δ<sub>CH<sub>3</sub></sub> = 1350; δ<sub>OCO</sub> = 693.

#### 5.2.4. Síntese do complexo Pd(bipy)X<sub>2</sub><sup>86</sup>

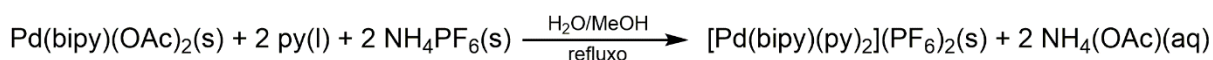


Em balão de uma boca, com capacidade para 50 mL, munido de sistema de agitação magnética, adicionou-se 2,2'-bipiridina em excesso (1,39 mmol; 0,22 g) em 10 mL de MeOH. Após, adicionou-se o PdX<sub>2</sub> (X = Cl: 1,33 mmol, 0,24 g; X = Br: 1,33 mmol, 0,35 g ou X = OAc: 1,33 mmol, 0,30 g). O sistema foi mantido sob agitação por 8 h. O precipitado formado foi recolhido por filtração, lavado com MeOH para remover o excesso de bipy e, posteriormente, seco sob vácuo. O procedimento utilizando Pd(OAc)<sub>2</sub> foi adaptado de Jagtap<sup>86</sup> e o solvente utilizado foi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

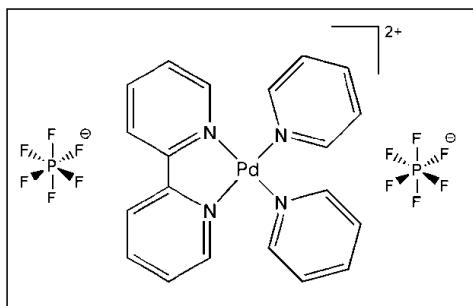


Sólido de coloração amarela. Rendimento: 96% (0,49 g) baseado no Pd(OAc)<sub>2</sub>. Ponto de fusão: decompõe em 338 °C. IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Carom.-H</sub>= 3113; 3077; ν<sub>C=O</sub>= 1627; ν<sub>C=C/C-N</sub>= 1468; 1450; δ<sub>CH3</sub>= 1369; ν<sub>C(=O)-O</sub>= 1421; δ<sub>OCO</sub>= 693.

#### 5.2.5. Síntese do complexo [Pd(bipy)(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>87</sup>

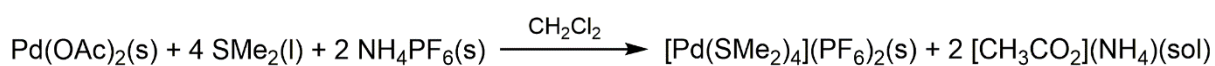


Em balão de três bocas, com capacidade para 100 mL, munido de sistema de agitação magnética e condensador de refluxo, adicionou-se Pd(bipy)(OAc)<sub>2</sub> (0,5 mmol; 0,19 g) em 20 mL H<sub>2</sub>O. Em seguida, o solvente piridina (py) (25 mmol; 2,2 mL) e 20 mL de MeOH foram adicionados à suspensão. O sistema foi mantido sob agitação por 30 min sob refluxo. Logo após, excesso de NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (1,1 mmol; 0,18 g) dissolvido em 20 mL de MeOH foi adicionado gota a gota à solução amarela límpida e a reação se procedeu por mais 10 min. Utilizou-se banho de gelo seco/MeCN (aprox. - 41 °C) para precipitar o produto, o qual foi posteriormente separado da solução por filtração e seco sob vácuo.

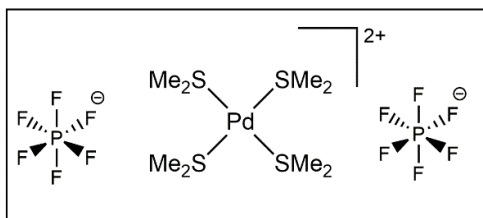


Sólido de coloração amarelo pálido. Rendimento: 75% (0,26 g) baseado no Pd(bipy)(OAc)<sub>2</sub>. Ponto de fusão: 237 – 239 °C. IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Carom.-H</sub> = 3100; ν<sub>C=C/C-N</sub> = 1573; 1476; 1453; ν<sub>P-F</sub> = 813; 829.

### 5.2.6. Síntese do complexo [Pd(SMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>88</sup>



Acetato de paládio (1,11 mmol; 0,25 g) em 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi adicionado a um balão, sob agitação magnética. SMe<sub>2</sub> (33,64 mmol; 2,5 mL) foi adicionado à solução e, em seguida, foi adicionado NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (5 mmol; 0,82 g) dissolvido em 10 mL de MeOH. Manteve-se o sistema sob agitação por 1 h até precipitar o produto. O precipitado foi lavado com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e MeOH, isolado e seco sob vácuo.



Sólido de coloração amarela. Rendimento: 86% (0,44 g), baseado no Pd(OAc)<sub>2</sub>. Ponto de fusão: 203 – 205 °C. IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Calif.-H</sub> = 3035; 2937; ν<sub>P-F</sub> = 817.

### 5.2.7. Síntese dos polímeros {Pd(SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-*p*)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> e {Pd(SeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-*p*)<sub>2</sub>}<sub>n</sub><sup>89</sup>

Uma solução de LiBH<sub>4</sub> (2 mol/L em THF; 0,6 mmol – 0,3 mL) foi adicionada lentamente à solução de (SeAr)<sub>2</sub> (Ar = Ph 0,3 mmol – 0,093 g; Ar = *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> 0,3 mmol – 0,10 g) em 4 mL de MeOH. A reação de redução procedeu completamente e observou-se que a coloração amarela desapareceu, resultando na solução incolor de Li(EAr). [Pd(SMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0,3 mmol; 0,15 g) foi adicionado ao meio de reação e instantaneamente precipitou o produto polimérico, o qual foi lavado com MeOH/Et<sub>2</sub>O e seco sob vácuo.



Propriedades: Sólidos de coloração vermelha. Rendimento: 76% (0,10 g) para  $\{\text{Pd}(\text{SePh})_2\}_n$  e 69% (0,09 g) para  $\{\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\}_n$ , baseado no  $[\text{Pd}(\text{SMe}_2)_4](\text{PF}_6)_2$ .  
IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{Carom.-H}} = 3064; 3050$   $\nu_{\text{C=C}} = 1572; 1471; 1435$ , para  $\{\text{Pd}(\text{SePh})_2\}_n$ .

### 5.3. Síntese dos compostos 1 – 11

#### 5.3.1. Composto 1 – $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$

$(\text{MesSe})_2$  (0,1 mmol; 0,038 g) foi solubilizado em 4 mL de MeCN. Após,  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  (0,2 mmol; 0,014 g) foi adicionado ao meio de reação e manteve-se a agitação por 16 horas sob refluxo (90° C) em condições inertes (atmosfera de argônio). Após este período, obteve-se uma solução de coloração laranja, na qual foi acrescentada  $\text{Et}_2\text{O}$  para remover parte de  $(\text{MesSe})_2$  que não reagiu. O precipitado resultante foi cristalizado em MeCN/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1), levando à formação de cristais adequados para difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$  (1796,16  $\text{g mol}^{-1}$ ). Rendimento: 32%, baseado no  $(\text{MesSe})_2$ . Análise elementar: Teórico: C = 40,12%, H = 3,70%, N = 4,68%; Experimental: C = 39,38%, H = 3,65%, N = 3,90%.

ESI-MS (+) ( $m/z$ ): 711,9362  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 711,9300); 460,9779  $[\text{M} - \text{Pd} - 2(\text{SeMes}) - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 460,9754); 157,0777  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$  (teórico: 157,0767).

IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{Carom.-H}} = 3083; 3055$ ;  $\nu_{\text{Calif.-H}} = 2961; 2921$ ;  $\nu_{\text{C=C/C-N}} = 1565; 1471; 1437$ ;  $\delta_{\rho\text{C=C-H}} = 1074$ ;  $\delta_{\text{ipC=C-H}} = 771$ ;  $\nu_{\text{P-F}} = 833$ .

RMN de  $^{77}\text{Se}$  (114,454 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta(\text{ppm})$ : 38,06.

#### 5.3.2. Síntese do composto 2 – $[\text{Pd}_3(\mu\text{-SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{bipy}$

Uma solução de  $\text{LiBH}_4$  (2 mol/L em THF; 0,2 mmol; 0,1 mL) foi adicionada lentamente à uma solução de  $(\text{PhSe})_2$  (0,1 mmol; 0,031 g) em 4 mL de MeOH em condições inertes (atmosfera de argônio). A redução de  $(\text{PhSe})_2$  procedeu completamente quando a cor amarelada desapareceu, resultando na solução incolor de  $\text{Li}(\text{PhSe})$ . Após,  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  (0,2 mmol; 0,014 g) foi adicionado ao meio

de reação e manteve-se a agitação por 10 minutos. O precipitado resultante foi solubilizado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1:1), levando à formação de cristais adequados a serem analisados por difração de raios X. O composto **3** também é subproduto da reação de obtenção de **2**.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar. C<sub>54</sub>H<sub>44</sub>F<sub>12</sub>N<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>Se<sub>4</sub> (1701,93 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 9%, baseado no (PhSe)<sub>2</sub>.

ESI-MS (+) (*m/z*): 1400,6377 [M – (PF<sub>6</sub>)]<sup>+</sup> (teórico: 1400,6370); 418,9271 [M – Pd – 2(SePh) – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> (teórico: 418,9285); 157,0758 [bipy + H]<sup>+</sup> (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Carom.-H</sub> = 3085; ν<sub>C=C/C-N</sub> = 1568; 1469; 1445; δ<sub>pC=C-H</sub> = 1070; δ<sub>fpC=C-H</sub> = 758; ν<sub>P-F</sub> = 830.

### 5.3.3. Síntese do composto **3** – [Pd<sub>2</sub>(μ-SePh)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

A uma suspensão de {Pd(SePh)<sub>2</sub>}<sub>n</sub> (0,1 mmol; 0,042 g), em 4 mL de MeCN, foi adicionado [Pd(bipy)(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0,1 mmol; 0,071 g) e bipy (0,1 mmol; 0,016 g) ao meio de reação e manteve-se a agitação por 16 horas sob refluxo (90 °C) em condições inertes (atmosfera de argônio). O produto foi precipitado em Et<sub>2</sub>O e, logo após, foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, pois o produto é solúvel e o material de partida de paládio é parcialmente solúvel. O precipitado de coloração laranja, resultante da remoção do CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, foi solubilizado em uma mistura MeCN/MeOH (1:1), levando à formação de cristais adequados para difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar. C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1127,23 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 73%, baseado no {Pd(SePh)<sub>2</sub>}<sub>n</sub>. Análise elementar: Teórico: C = 34,10%, H = 2,32%, N = 4,97%; Experimental: C = 34,02%, H = 2,36%, N = 4,99%.

ESI-MS (+) (*m/z*): 418,9306 [M – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> (teórico: 418,9283); 982,8243 [M – (PF<sub>6</sub>)]<sup>+</sup> (teórico: 982,8216); 1400,6411 [M – (PF<sub>6</sub>) + Pd + 2(SePh)]<sup>2+</sup> (teórico: 1400,6370); 627,8402 [M + Pd + SePh + bipy – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> (teórico: 627,8932); 836,7475 [M – 2(PF<sub>6</sub>) + 2Pd + 4(SePh)]<sup>2+</sup> (teórico: 836,7472); 157,0764 [bipy + H]<sup>+</sup> (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Carom.-H</sub> = 3116; 3054; ν<sub>C=C/C-N</sub> = 1574; 1474; 1447; δ<sub>pC=C-H</sub> = 1073; δ<sub>fpC=C-H</sub> = 763; ν<sub>P-F</sub> = 819.

RMN de <sup>1</sup>H (600,13 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm): Composto em equilíbrio **3**: 8,68 – 8,67 (m, 4H); 8,15 – 8,12 (m, 4H); 8,08 – 8,07 (m, 4H); 7,93 – 7,91 (m, 4H); 7,58 – 7,56 (m,

4H); 7,24 – 7,21 (m, 2H); 7,00 – 6,97 (m, 4H). Composto em equilíbrio **3'**: 8,62 – 8,61 (m, 4H); 8,41 – 8,39 (m, 4H); 8,35 – 8,33 (m, 4H); 8,26 – 8,23 (m, 4H); 7,63 – 7,61 (m, 4H); 7,45 – 7,42 (m, 2H); 7,32 – 7,28 (m, 4H).

RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (150,903 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ (ppm): Composto em equilíbrio **3**: 156,25; 151,23; 142,72; 136,24; 130,79; 130,36; 129,73; 126,33; 125,29. Composto em equilíbrio **3'**: 156,82; 150,56; 143,13; 136,71; 130,98; 130,72; 128,94; 126,77; 125,08.

RMN de  $^{77}\text{Se}$  (114,454 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ (ppm): 78,38; 42,12.

RMN de  $^{19}\text{F}$  (564,686 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ (ppm): -72,18; -73,43.

#### 5.3.4. Síntese do composto **4** – $[\text{Pd}_2(\mu\text{-SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$

A síntese e cristalização do composto **4** foi realizada da mesma maneira que o composto **3**, porém utilizou-se os reagentes  $\{\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\}_n$  (0,062 mmol; 0,028 g),  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  (0,062 mmol; 0,044 g) e 0,062 mmol de bipy (0,010 g).

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Se}_2$  (1197,12 g mol $^{-1}$ ). Rendimento: 73%, baseado no  $\{\text{Pd}(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\}_n$ . Análise elementar: Teórico: C = 32,11%, H = 2,10%, N = 4,68%; Experimental: C = 32,52%, H = 2,10%, N = 4,81%.

ESI-MS (+) ( $m/z$ ): 452,8924  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 452,8895); 1050,7469  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$  (teórico: 1050,7437); 1538,4853  $[\text{M} + \text{Pd} + 2(\text{SeAr}) - \text{PF}_6]^+$  (teórico: 1538,4800); 940,6309  $[\text{M} + 2\text{Pd} + 4(\text{SeAr}) - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 940,6275); 157,0775  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$  (teórico: 157,0767).

IV ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu_{\text{Carom-H}} = 3088$ ;  $\nu_{\text{C=C/C-N}} = 1568$ ; 1472; 1447;  $\delta_{\text{pC=C-H}} = 1072$ ;  $\delta_{\text{fpC=C-H}} = 766$ ;  $\nu_{\text{P-F}} = 828$ .

RMN de  $^{77}\text{Se}$  (114,454 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$ (ppm): 71,84; 64,80.

#### 5.3.5. Síntese do composto **5** – $[\text{Pd}_3(\mu_3\text{-Se})_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$

A síntese e cristalização do composto **5** foi realizada da mesma maneira que o composto **1**, porém utilizou-se como reagente o  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  (0,1 mmol; 0,035 g) e a cristalização do precipitado vermelho resultante foi realizada em uma mistura MeCN/THF (2:1). O composto **5** também é subproduto da reação de obtenção do composto **4**, possuindo 1,3% de rendimento.

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $C_{30}H_{24}F_{12}N_6P_2Pd_3Se_2$  (1235,61 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 49%, baseado no  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$ . Análise elementar: Teórico: C = 29,16%, H = 1,96%, N = 6,80%; Experimental: C = 29,26%, H = 2,07%, N = 6,81%.

ESI-MS (+) (*m/z*): 472,8806  $[M - 2(PF_6)]^{2+}$  (teórico: 472,8754); 1090,7215  $[M - PF_6]^+$  (teórico: 1090,7156); 394,8453  $[M - bipy - 2(PF_6)]^{2+}$  (teórico: 394,8411); 239,9678  $[M - 3bipy - 2(PF_6)]^{2+}$  (teórico: 239,7719); 157,0770  $[bipy + H]^+$  (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{Carom.-H} = 3080$ ;  $\nu_{C=C/C-N} = 1564$ ; 1470; 1446;  $\delta_{pC=C-H} = 1070$ ;  $\delta_{fpC=C-H} = 758$ ;  $\nu_{P-F} = 827$ .

RMN de <sup>77</sup>Se (114,454 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO)  $\delta$ (ppm): -4,25.

### 5.3.6. Síntese do composto **6** – $[Pd_2(\mu-SeC_6H_4F-p)_2(bipy)_2](PF_6)_2$

(*p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se)<sub>2</sub> (0,028 mmol; 0,010 g) e PPh<sub>3</sub> (0,021 mmol; 0,005 g) foram solubilizados em 0,5 mL de MeCN e adicionados a um tubo de RMN. Após,  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$  (0,042 mmol; 0,030 g) foi dissolvido em 0,5 mL de MeCN e adicionado ao tubo e acompanhou-se a reação por RMN de <sup>31</sup>P por 6 horas. O precipitado de coloração laranja, resultante da parcial remoção dos materiais de partida com Et<sub>2</sub>O e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, foi solubilizado em uma mistura MeCN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1), resultando na formação de cristais adequados para difração de raios X. A reação foi repetida sob atmosfera inerte (fluxo de argônio).

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $C_{32}H_{24}F_{14}N_4P_2Pd_2Se_2$  (1163,21 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 46%, baseado no  $[Pd(bipy)(py)_2](PF_6)_2$ . Análise elementar: Teórico: C = 33,04%, H = 2,08%, N = 4,82%; Experimental: C = 31,66%, H = 2,16%, N = 5,79%.

ESI-MS (+) (*m/z*): 436,9217  $[M - 2(PF_6)]^{2+}$  (teórico: 436,9190); 1018,8064  $[M - PF_6]^+$  (teórico: 1018,8028); 663,8217  $[M + Pd + 2(SeAr) - 2(PF_6)]^{2+}$  (teórico: 663,8185); 1472,6033  $[M + Pd + 2(SeAr) - PF_6]^+$  (teórico: 1472,5988); 890,7199  $[M + 2Pd + 4(SeAr) - 2(PF_6)]^{2+}$  (teórico: 890,7180); 157,0768  $[bipy + H]^+$  (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{Carom.-H} = 3082$ ;  $\nu_{C=C/C-N} = 1545$ ; 1482; 1462;  $\delta_{pC=C-H} = 1078$ ;  $\delta_{fpC=C-H} = 739$ ;  $\nu_{P-F} = 821$ .

RMN de <sup>77</sup>Se (114,454 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ (ppm): 74,28; 58,48; 7,22.

### 5.3.7. Síntese do composto **7** – [Pd<sub>3</sub>(μ-TeMes)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

(MesTe)<sub>2</sub> (0,05 mmol; 0,025 g) foi solubilizado em 4 mL de uma mistura DMF/MeOH (1:1). Após, [Pd(bipy)(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0,1 mmol; 0,071 g) foi adicionado ao meio de reação e manteve-se a agitação por 4 horas, em condições inertes (atmosfera de argônio). O precipitado de coloração vermelha formado, resultante da remoção dos materiais de partida, foi solubilizado em uma mistura DMF/MeOH (1:1), resultando na formação de cristais adequados para difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar. C<sub>56</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>F<sub>12</sub>Pd<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> (1908,62 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 11%, baseado no (MesTe)<sub>2</sub> utilizado. Análise elementar: Teórico: C = 35,24%, H = 3,17%, N = 2,94%; Experimental: C = 34,62%, H = 2,99%, N = 3,31.

IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Carom.-H</sub> = 3099; ν<sub>Calif.-H</sub> = 2963; ν<sub>C=C/C-N</sub> = 1491; 1454; δ<sub>pC=C-H</sub> = 1074; δ<sub>fpC=C-H</sub> = 763; ν<sub>P-F</sub> = 836.

### 5.3.8. Síntese do composto **8** – [Pd<sub>2</sub>(μ-TePh)<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

A síntese do composto **8** foi realizada da mesma maneira que o composto **7**, porém utilizou-se como reagente o (PhTe)<sub>2</sub> (0,05 mmol; 20 mg) solubilizado em 4 mL de DMF/MeOH. O precipitado de coloração vermelha, resultante da remoção dos materiais de partida, foi solubilizado na mistura DMF/MeOH (1:1), resultando na formação de cristais adequados para difração de raios X.

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar. C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (1224,51 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 41%, baseado no [Pd(bipy)(py)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> utilizado. Análise elementar: Teórico: C = 31,39%, H = 2,14%, N = 4,58%; Experimental: C = 31,29%, H = 2,01%, N = 4,64%.

ESI-MS (+) (*m/z*): 467,9188 [M – 2(PF<sub>6</sub>)]<sup>2+</sup> (teórico: 467,9163); 1080,7977 [M – PF<sub>6</sub>]<sup>+</sup> (teórico: 1080,7973); 157,0758 [bipy + H]<sup>+</sup> (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>): ν<sub>Carom.-H</sub> = 3108; 3051; ν<sub>C=C/C-N</sub> = 1568; 1482; 1472; 1446; δ<sub>pC=C-H</sub> = 1075; δ<sub>fpC=C-H</sub> = 763; ν<sub>P-F</sub> = 835.

RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ(ppm): 204,84; 144,88.

### 5.3.9. Síntese do composto **9** – $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4^t\text{Bu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$

A síntese do composto **9** foi realizada da mesma maneira que para o composto **7**, porém utilizou-se como reagente o  $(p\text{-}^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$  (0,05 mmol; 0,026 g) e  $[\text{Pd}(\text{bipy})\text{Py}_2](\text{PF}_6)_2$  (0,075 mmol; 0,053 g) solubilizados em 4 mL de uma mistura DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) e a cristalização do precipitado vermelho, resultante da remoção dos materiais de partida, foi realizada em uma mistura DMF/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1).

Propriedades: Substância cristalina laranja, estável ao ar.  $\text{C}_{43}\text{H}_{49}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{OP}_2\text{Pd}_2\text{Te}_2$  (1409,81 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 45%, baseado no  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  utilizado. Análise elementar: Teórico: C = 36,63%, H = 3,50%, N = 4,97%; Experimental: C = 36,30%, H = 3,25%, N = 4,72%.

ESI-MS (+) ( $m/z$ ): 523,9827  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 523,9846); 1192,9232  $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$  (teórico: 1192,9225); 157,0758  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$  (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{N-Calif}}$  = 3415;  $\nu_{\text{Carom.-H}}$  = 3084;  $\nu_{\text{Calif.-H}}$  = 2962, 2868;  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1666;  $\nu_{\text{C=C/C-N}}$  = 1567; 1471; 1445;  $\delta_{p\text{C=C-H}}$  = 1071;  $\delta_{fp\text{C=C-H}}$  = 764;  $\nu_{\text{P-F}}$  = 842.

RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ (ppm): 193,49; 125,81.

### 5.3.10. Síntese do composto **10** – $[\text{Pd}_2(\mu\text{-TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$

A síntese do composto **10** foi realizada da mesma maneira que para o composto **7**, porém utilizou-se como reagente o  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$  (0,1 mmol; 0,045 g) e  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$  (0,2 mmol; 0,014 g) solubilizados em 4 mL de MeCN e a cristalização do precipitado vermelho resultante foi realizada em MeCN/Et<sub>2</sub>O (2:1).

Propriedades: Substância cristalina vermelha, estável ao ar.  $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{F}_{14}\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}_2\text{Te}_2$  (1260,5 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento: 32%, baseado no  $(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2$  utilizado. Análise elementar: Teórico: C = 30,49%, H = 1,92%, N = 4,44%; Experimental: C = 30,73%, H = 1,97%, N = 4,52%.

ESI-MS (+) ( $m/z$ ): 485,9069  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 485,9120); 1116,7809  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  (teórico: 1116,7837); 157,0771  $[\text{bipy} + \text{H}]^+$  (teórico: 157,0767).

IV (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{\text{Carom.-H}}$  = 3085;  $\nu_{\text{C=C/C-N}}$  = 1577; 1482; 1472; 1447;  $\delta_{p\text{C=C-H}}$  = 1070;  $\delta_{fp\text{C=C-H}}$  = 760;  $\nu_{\text{P-F}}$  = 827.

RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$ (ppm): 207,46; 165,04.

### 5.3.11. Síntese do composto **11** – [PdI(TePy-o)(I<sub>2</sub>TePy-o)<sub>2</sub>]

(*o*-PyTe)<sub>2</sub> (0,15 mmol; 0,060 g) e I<sub>2</sub> (0,25 mmol; 0,032 g) foram solubilizados em 4 mL de CHCl<sub>3</sub> e a mistura de reação foi mantida sob agitação por 1 h, em condições inertes (atmosfera de argônio). Logo após, pó de paládio elementar (0,10 mmol; 0,010 g) foi adicionado à solução e a reação foi mantida sob agitação por 3 dias (até o total consumo do Pd<sup>0</sup>). Após esse período, obteve-se uma solução de coloração marrom com precipitado, o qual foi separado por decantação. O precipitado foi solubilizado em DMF, levando à formação de cristais de coloração preta adequados para DRX.

Propriedades: Substância cristalina preta, estável ao ar. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>l<sub>5</sub>N<sub>3</sub>PdTe<sub>3</sub> (1357,98 g mol<sup>-1</sup>). Rendimento 21%, baseado no Pd utilizado. Análise elementar: Teórico: C = 13,27%, H = 0,89%; N = 3,09%; Experimental: C = 13,07%, H = 0,89%; N = 3,02%.

ESI-MS (+) (*m/z*): 218,9981 [Py<sub>2</sub>HTeI + H + Na]<sup>2+</sup> (teórico: 218,9424).

IV (cm<sup>-1</sup>):  $\nu_{C_{arom}-H}$  = 3068; 2990;  $\nu_{C=C/C-N}$  = 1577; 1462; 1435;  $\delta_{pC=C-H}$  = 1076;  $\delta_{fpC=C-H}$  = 767.

RMN de <sup>125</sup>Te (189,34 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>7</sub>NO)  $\delta$ (ppm): 736,53.

## 6. CONCLUSÕES

Visando os objetivos propostos para este trabalho e tendo em disposição os resultados alcançados, pode-se concluir que foram obtidas 11 estruturas de Pd<sup>II</sup> derivadas dos calcogênios selênio e telúrio. Destes 11 resultados, somente o composto **9** possui interações Pd...Pd intermoleculares no estado sólido, que ocorrem entre as moléculas aos pares na rede cristalina. Embora os compostos tenham sido planejados com ligantes planares (bipy) para não haver impedimento estérico (em torno do eixo axial dos átomos de paládio) e promover interações Pd...Pd entre as unidades moleculares aos pares, na rede cristalina, existem outros fatores que podem promover ou impedir a geração dessas interações como, por exemplo, efeitos eletrônicos dos ligantes e efeitos do empacotamento cristalino.

Os compostos **1 – 10** possuem interações Pd...Pd intramoleculares que variam de acordo com a conformação estrutural promovida pelo uso de diferentes (ArE)<sub>2</sub>. Essas aproximações intra- e intermoleculares Pd...Pd possuem valores acima da soma dos raios covalentes e abaixo da soma dos raios de van der Waals, determinados por dados cristalográficos.

Os 11 compostos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X em monocristal, além de análise elementar, espectroscopia vibracional na região do IV, espectrometria de massas e espectroscopia de RMN. Dentre eles, foram obtidos calcogenetos e calcogenolatos de Pd<sup>II</sup> com nuclearidade = 1, 2 e 3, mononuclear (**11**), dinucleares (**3, 4, 6, 8, 9 e 10**) e trinucleares (**1, 2, 5 e 7**).

A basicidade dos ligantes (ArE)<sup>-</sup> associada aos efeitos estéricos dos substituintes, quando existentes, influenciou na nuclearidade das estruturas obtidas de modo que ligantes mais básicos geram compostos trinucleares e a diminuição gradativa da basicidade (uso de EWG) gera uma mistura de compostos (trinuclear + dinuclear) ou somente dinuclear (ligantes com EWG mais fortes).

Pode-se perceber, também, as semelhanças e diferenças na reatividade dos pré-ligantes (ArE)<sub>2</sub> derivados dos calcogênios selênio e telúrio, uma vez que alguns compostos obtidos são isoestruturais (**3 e 6, 6 e 10**) ou similares e outros geram estruturas completamente diferentes, como é o caso dos compostos **5 e 10**, onde houve quebra da ligação E–C do pré-ligante utilizado em **5**, que não ocorreu para **10**. Além disso, pode-se observar a necessidade de condições de refluxo para que (ArSe)<sub>2</sub>



reajam com a fonte de Pd<sup>II</sup> e, em contrapartida, (ArTe)<sub>2</sub> reagem sem a utilização de aquecimento, evitando, assim, a clivagem da ligação Te-C.

Impedimentos estéricos e efeitos eletrônicos (de doação ou remoção de elétrons) dos substituintes EDG e EWG promoveram diferentes nuclearidades, conformações, modos e ambientes de coordenação para as estruturas no estado sólido.

Cálculos teóricos (DFT) foram elucidados para avaliar a características eletrônicas nas diferentes espécies de telúrio do composto **11**. Há uma deslocalização eletrônica nos anéis de cinco membros da estrutura que ocasionou a homogeneização dos estados de oxidação dos átomos de Te, que se apresentam em ambientes de coordenação diferentes.

A utilização do composto **3** como sensibilizador do TiO<sub>2</sub> (compósito 3A) e posterior aplicação na fotocatalise para produção de gás hidrogênio, a partir da fotólise da água, é um resultado promissor, considerando as taxas de produção de hidrogênio bem superiores quando comparadas ao TiO<sub>2</sub> comercial nanoparticulado (Degussa P25).

## 7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo como base os resultados obtidos neste trabalho, as perspectivas futuras envolvem a determinação das espécies em equilíbrio em solução para os demais compostos, assim como foi determinado para o composto **3**, pela análise detalhada da espectroscopia de RMN.

Além disso, pretende-se investigar, através de cálculos de DFT, a influência dos substituintes EDG e EWG nas interações Pd···Pd intra- e intermoleculares e os orbitais envolvidos neste tipo de interações.

De acordo com o resultado promissor obtido na aplicação do composto **3** como sensibilizador do TiO<sub>2</sub> na produção de H<sub>2</sub>(g) a partir da fotólise da água, pretende-se caracterizar o compósito 3A sintetizado, além de investigar a eficiência catalítica dos outros compostos obtidos neste trabalho na fotocatalise.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Jain, V. K.; Chauhan, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 270.
- (2) Kolay, S.; Kumar, M.; Wadawale, A.; Das, D.; Jain, V. K. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16056.
- (3) Atkins, P. W.; Shriver, D. F. *Química Inorgânica*, 4ª Ed.; Bookman, 2006.
- (4) Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1215.
- (5) Dunina, V. V.; Gorunova, O. N.; Ryabov, A. D.; Shilov, A. E.; Shul, G. B. *Rus. Chem. Rev.* **1988**, 57, 250.
- (6) Beller, M.; Fischer, M.; Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Brossmer, C. *Angew. Chem.* **1995**, 34, 1848.
- (7) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2527.
- (8) Omae, I. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2608.
- (9) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 576.
- (10) Ghedini, M.; Aiello, I.; Crispini, A.; Golemme, A.; La Deda, M.; Pucci, D. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1373.
- (11) Alonso, D. A.; Nájera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2891.
- (12) Kaur, R.; Menon, S. C.; Panda, S.; Singh, H. B.; Patel, R. P.; Butcher, R. J. *Facile Organometallics* **2009**, 28, 2363.
- (13) Kumbhare, L. B.; Dutta, P. K. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 805, 59.
- (14) Chakraborty, T.; Srivastava, K.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 2782.
- (15) Chauhan, R. S.; Sharma, R. K.; Kedarnath, G.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Jain, V. K. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 717, 180.
- (16) Oilunkaniemi, R.; Laitinen, R. S.; Ahlgrén, M. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 168.
- (17) Kedarnath, G.; Jain, V. K. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1409.
- (18) Tirloni, B.; Nunes Cechin, C.; Ferro Razera, G.; Barbalho Pereira, M.; Manzoni De Oliveira, G.; Schulz Lang, E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 239.
- (19) Chauhan, R. S.; Kedarnath, G.; Wadawale, A.; Slawin, A. M. Z.; Jain, V. K. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2013**, 42, 259.
- (20) Miyashita, M.; Suzuki, T.; Hoshino, M.; Yoshikoshi, A. *Tetrahedron* **1997**, 53, 12469.
- (21) Burns, J. A.; Butler, J. C.; Moran, J.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1991**, 56,

2648.

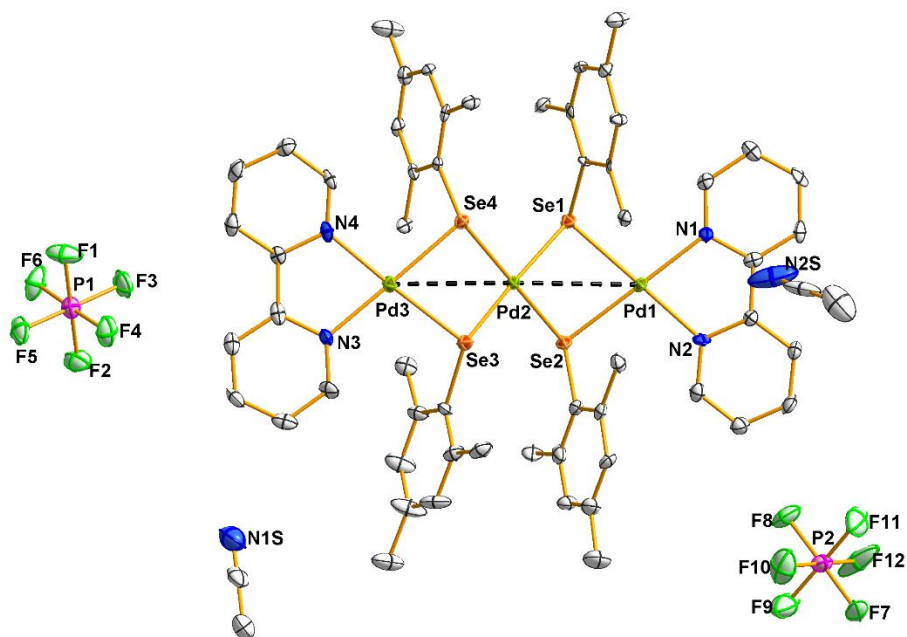
- (22) Roca Jungfer, M.; Hagenbach, A.; Schulz Lang, E.; Abram, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 4974.
- (23) Kolay, S.; Wadawale, A.; Das, D.; Kisan, H. K.; Sunoj, R. B.; Jain, V. K. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10828.
- (24) Jones, R. C.; Canty, A. J.; Gardiner, M. G.; Skelton, B. W.; Tolhurst, V. A. *Inorg. Chim. Acta* **2010**, 363, 77.
- (25) Dey, S.; Jain, V. K.; Varghese, B.; Schurr, T.; Niemeyer, M.; Kaim, W.; Butcher, R. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1449.
- (26) Ghavale, N.; Wadawale, A.; Dey, S.; Jain, V. K. *Indian J. Chem. A; Inorg. Phys. Theor. Anal. Chem.* **2009**, 48, 1510.
- (27) John, E. B.; Alec, C. D.; Gray, H. B.; Green, J. C.; Nilay Hazari; Labinger, J. A.; Jay, R. W. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1801.
- (28) Doerrer, L. H. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3543..
- (29) Hosseini, M. W. *Cryst. Eng. Commun.* **2004**, 6, 318.
- (30) Sluch, I. M.; Miranda, A. J.; Elbjeirami, O.; Omary, M. A.; Slaughter, L. M. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 10728.
- (31) Mayoral, M. J.; Rest, C.; Stepanenko, V.; Schellheimer, J.; Albuquerque, R. Q.; Ferna, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2148.
- (32) Mitra, I.; Ghosh, G. K.; Mukherjee, S.; Reddy B., V. P.; Linert, W.; Kubel, F.; Rocquefelte, X.; Moi, S. C. *Polyhedron* **2015**, 89, 101.
- (33) Luo, J.; Khusnutdinova, J. R.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 1532.
- (34) Marino, N.; Fazen, C. H.; Blakemore, J. D.; Incarvito, C. D.; Hazari, N.; Doyle, R. P. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2507.
- (35) Bhaskar, R.; Sharma, A. K.; Yadav, M. K.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2017**, 46,
- (36) Cechin, C. N.; Paz, A. V.; Piquini, P. C.; Bevilacqua, A. C.; Pineda, N. R.; Fagundes, N. V.; Abram, U.; Lang, E. S.; B. Tirloni. *Polyhedron* **2020**, 177,
- (37) Dey, S.; Vivekananda, K. V.; Bhuvanesh, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 3579.
- (38) Kirsten, L.; Schwade, V. D.; Selter, L.; Hagenbach, A.; Piquini, P. C.; Schulz Lang, E.; Abram, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015, 3748.
- (39) Ingolic, K. J. *Methods of Organic Chemistry – Houben-Weyl: Organotellurium Compounds*, E12b, 4th ed.; Georg Thieme Verlag, 1990.
- (40) Petragani, N.; Stefani, H. A. *Tellurium in Organic Synthesis*, 2nd Ed.; Academic Press, 1994.

- (41) Theo Hahn. *International Tables for Crystallography*, Fifth edit.; Springer, 2005.
- (42) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *71*, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.
- (43) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (44) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2832.
- (45) Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.
- (46) Klapötke, T. I. of a S. C.; Krumm, B.; Polborn, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 710.
- (47) Dey, S.; Jain, V. K.; Singh, J.; Trehan, V.; Bhasin, K. K.; Varghese, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 744.
- (48) Dey, S.; Jain, V. K.; Chaudhury, S.; Knoedler, A.; Lissner, F.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, *2*, 535.
- (49) Paluru, D. K.; Dey, S.; Wadawale, A. P.; Bhuvanesh, N.; Grupp, A.; Kaim, W.; Jain, V. K. *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 401.
- (50) Wilson, S. R.; Wu, Y. *Organometallics* **1993**, *12*, 1478.
- (51) V. Katta, S. K. Chowdhury, B. T. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348.
- (52) Lang, E. S.; Tirloni, B.; Oliveira, G. M. de; Villetti, M. A. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 3114.
- (53) Lang, E. S.; de Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Lago, A. B.; Vázquez-López, E. M. *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 467.
- (54) Lang, E. S.; De Oliveira, G. M.; Tirloni, B.; Villetti, M. A. *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*, 459.
- (55) Lago, A. B.; Lang, E. S.; Tirloni, B.; Vázquez-López, E. M. *Polyhedron* **2012**, *43*, 170.
- (56) Tirloni, B.; Lang, E. S.; De Oliveira, G. M. *Polyhedron* **2013**, *62*, 126.
- (57) Tzeng, B. C.; Wu, Y. L.; Kuo, J. H. *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 1033.
- (58) Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 10715.
- (59) Knight, F. R.; Diamond, L. M.; Athukorala Arachchige, K. S.; Sanz Camacho, P.; Randall, R. A. M.; Ashbrook, S. E.; Bühl, M.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Chem. Eur. J.* **2014**, *21*, 3613.

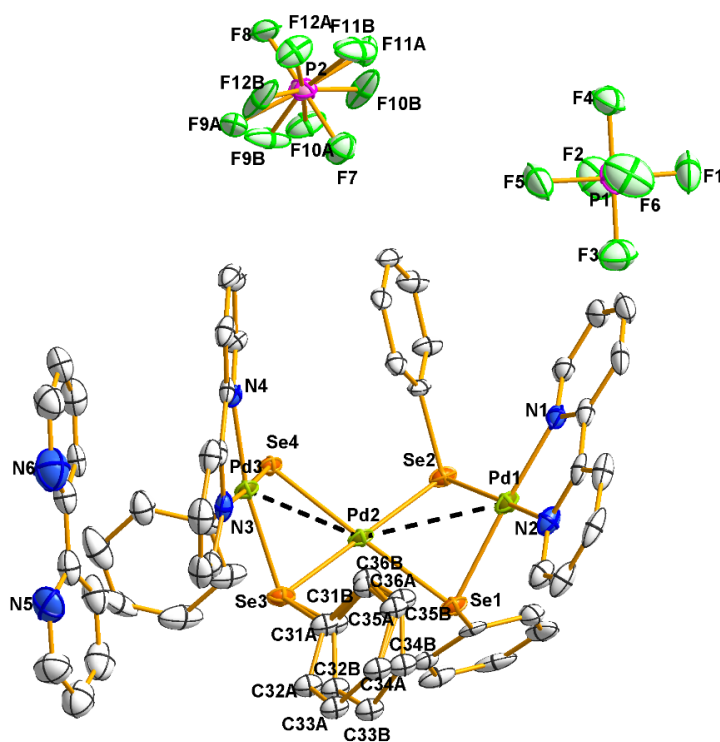
- (60) Vanitha, A.; Mobin, S. M.; Manimaran, B. *J. Organom. Chem.* **2011**, 696, 1609.
- (61) Kimani, M. M.; Bayse, C. A.; Brumaghim, J. L. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3711.
- (62) Boyle, P. D.; Cross, W. I.; Godfrey, S. M.; Mcauliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Sarwar, S.; Sheffield, J. M. *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1866.
- (63) Faoro, E.; Manzoni de Oliveira, G.; Schulz Lang, E. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1557.
- (64) Devillanova, F.; Du Mont, W. *Handbook Of Chalcogen Chemistry: New Perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, 2nd Ed.; RSC Publishing, 2013.
- (65) Beckmann, J.; Hesse, M.; Poleschner, H.; Seppelt, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8277.
- (66) Abbati, G. L.; Aragoni, M. C.; Arca, M.; Devillanova, F. A.; Fabretti, A. C.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Verani, G. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 7, 1105.
- (67) Chauhan, R. S.; Kedarnath, G.; Wadawale, A.; Muñoz-Castro, A.; Arratia-Perez, R.; Jain, V. K.; Kaim, W. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4179.
- (68) Bhasin, K. K.; Arora, V.; Klapötke, T. M.; Crawford, M. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 13, 4781.
- (69) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th Ed.; Wiley, 2005.
- (70) Chauhan, R. S.; Kedarnath, G.; Wadawale, A.; Rheingold, A. L.; Muñoz-Castro, A.; Arratia-Perez, R.; Jain, V. K. *Organometallics* **2012**, 31, 1743.
- (71) Kolay, S.; Ghavale, N.; Wadawale, A.; Das, D.; Jain, V. K. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2013**, 188, 1449.
- (72) Yang, J.; Guo, Y.; Lu, W.; Jiang, R.; Wang, J. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1802227.
- (73) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9919.
- (74) Ge, M.; Cai, J.; Iocozzia, J.; Cao, C.; Huang, J.; Zhang, X.; Shen, J.; Wang, S.; Zhang, S.; Zhang, K. Q.; et al. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, 42, 8418.
- (75) Maeda, K. *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, 12, 237.
- (76) Zhang, W.; Hu, Y.; Yan, C.; Hong, D.; Chen, R.; Xue, X.; Yang, S.; Tian, Y.; Tie, Z.; Jin, Z. *Nanoscale* **2019**, 11, 9053.
- (77) Ray, C.; Pal, T. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 9465.
- (78) Mello, M. D. A.; Rodrigues, J. F.; Salgueiro Soares, T. A.; Silva, G. M. D. M. E.; Piquini, P. C.; Tirloni, B.; Machado, G.; Lang, E. S. *New J. Chem.* **2019**, 43, 14196.
- (79) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Third ed.; Pergamon Press: Grã Bretanha, 1988.

- (80) Pennington, W. T. DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 1028.
- (81) Tirloni, B.; Lang, E. S.; De Oliveira, G. M.; Piquini, P.; Hörner, M. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2394.
- (82) Haller, W. S.; Irgolic, K. J. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 97.
- (83) Brauer, G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Second ed.; Academic Press, 1965.
- (84) Pradyot Patnaik. *Handbook of Inorganic Chemicals*, ilustrada.; McGraw-Hill, 2003, Ed.; 2003.
- (85) Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Ibragimov, S.; Murillo, C. A. *Inorg. Synth.* **2010**, *06*, 171.
- (86) Jagtap, S. V.; Deshpande, R. M. *Kinet. Catal.* **2013**, *54*, 314.
- (87) Rotondo, A.; Bruno, G.; Cusumano, M.; Rotondo, E. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4767.
- (88) Andrieu, J.; Braunstein, P.; Naud, F.; Adams, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 43.
- (89) Chui, S. S. Y.; Low, K. H.; Lu, J.; Roy, V. A. L.; Chan, S. L. F.; Che, C. M. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2062.

**ANEXO A – Representação das estruturas moleculares de 1 – 11 geradas pelo programa Diamond no modo elipsoide.**

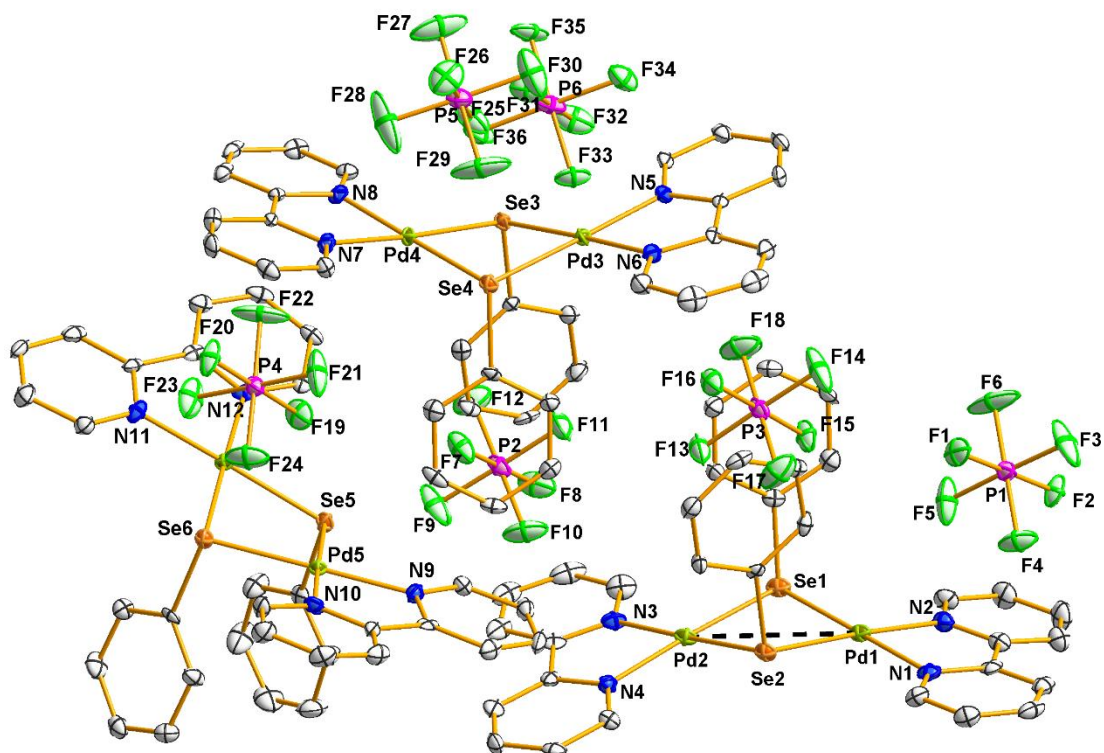


**Figura A1.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto [Pd<sub>3</sub>(SeMes)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·2MeCN (**1**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

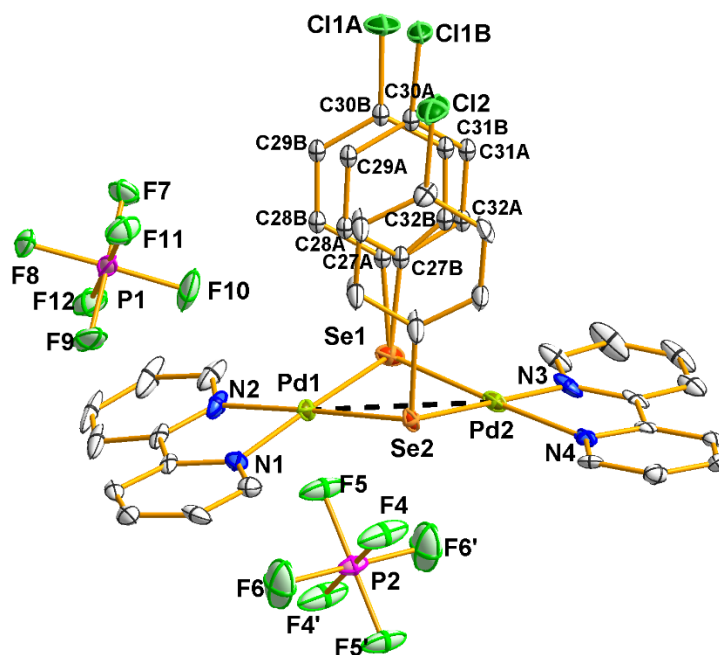


**Figura A2.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto [Pd<sub>3</sub>(SePh)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·bipy (**2**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

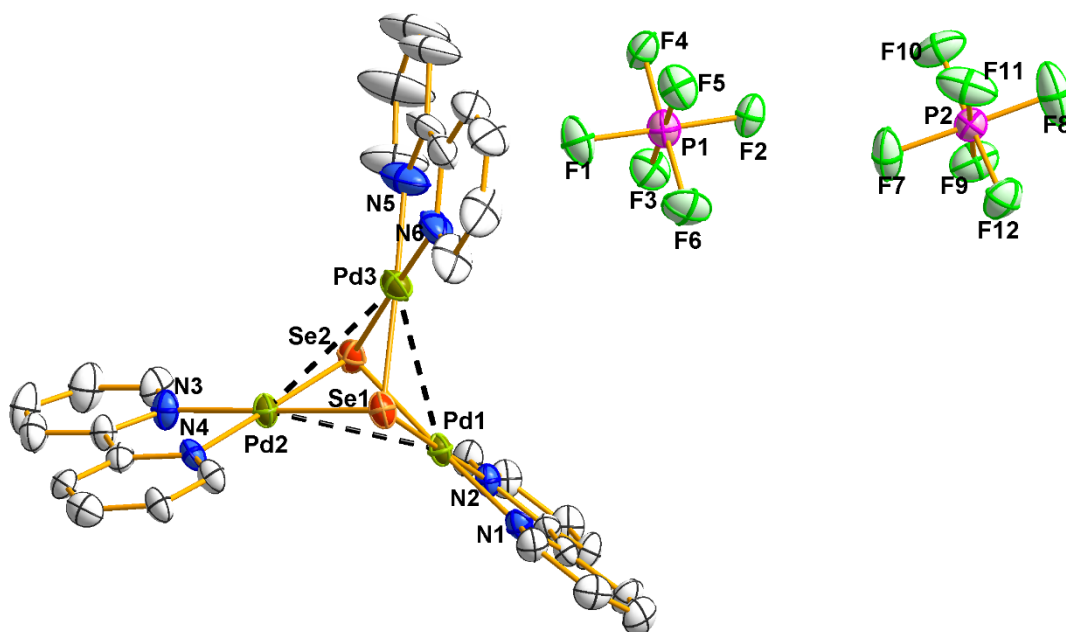




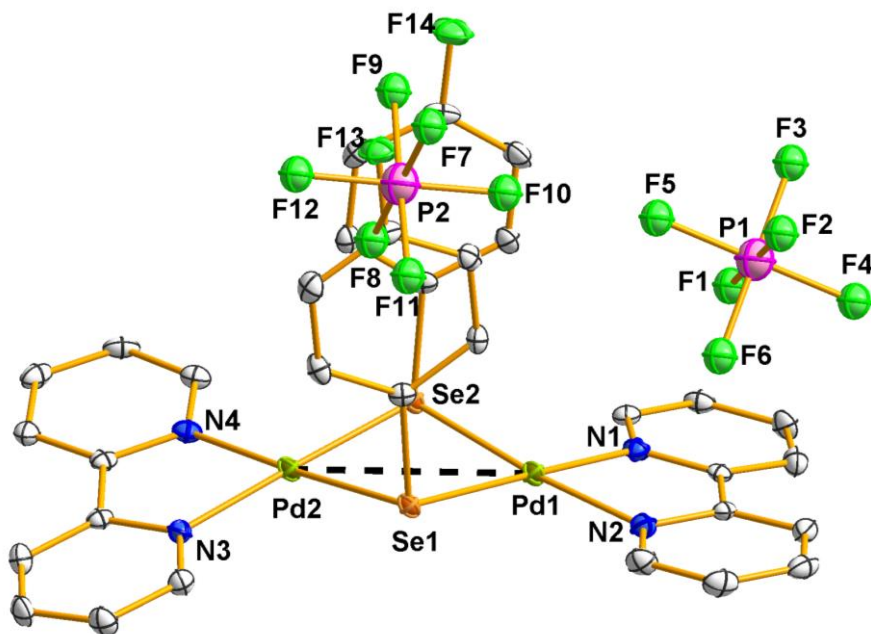
**Figura A3.** Representação das elipsóides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



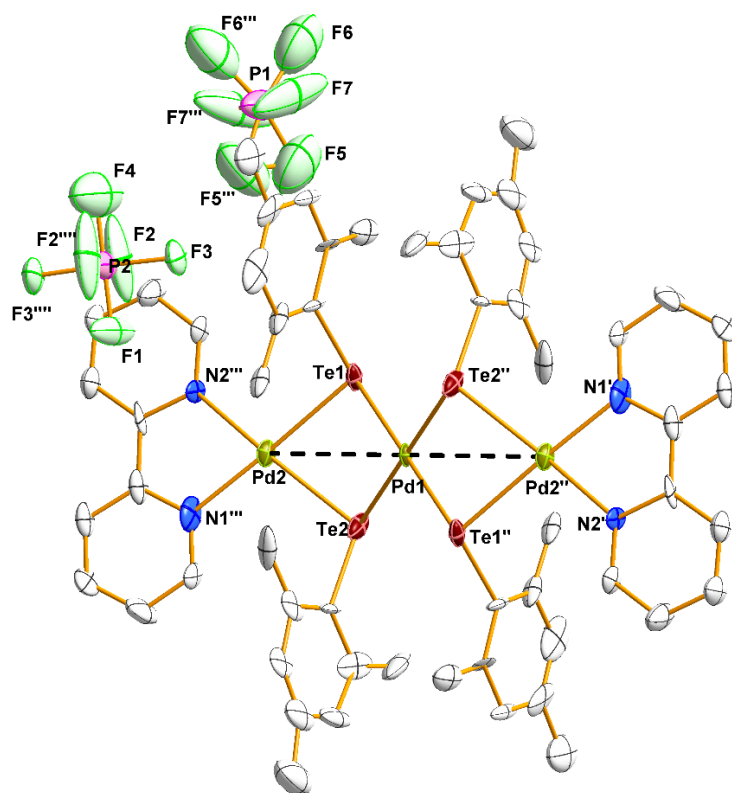
**Figura A4.** Representação das elipsóides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl}-p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



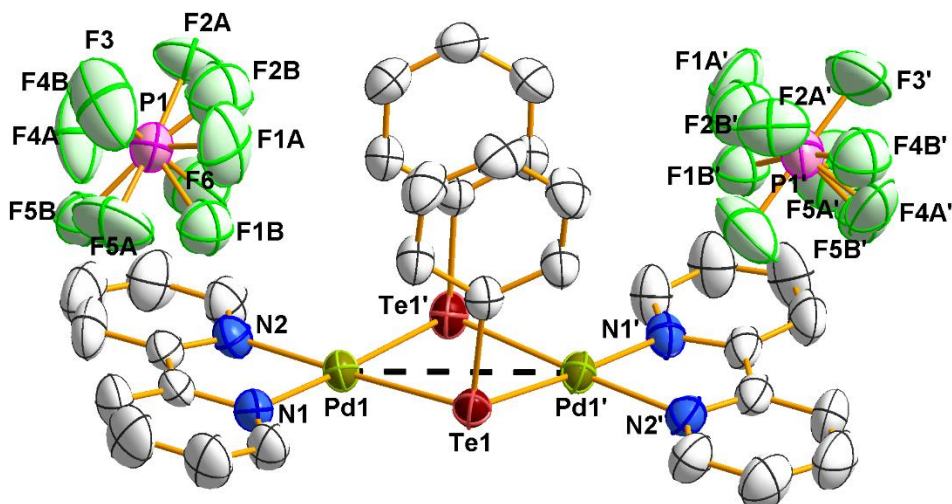
**Figura A5.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3\text{Se}_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  (**5**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio e os solvatos. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



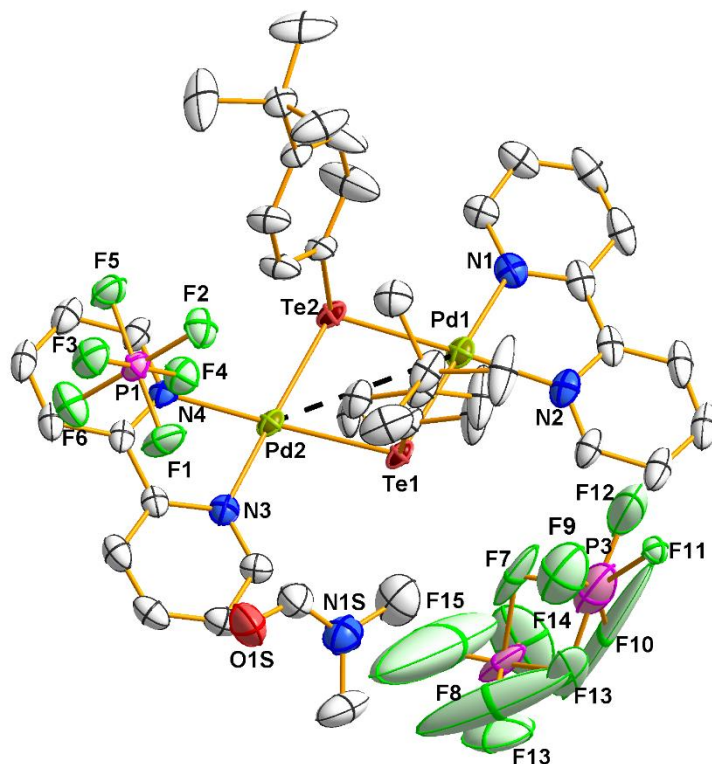
**Figura A6.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**6**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



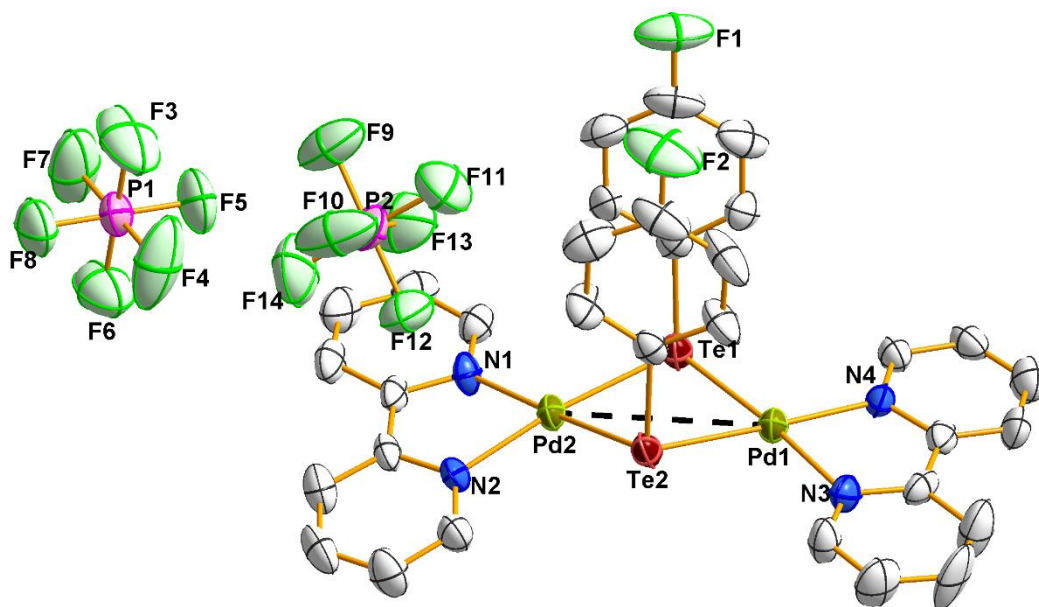
**Figura A7.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_3(\text{TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



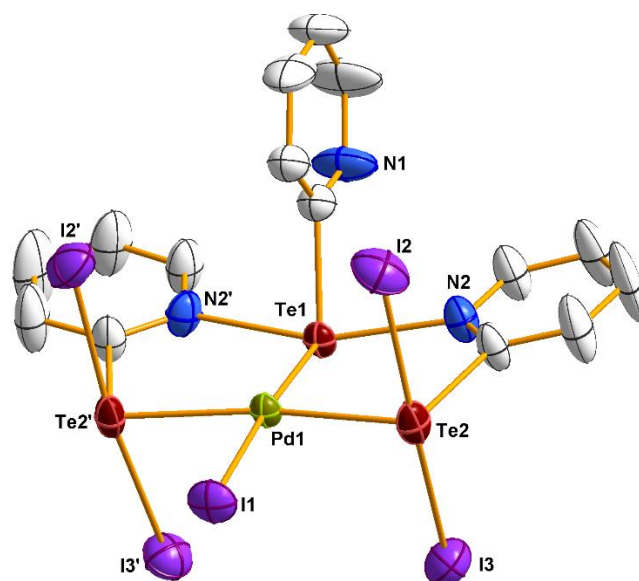
**Figura A8.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\text{TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**8**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



**Figura A9.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\text{TeC}_6\text{H}_4'\text{Bu}-p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$  (**9**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



**Figura A10.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{Pd}_2(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{F}-p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**10**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.



**Figura A11.** Representação das elipsoides da estrutura molecular do composto  $[\text{PdI}(\text{TePy-o})(\text{I}_2\text{TePy-o})_2]$  (**11**). Para maior clareza, foram omitidos os átomos de hidrogênio. Parâmetros de deslocamento anisotrópico com 50% de probabilidade ocupacional.

## ANEXO B – Dados de espectroscopia no infravermelho para os compostos 1 – 11.

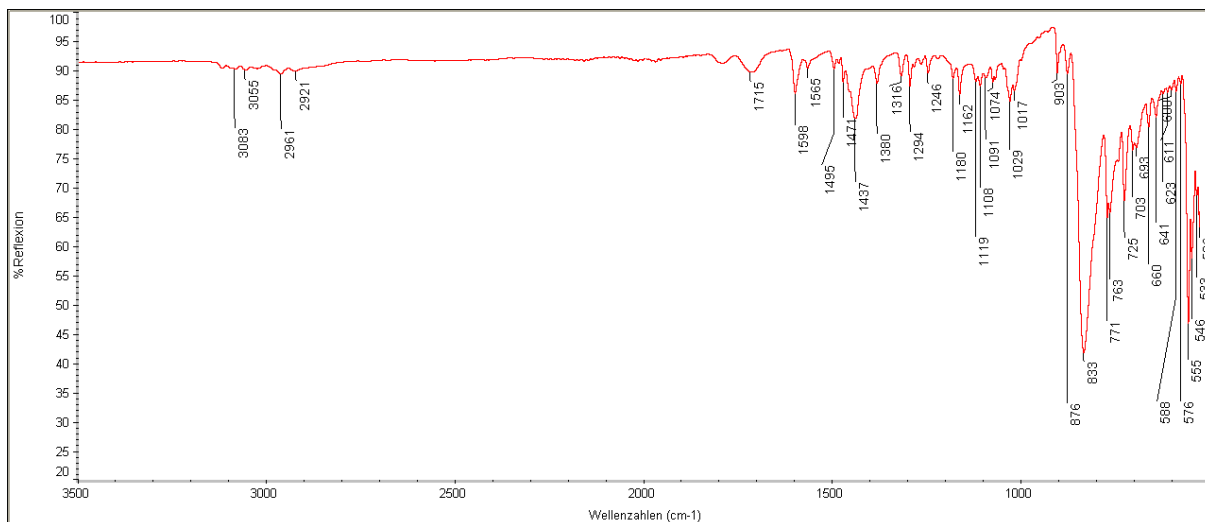


Figura B1. Espectro IV de  $[\text{Pd}_3(\text{SeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{MeCN}$  (1)

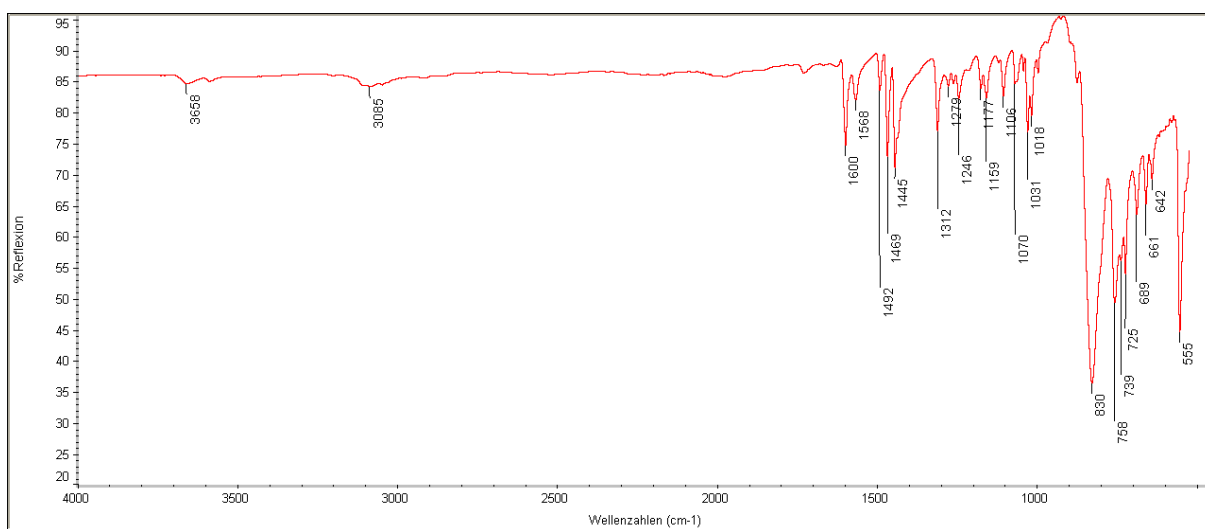
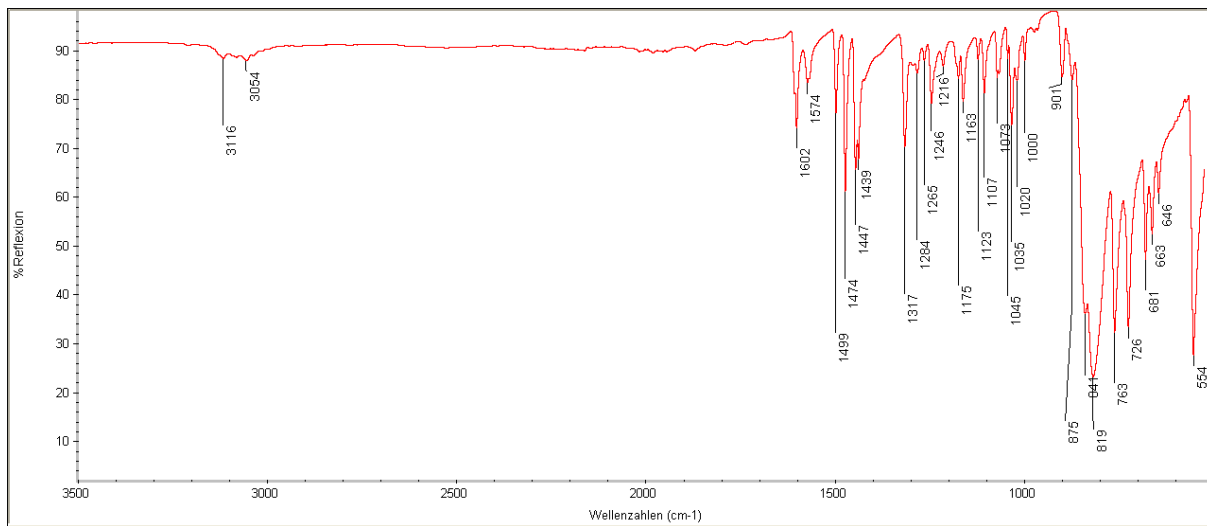
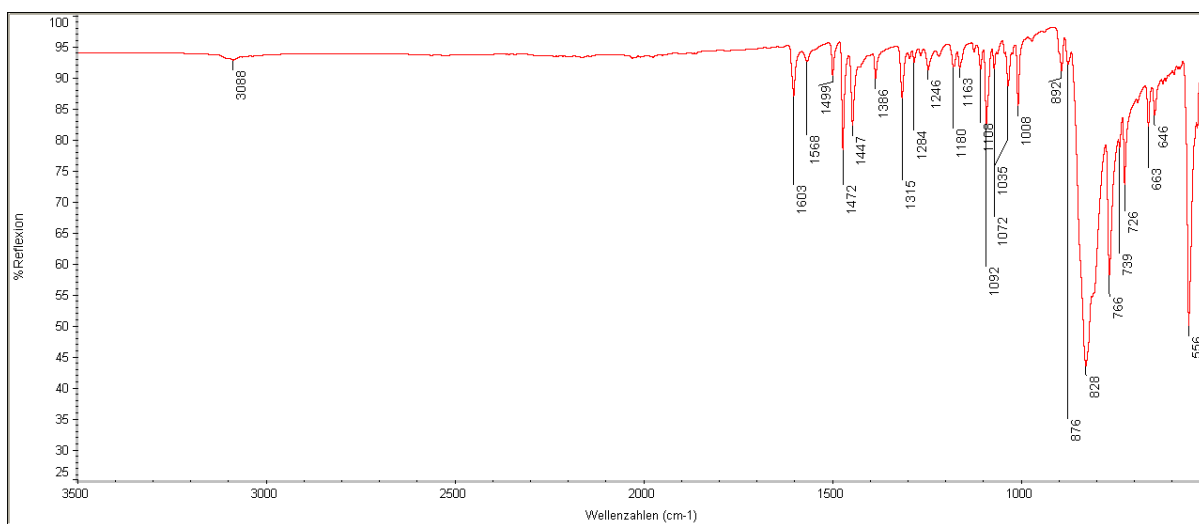


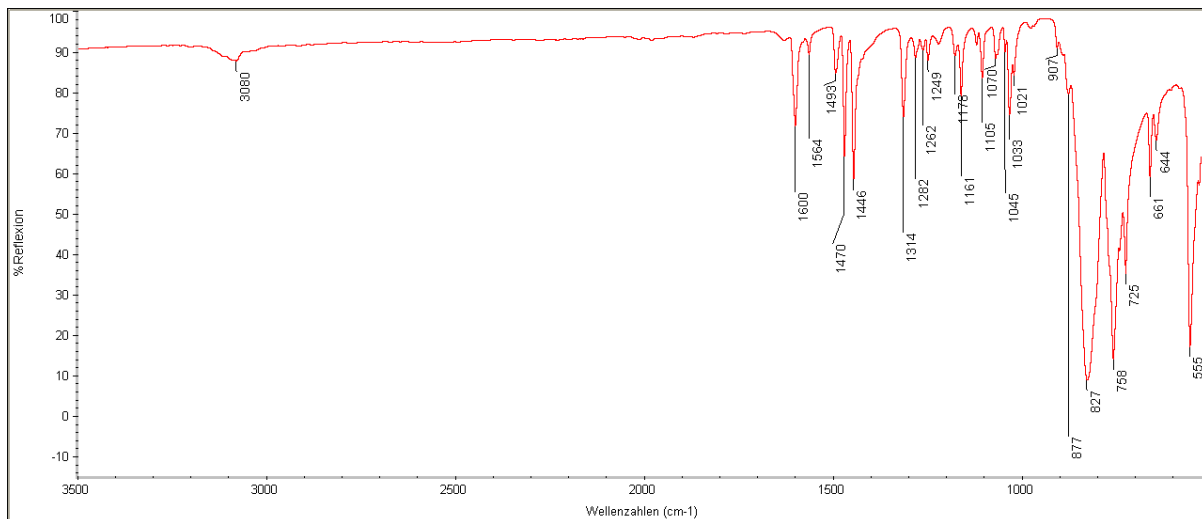
Figura B2. Espectro IV de  $[\text{Pd}_3(\text{SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{bipy}$  (2)



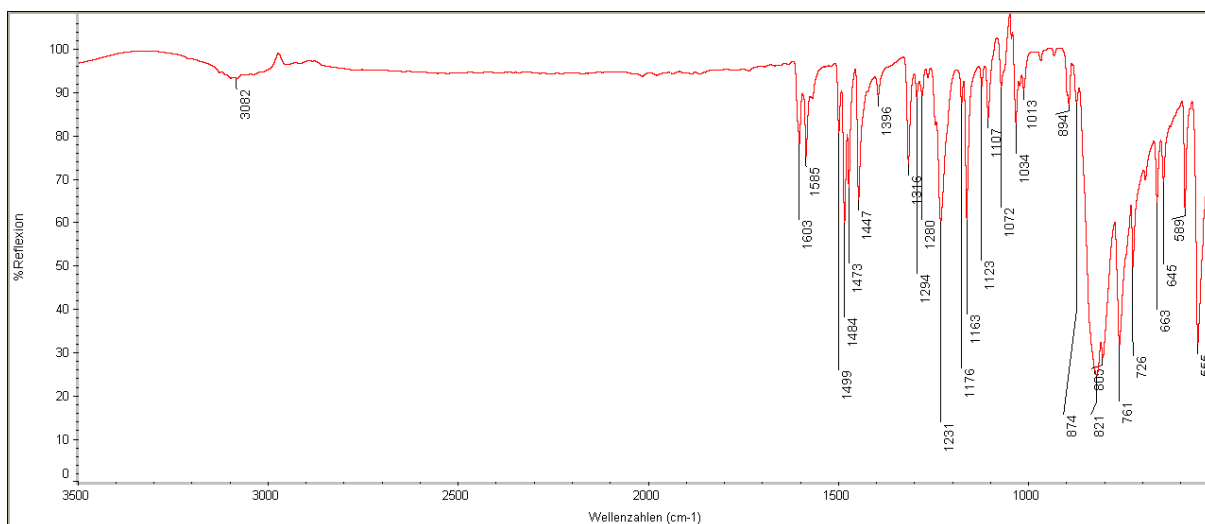
**Figura B3.** Espectro IV de  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**)



**Figura B4.** Espectro IV de  $[\text{Pd}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**4**)

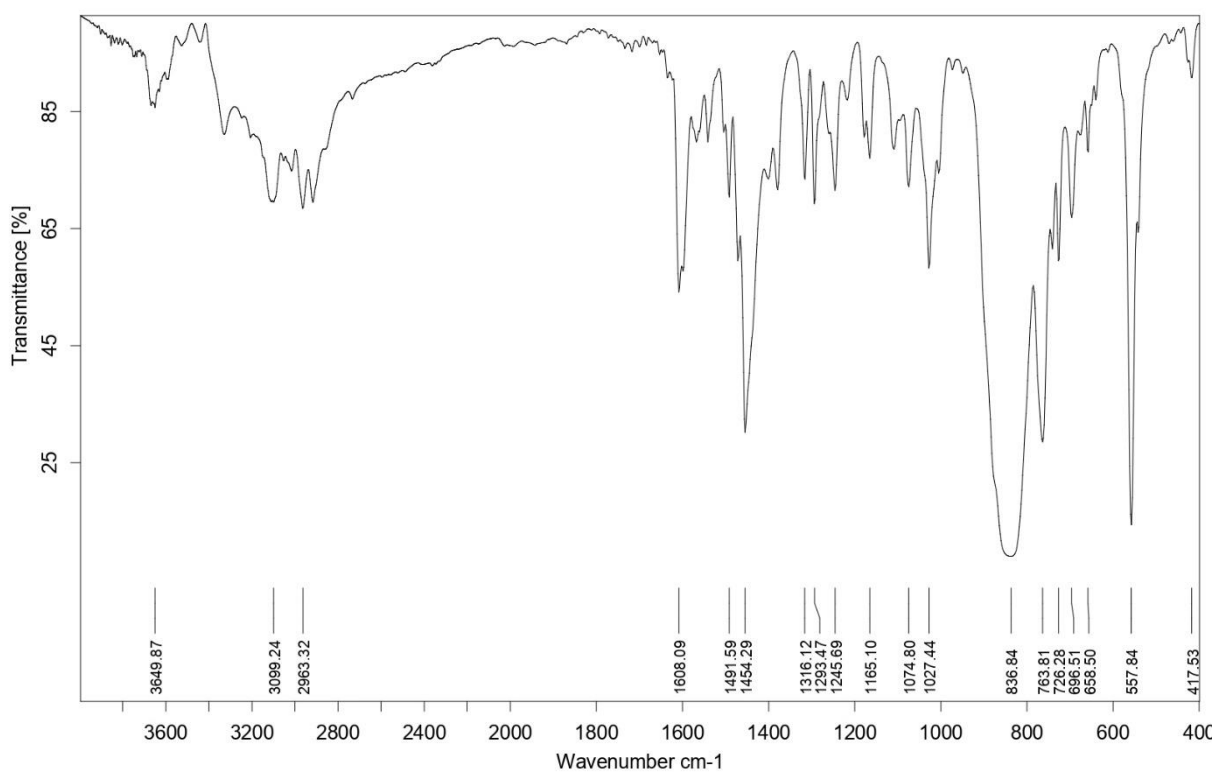


**Figura B5.** Espectro IV de  $[\text{Pd}_3\text{Se}_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  (5)

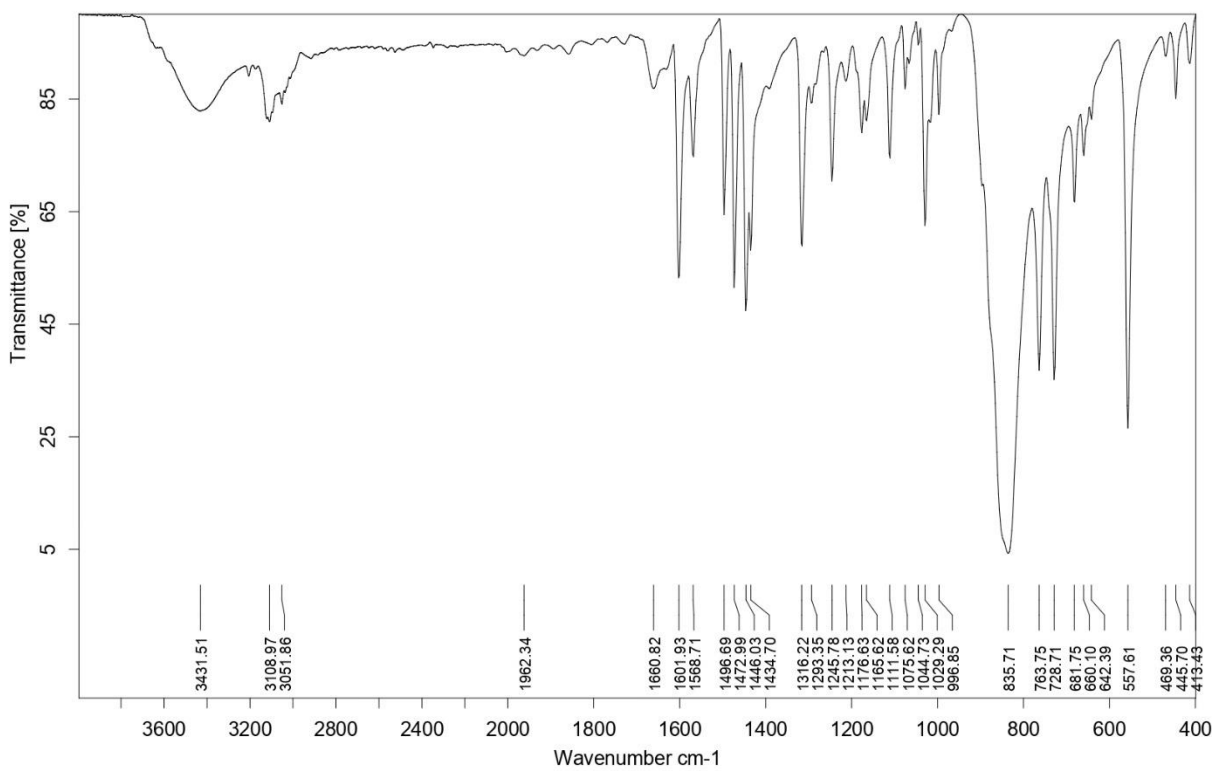


**Figura B6.** Espectro IV de  $[\text{Pd}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (6)





**Figura B7.** Espectro IV de  $[\text{Pd}_3(\text{TeMes})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**7**)



**Figura B8.** Espectro IV de  $[\text{Pd}_2(\text{TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**8**)

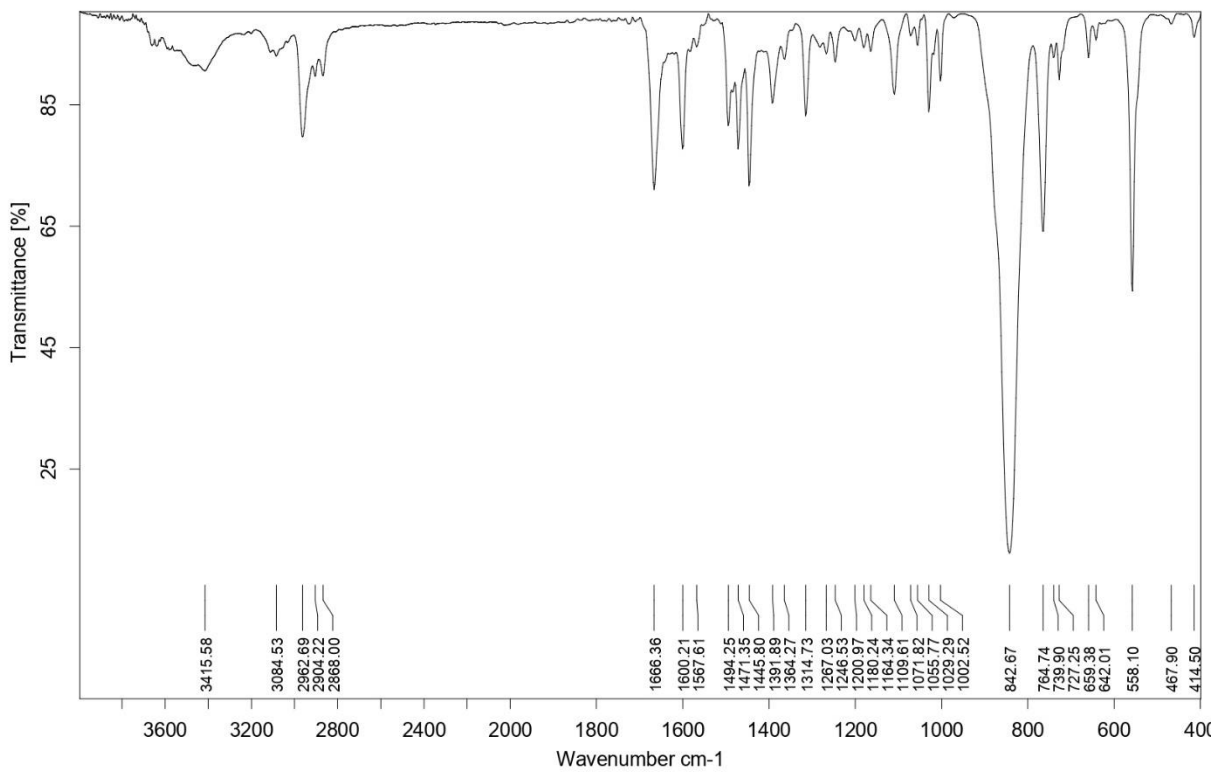


Figura B9. Espectro IV de  $[\text{Pd}_2(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{Bu-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$  (9)

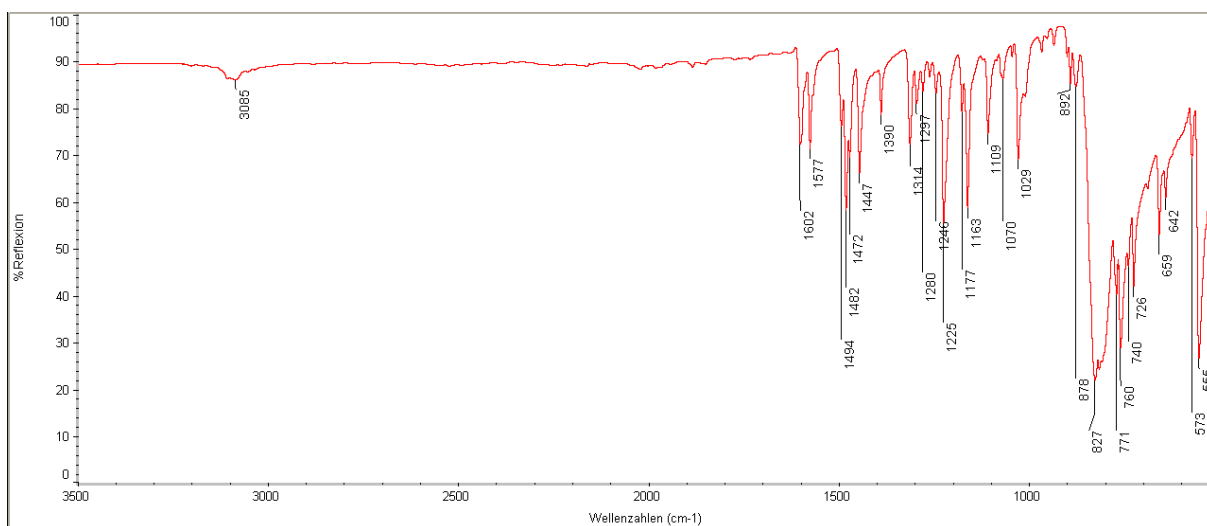


Figura B10. Espectro IV de  $[\text{Pd}_2(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (10)

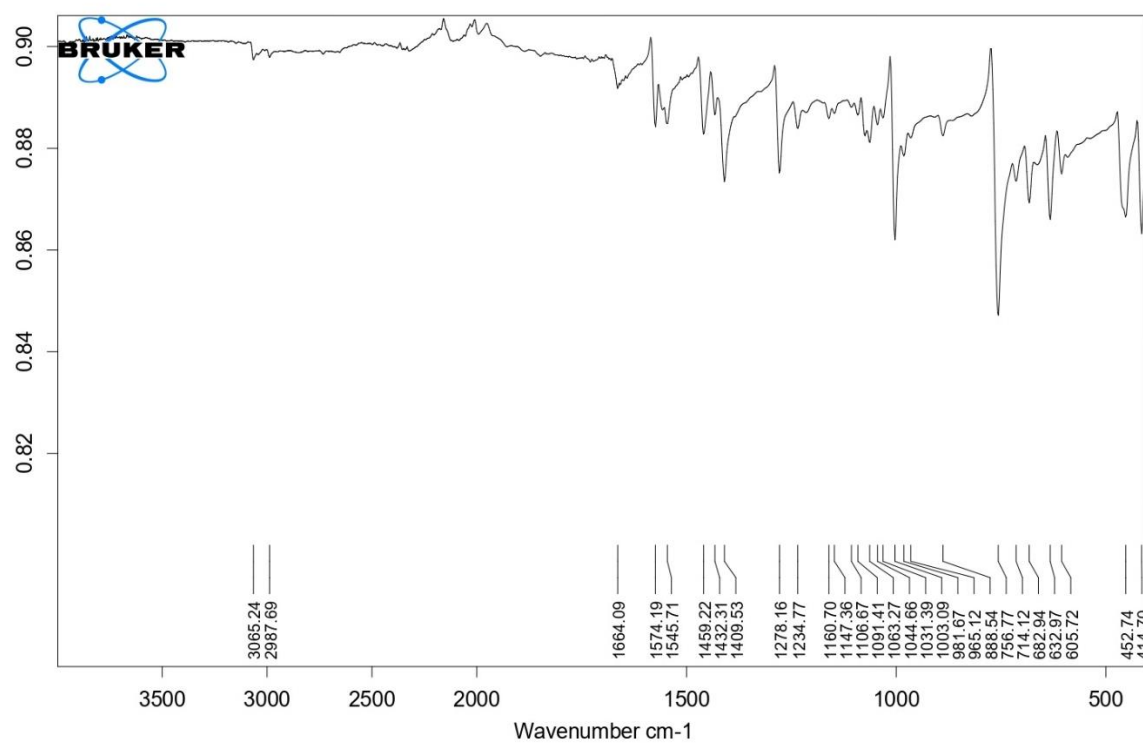


Figura B11. Espectro IV de [Pd(TePy-o)(l<sub>2</sub>TePy-o)<sub>2</sub>] (11)

## ANEXO C – Dados de espectrometria de massas para os compostos 1 – 11.

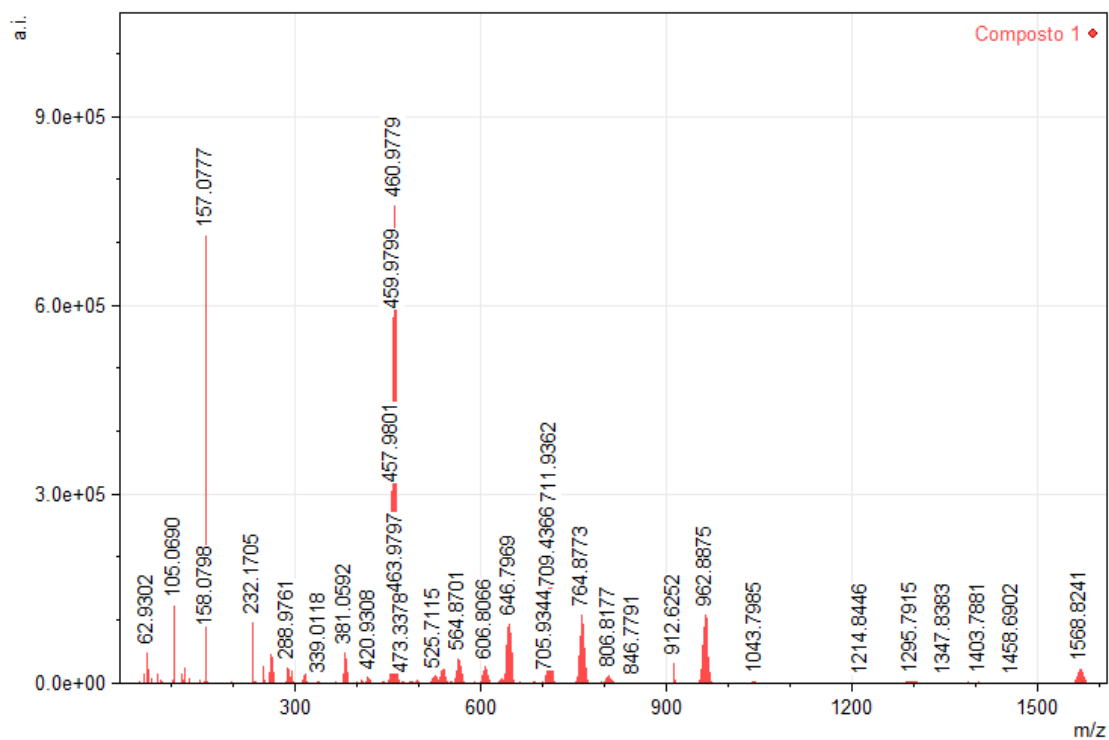


Figura C1a. Espectro de massas de  $[Pd_3(SeMes)_4(bipy)_2](PF_6)_2 \cdot 2MeCN$  (1)

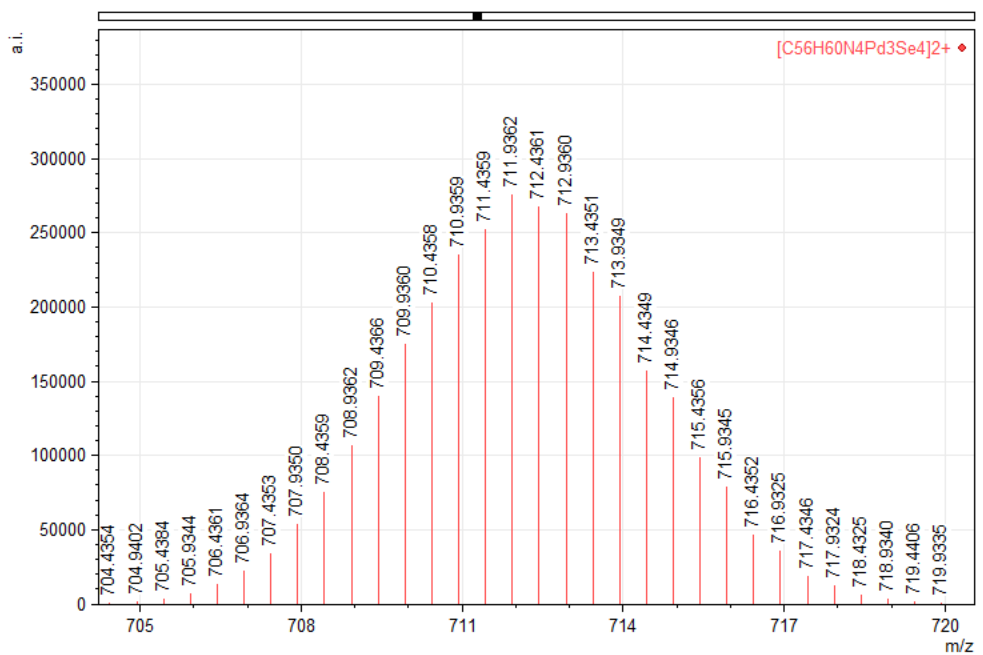


Figura C1b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[M - 2(PF_6)]^{2+}$  de (1)

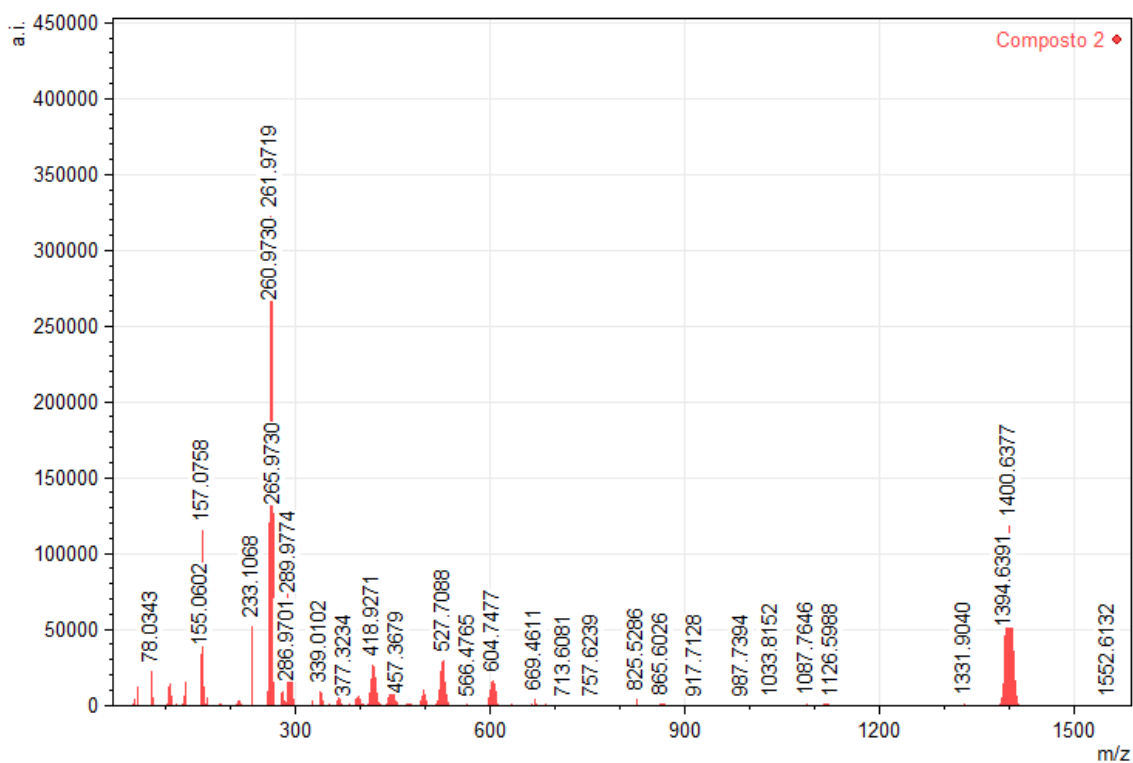


Figura C2a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_3(\text{SePh})_4(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{bipy}$  (2)

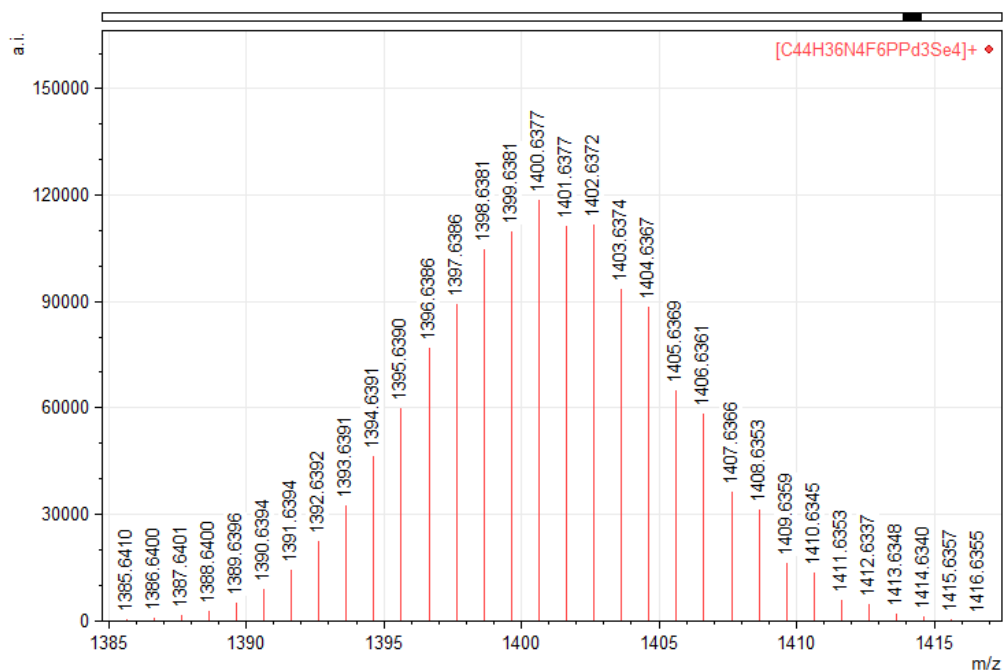


Figura C2b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - (\text{PF}_6)]^+$  de (2)

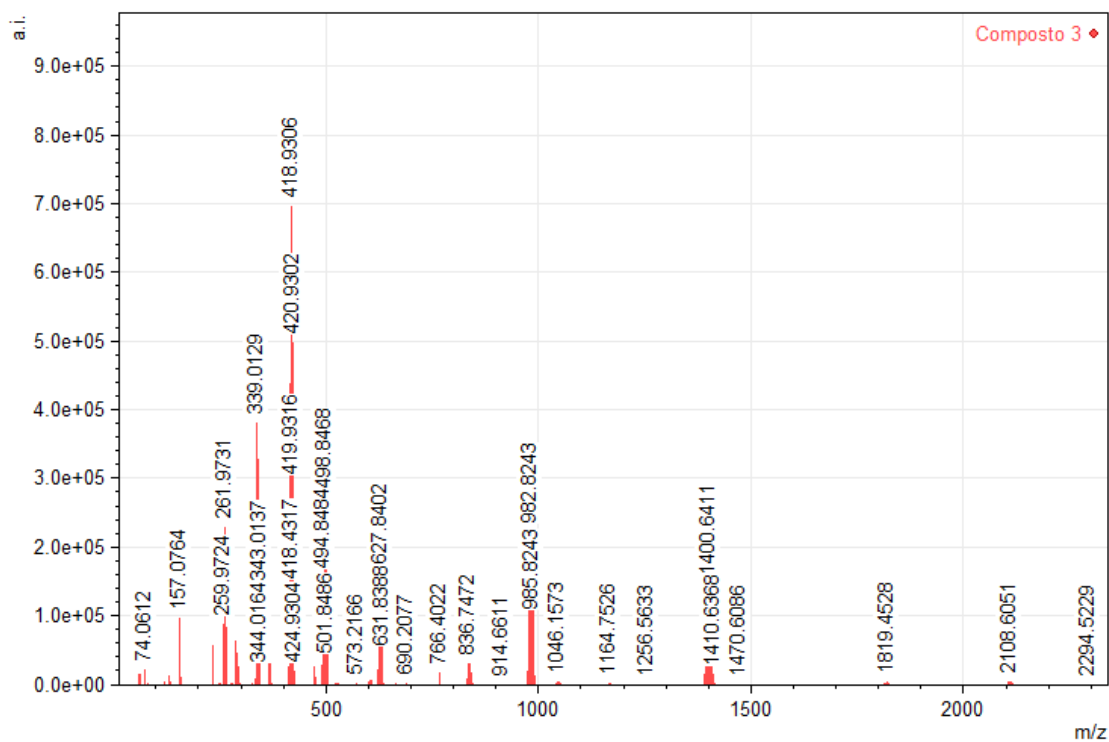


Figura C3a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_2(\text{SePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**3**)

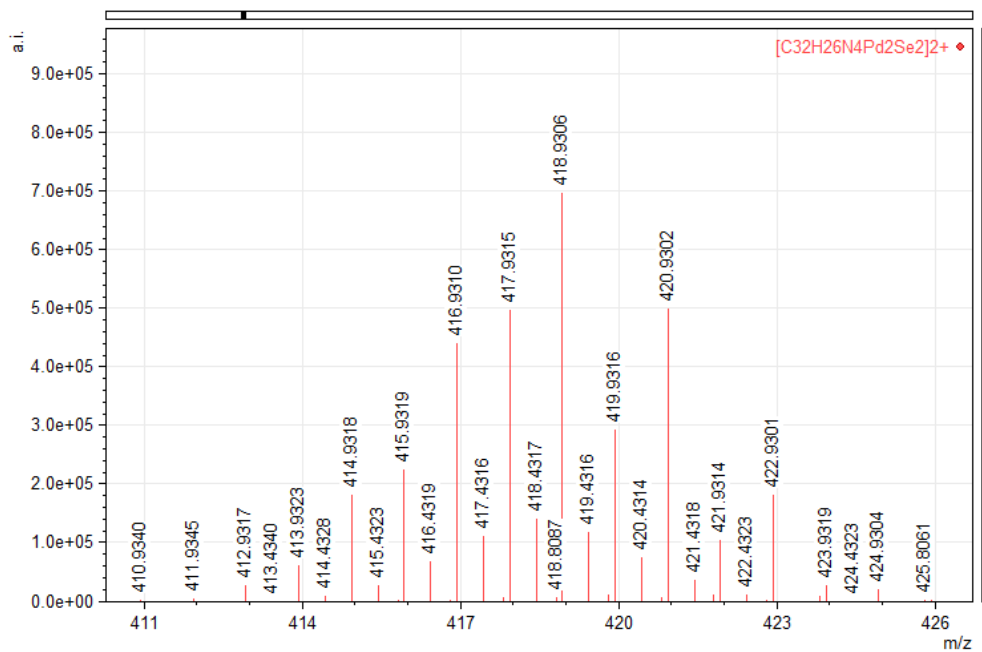


Figura C3b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  de (**3**)

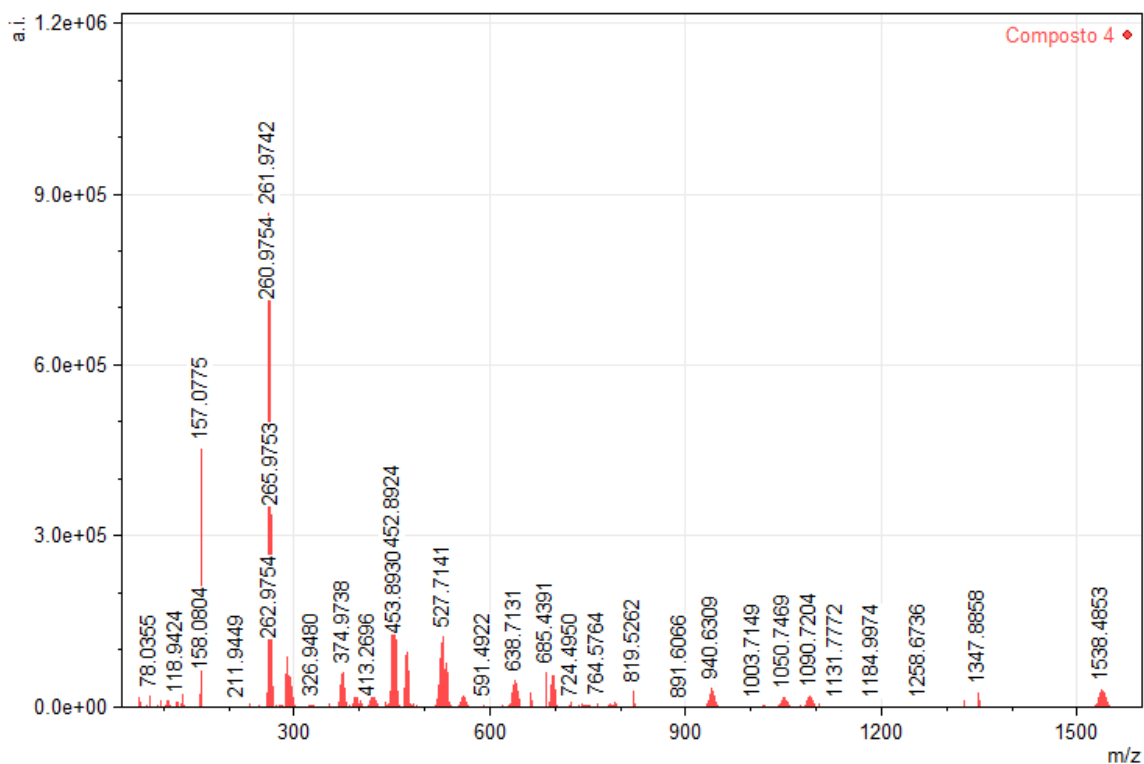


Figura C4a. Espectro de massas de  $[Pd_2(SeC_6H_4Cl-p)_2(bipy)_2](PF_6)_2$  (4)

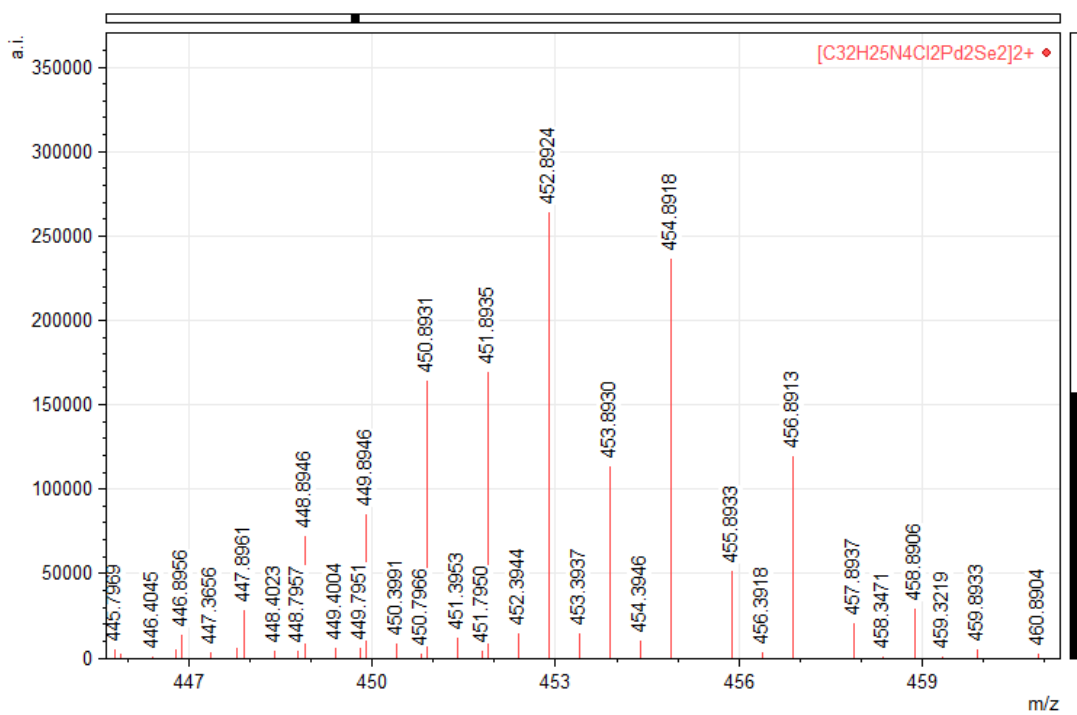


Figura C4b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[M - 2(PF_6)]^{2+}$  de (4)

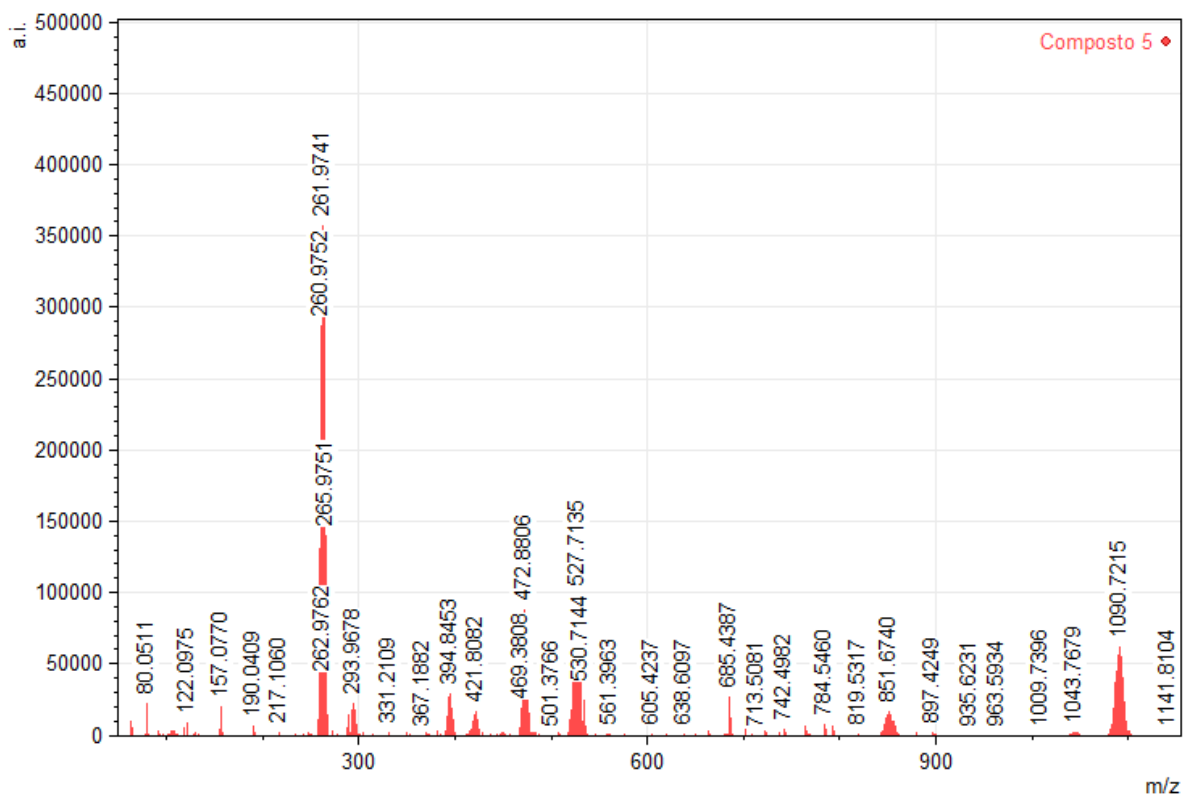


Figura C5a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_3\text{Se}_2(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot 5\text{THF}$  (5)

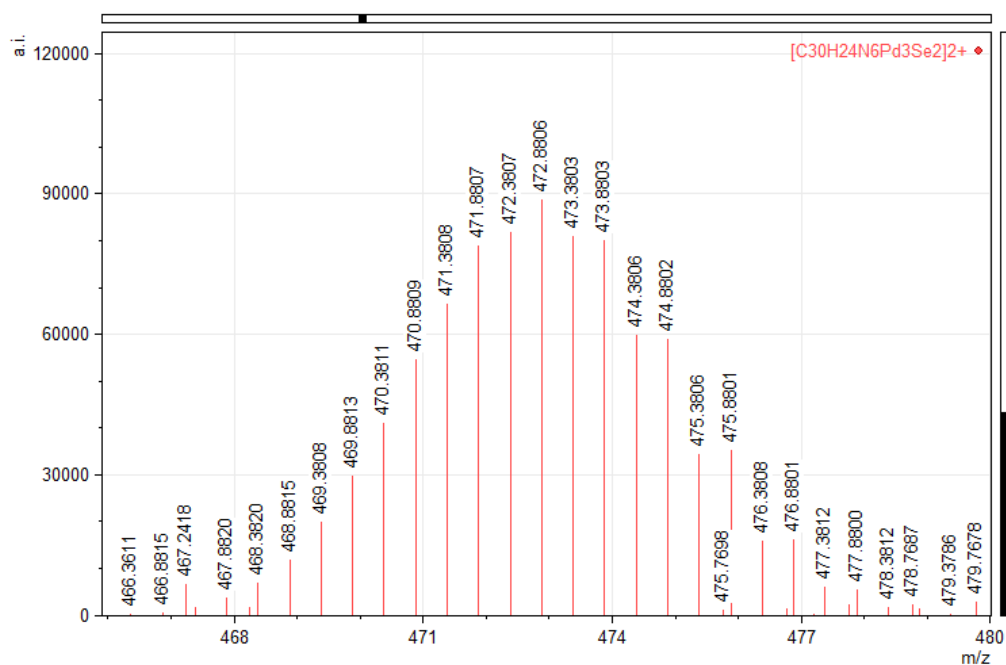


Figura C5b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  de (5)



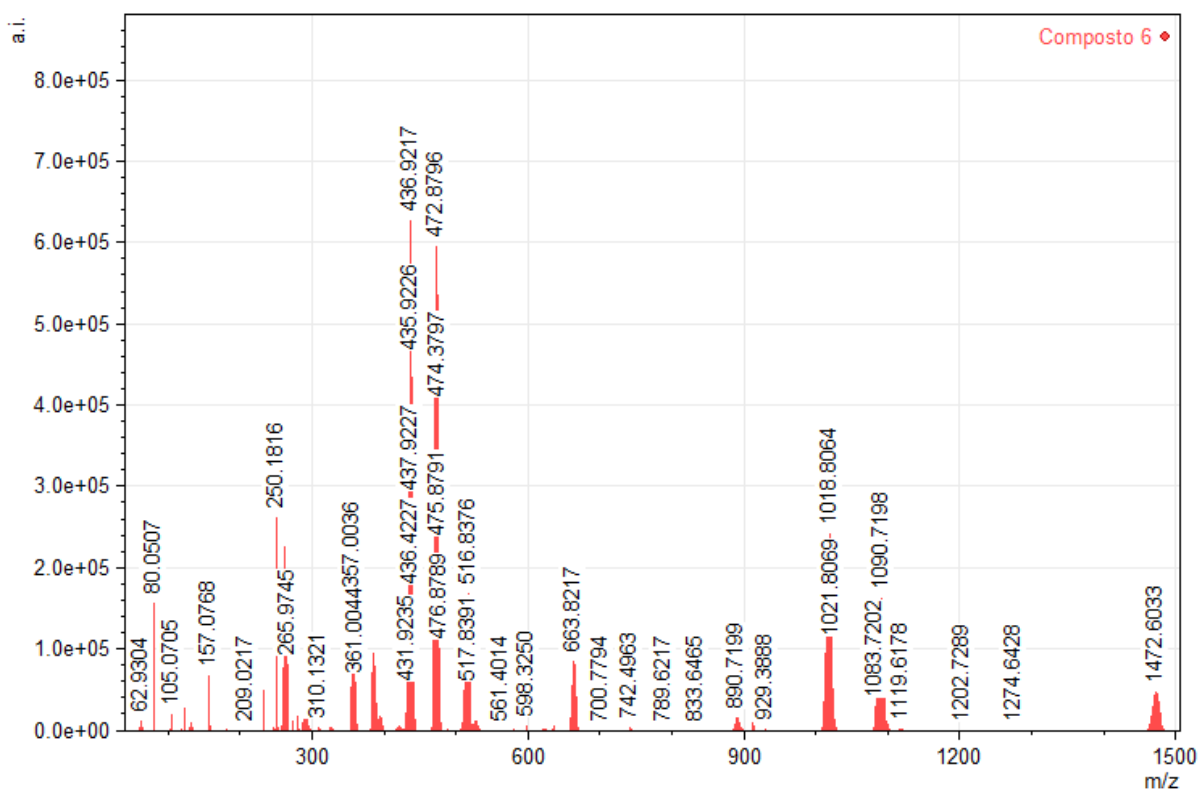


Figura C6a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_2(\text{SeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (6)

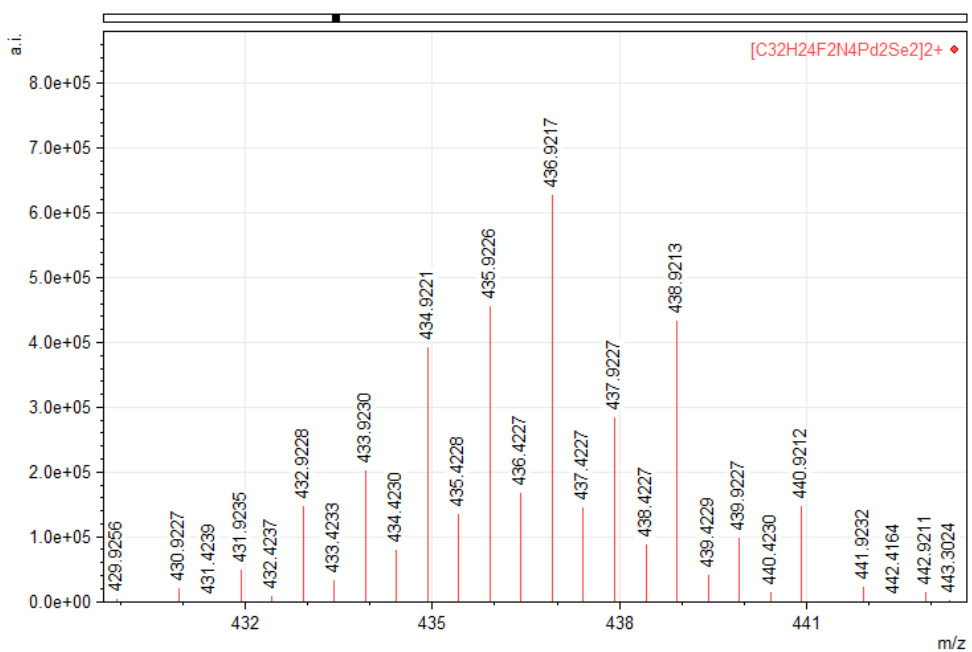


Figura C6b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  de (6)

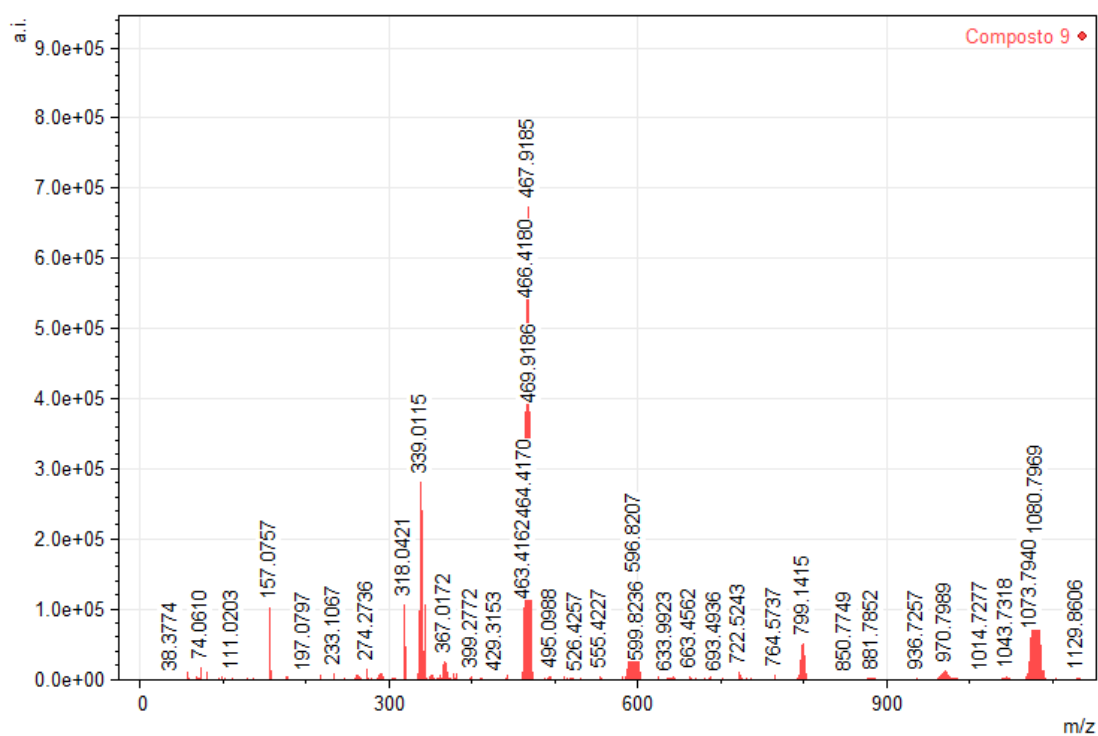


Figura C8a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_2(\text{TePh})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (**8**)

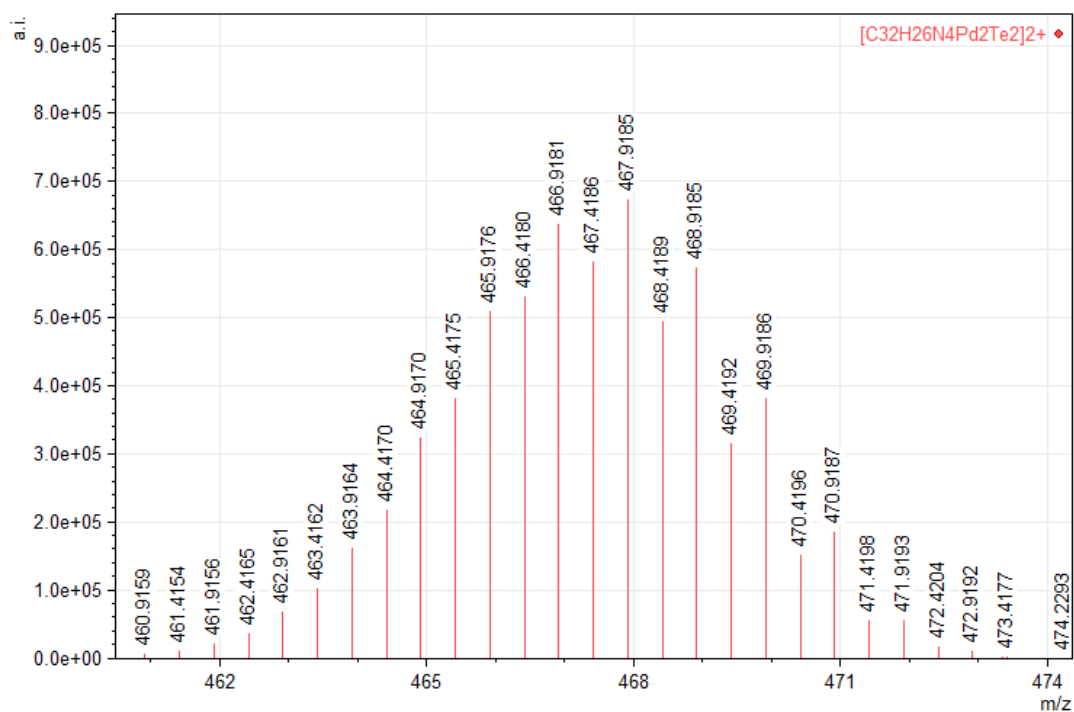


Figura C8b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  de (**8**)

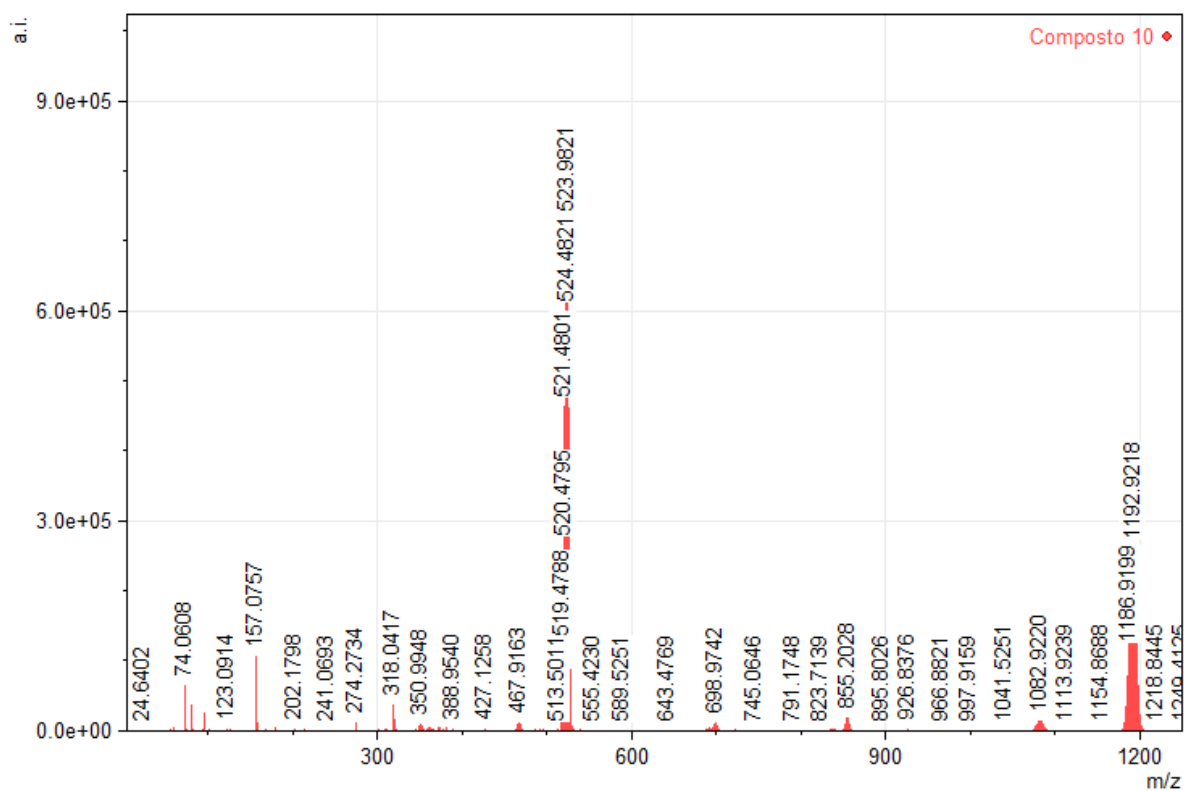


Figura C9a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_2(\text{TeC}_6\text{H}_4^t\text{Bu-p})_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{DMF}$  (9)

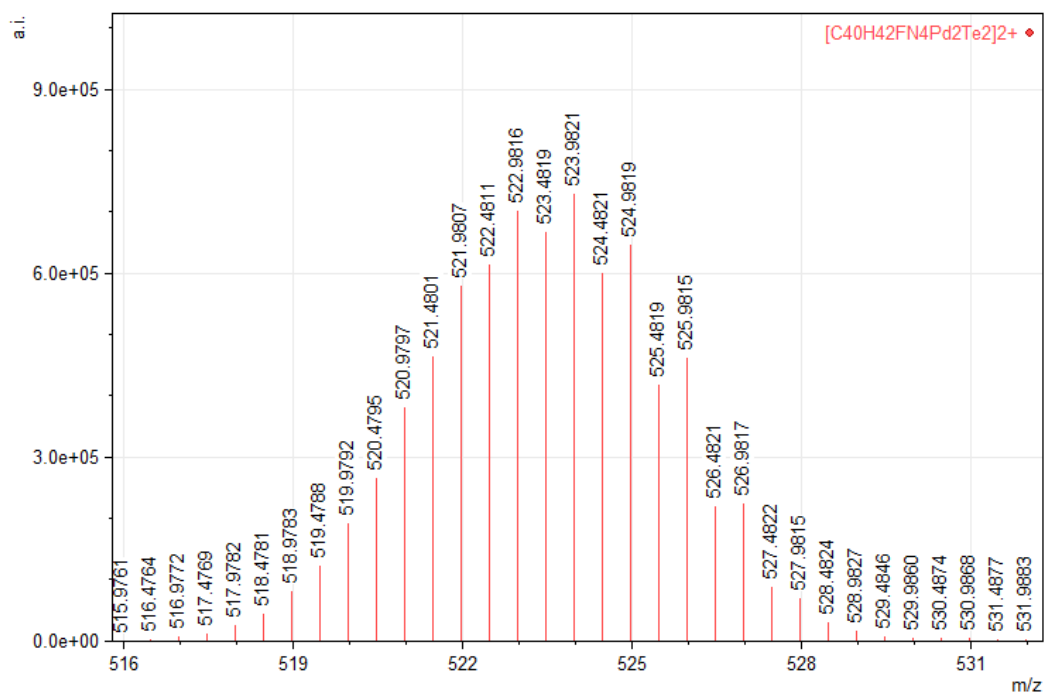


Figura C9b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  de (9)

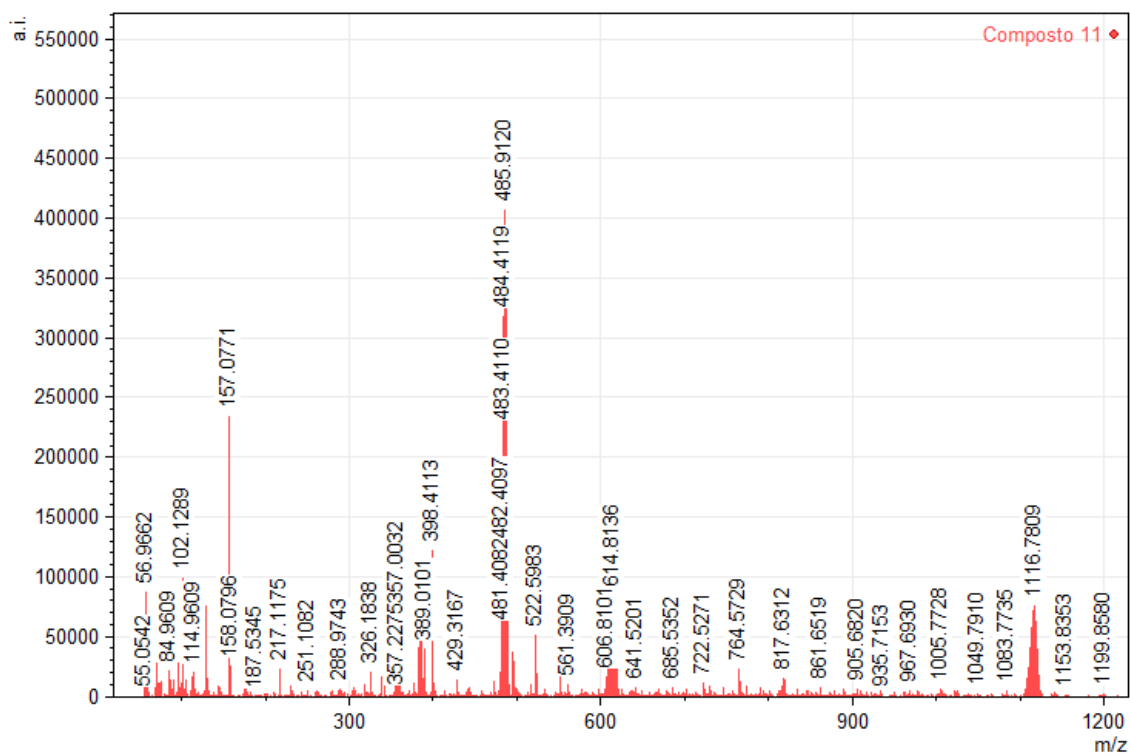


Figura C10a. Espectro de massas de  $[\text{Pd}_2(\text{TeC}_6\text{H}_4\text{F-}p)_2(\text{bipy})_2](\text{PF}_6)_2$  (10)

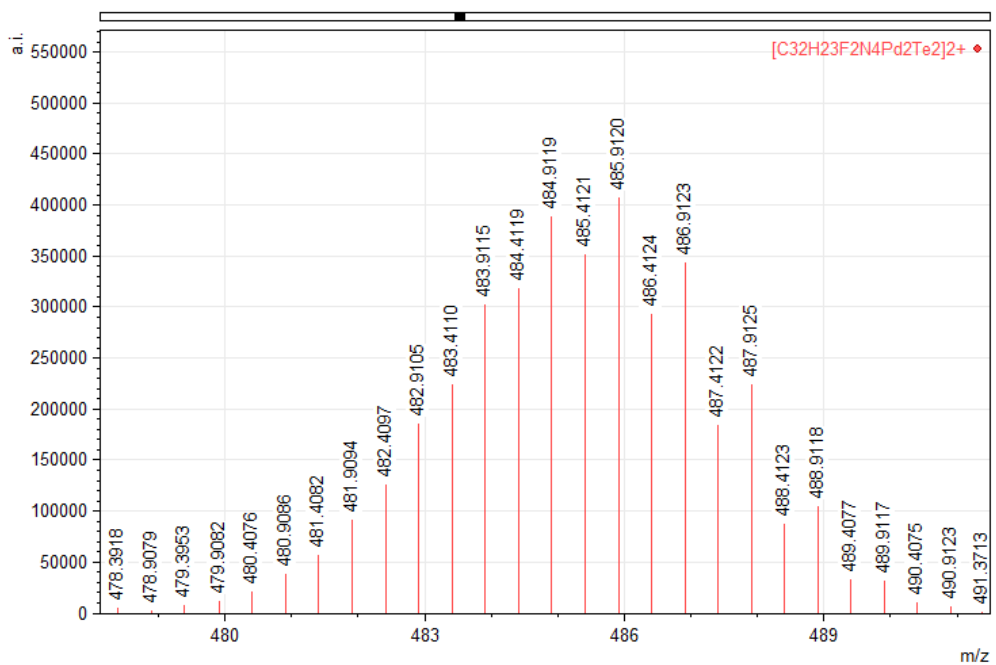


Figura C10b. Zoom na região do pico referente ao fragmento  $[\text{M} - 2(\text{PF}_6)]^{2+}$  de (10)

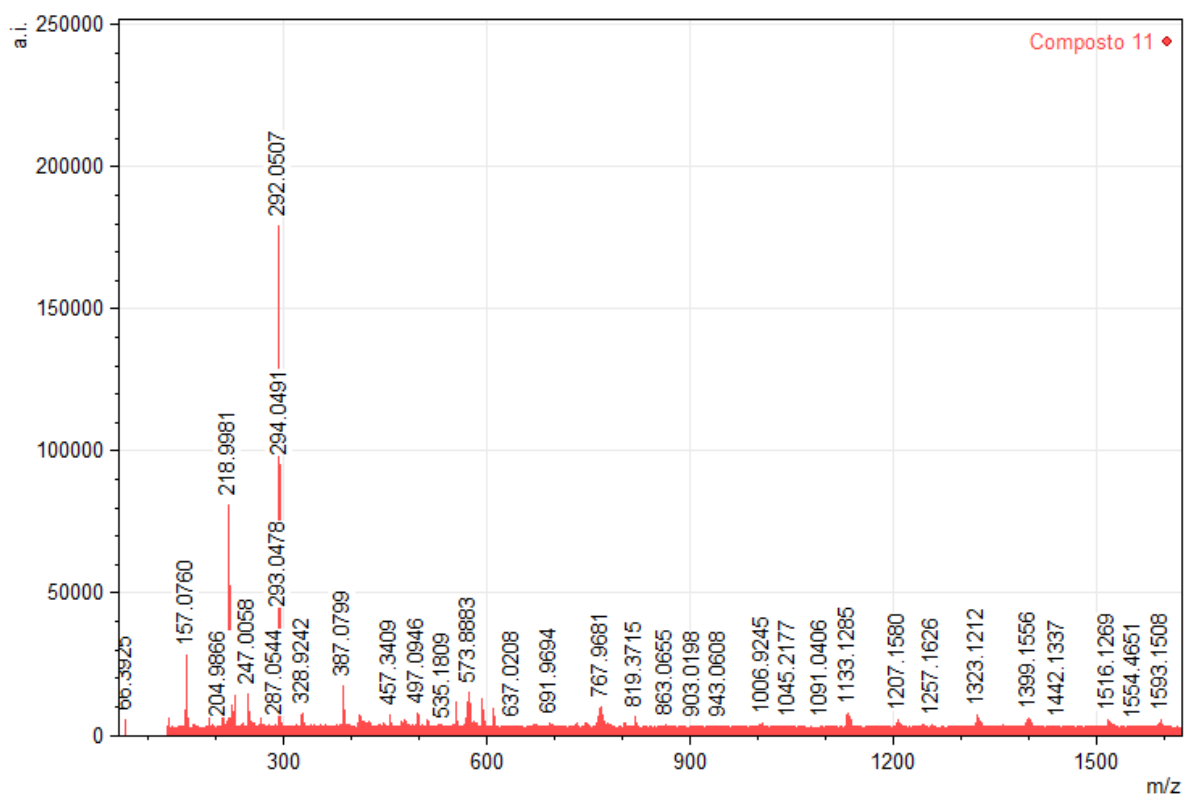
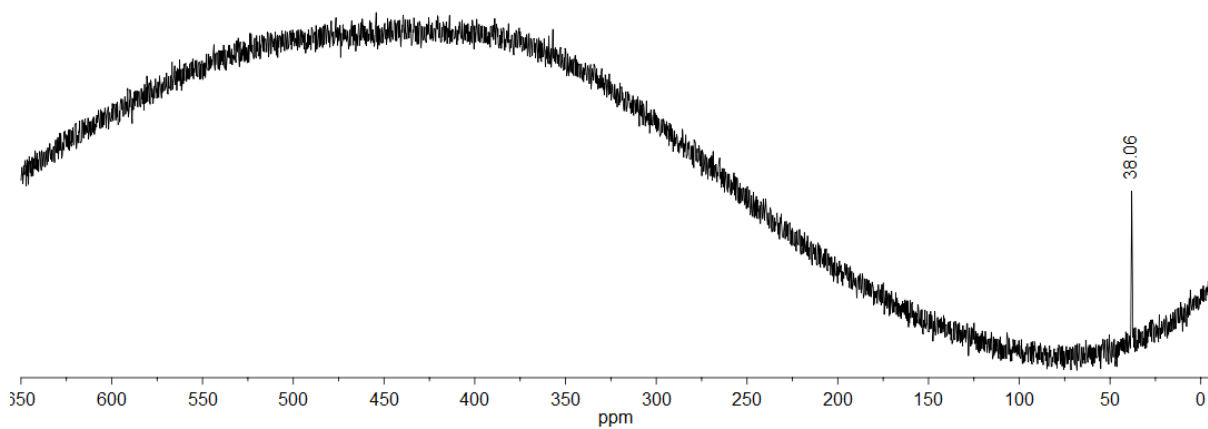
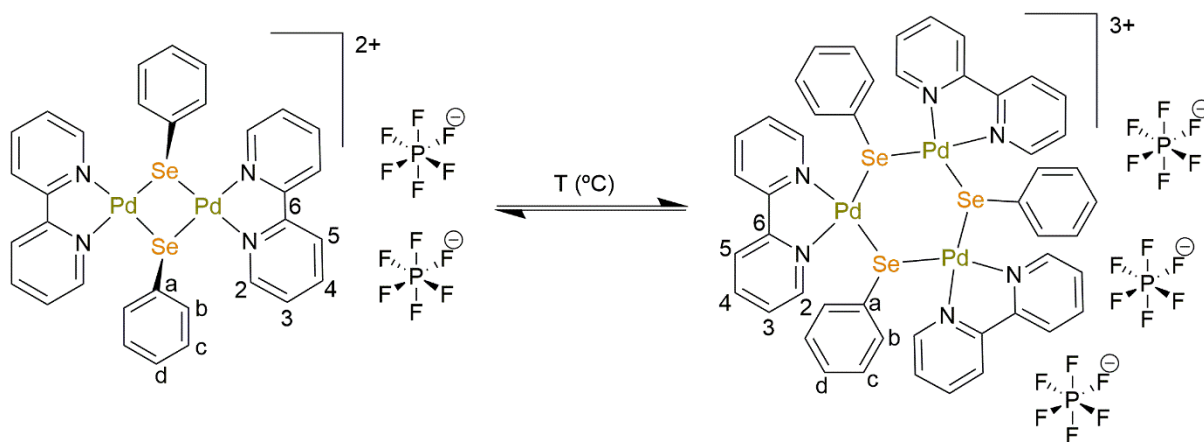


Figura C11a. Espectro de massas de [PdI(TePy-o)(l<sub>2</sub>TePy-o)<sub>2</sub>] (11)

**ANEXO D – Dados de Ressonância Magnética Nuclear para os compostos 1 – 11.**



**Figura D1.** Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o composto 1, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura D2.** Representação dos sinais **a, b, c, d, 2, 3, 4, 5, 6** e equivalentes' para o equilíbrio do composto **3** e **3'**.

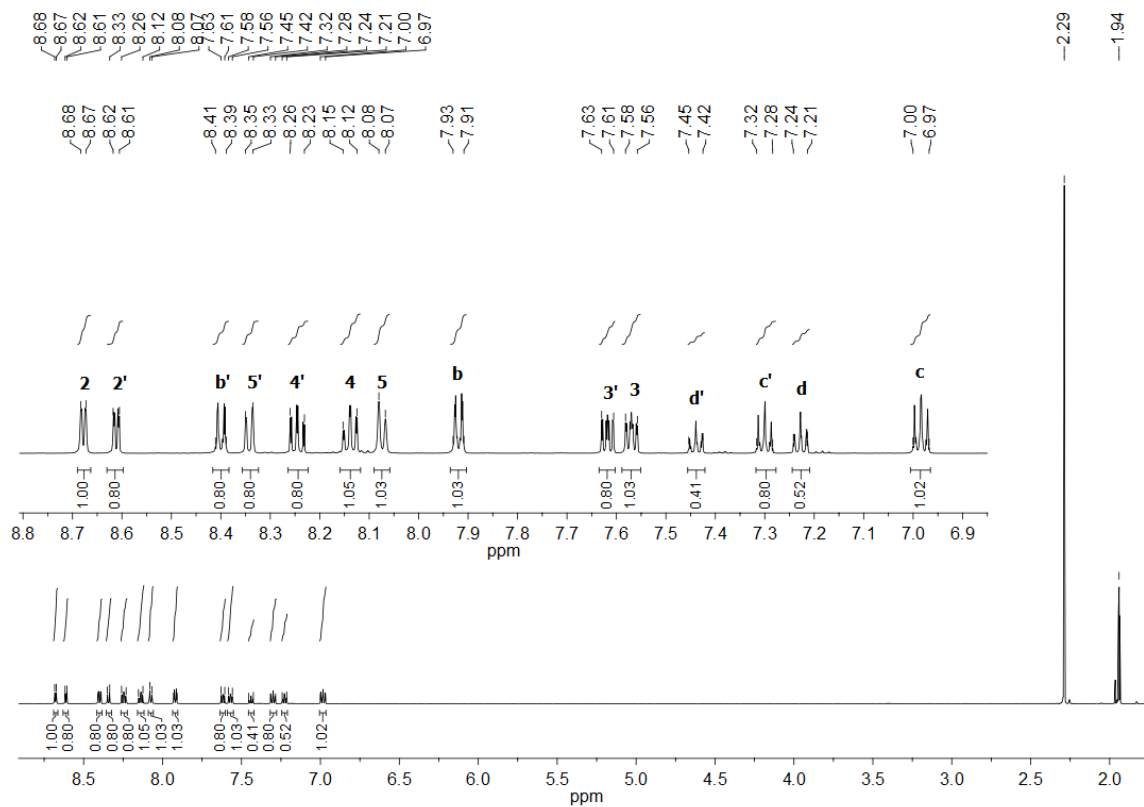


Figura D3a. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o composto **3**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

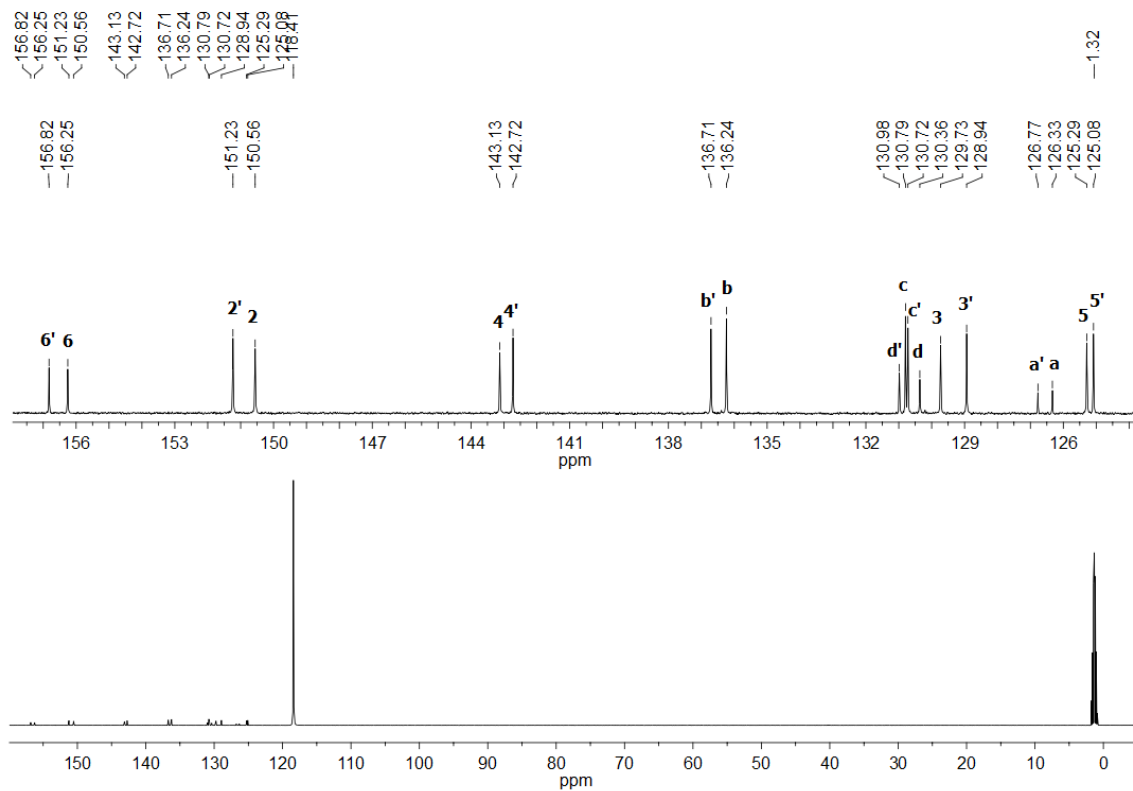
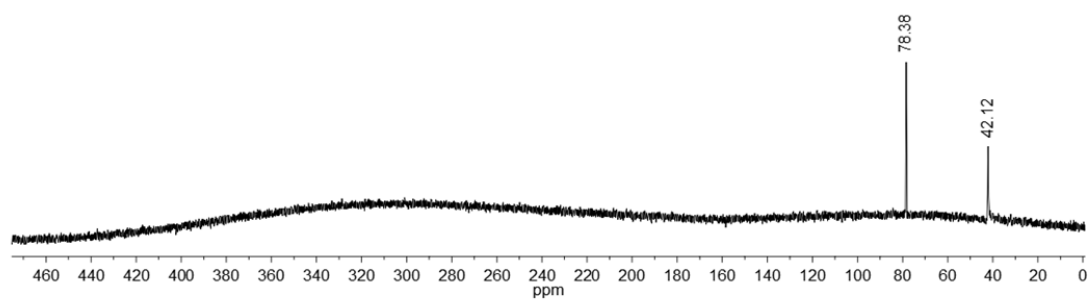
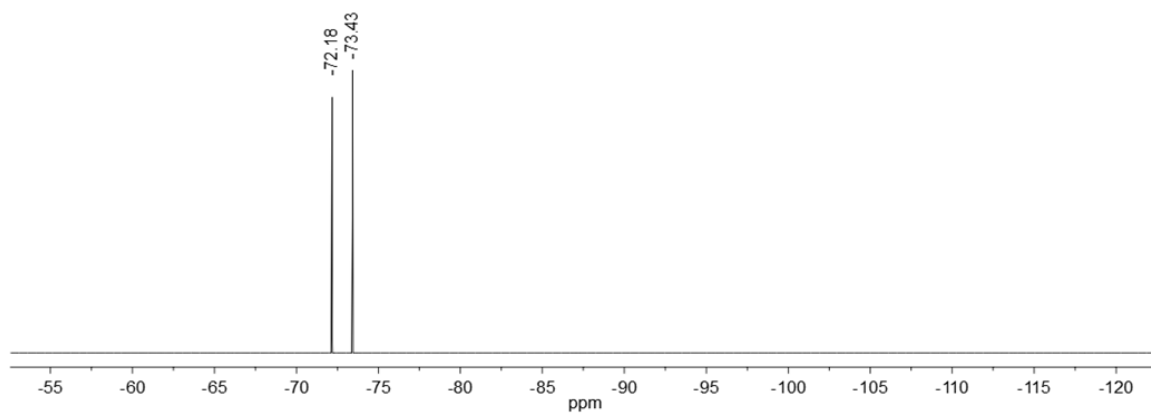


Figura D3b. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  para o composto **3**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura D3c.** Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o composto **3**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura D3d.** Espectro de RMN  $^{19}\text{F}$  para o composto **3**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



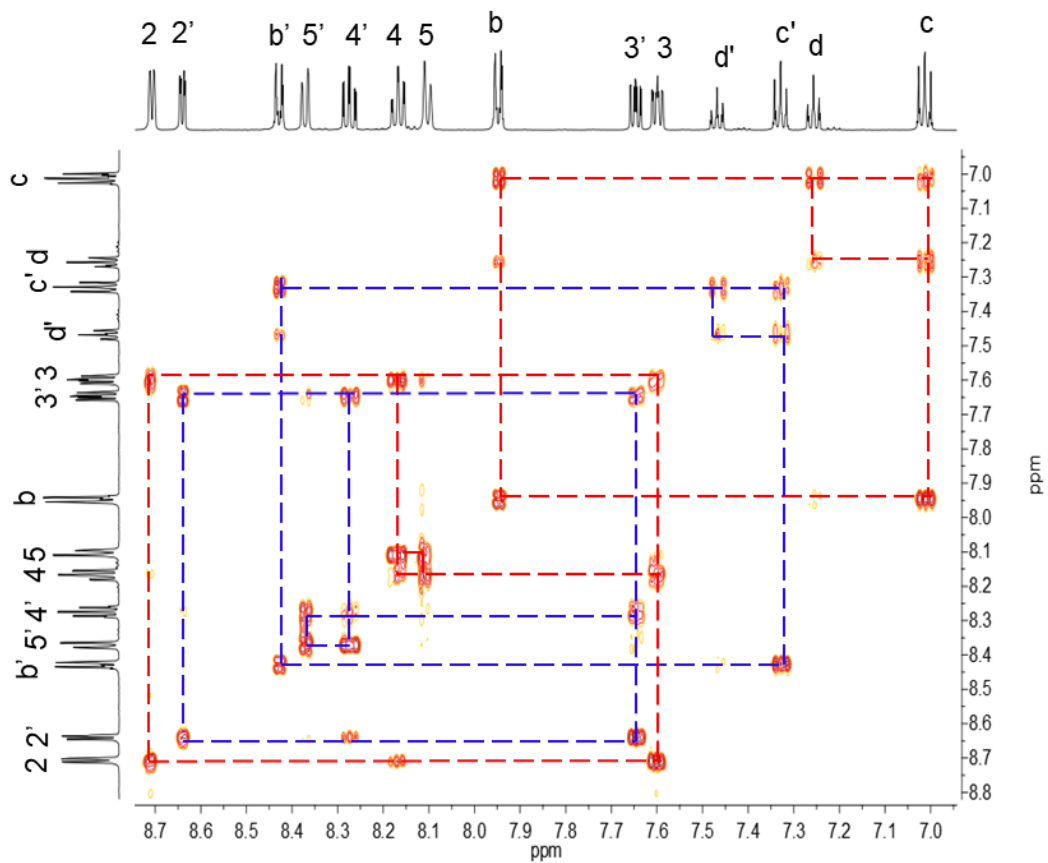


Figura D3e. Espectro de RMN COSY para o composto 3.

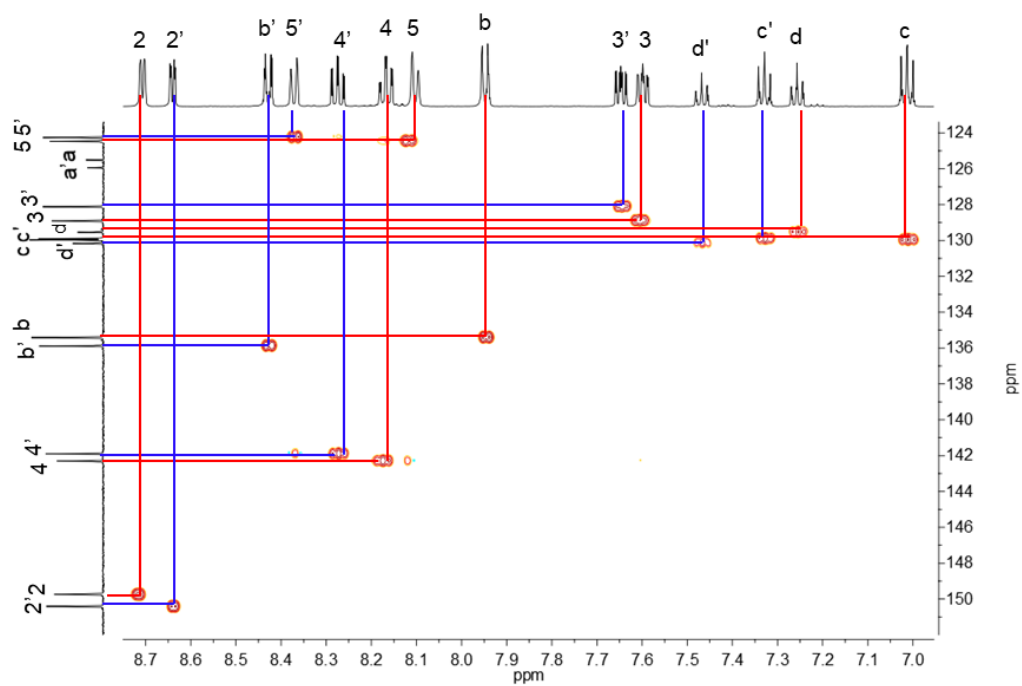


Figura D3f. Espectro de RMN HSQC para o composto 3.

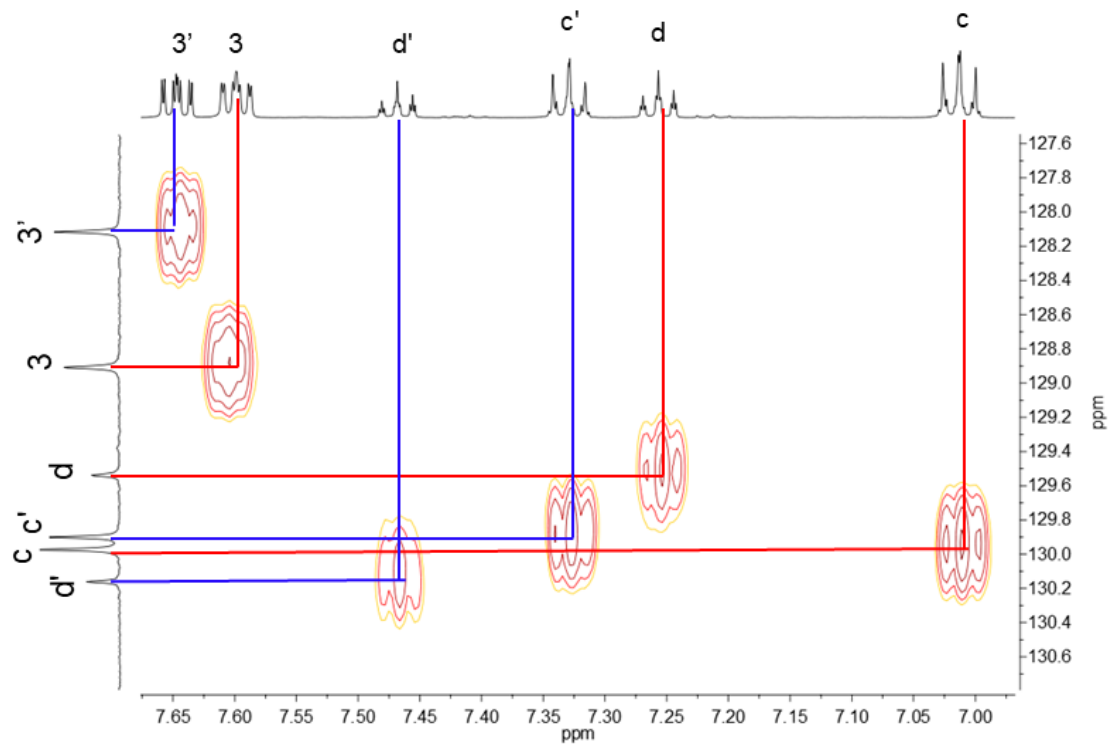


Figura D3g. Expansão do espectro de RMN HSQC para o composto **3**.

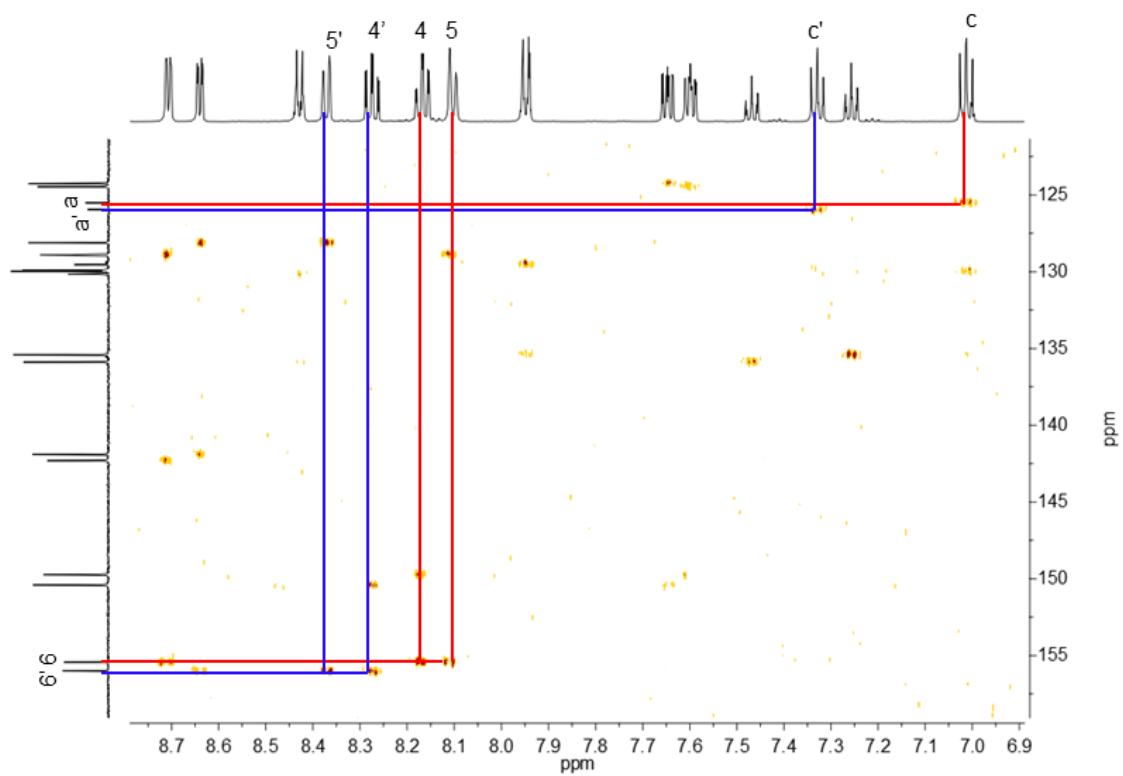


Figura D3h. Espectro de RMN HMBC para o composto **3**.

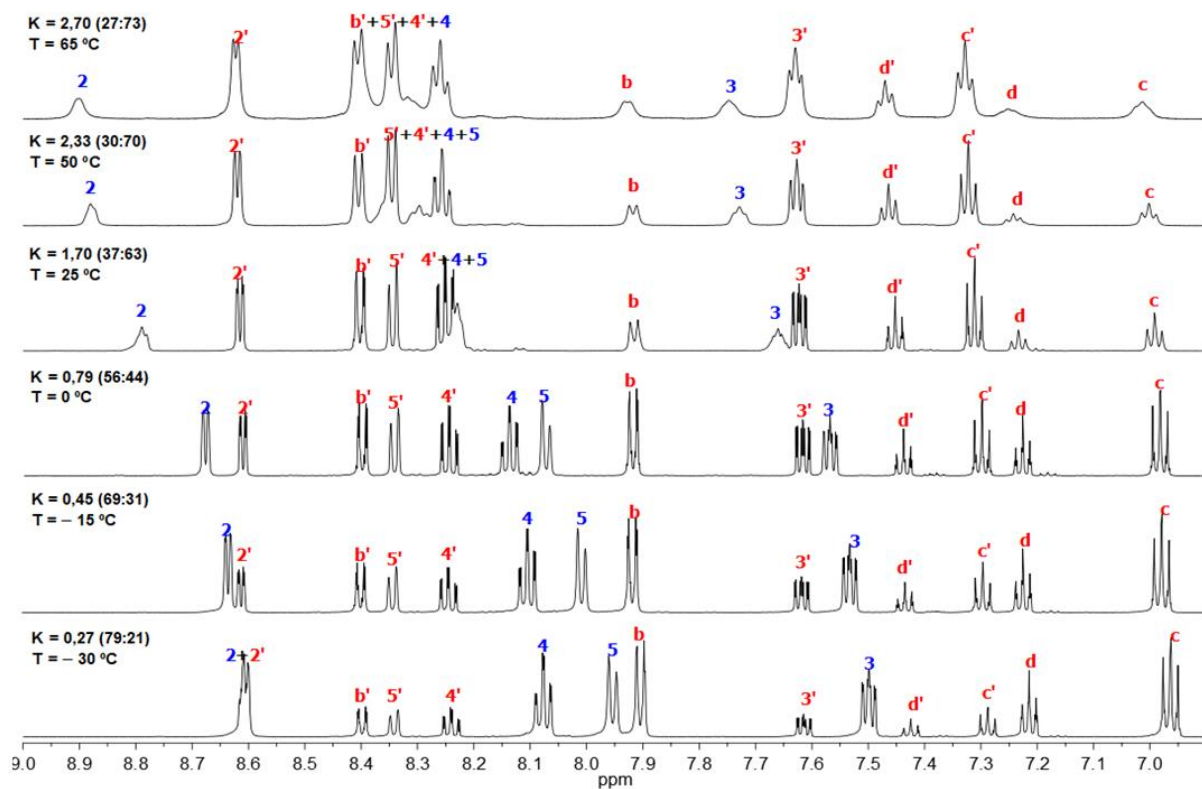


Figura D3i. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o composto **3** em diferentes temperaturas.

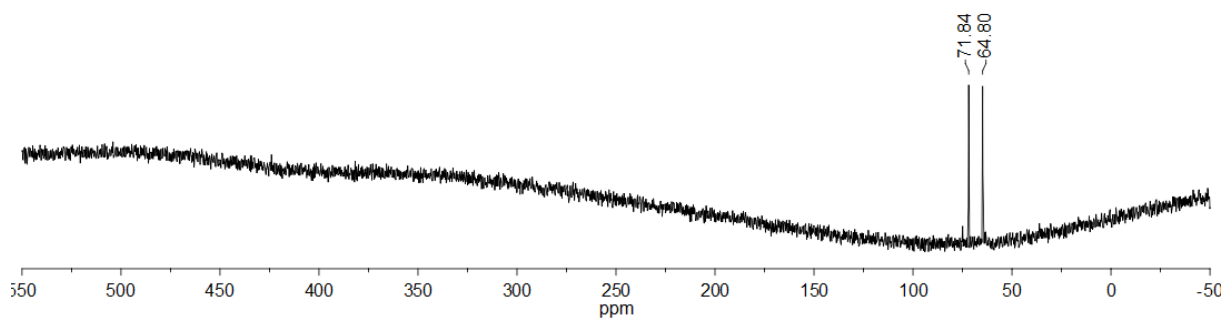


Figura D4a. Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o composto **4**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

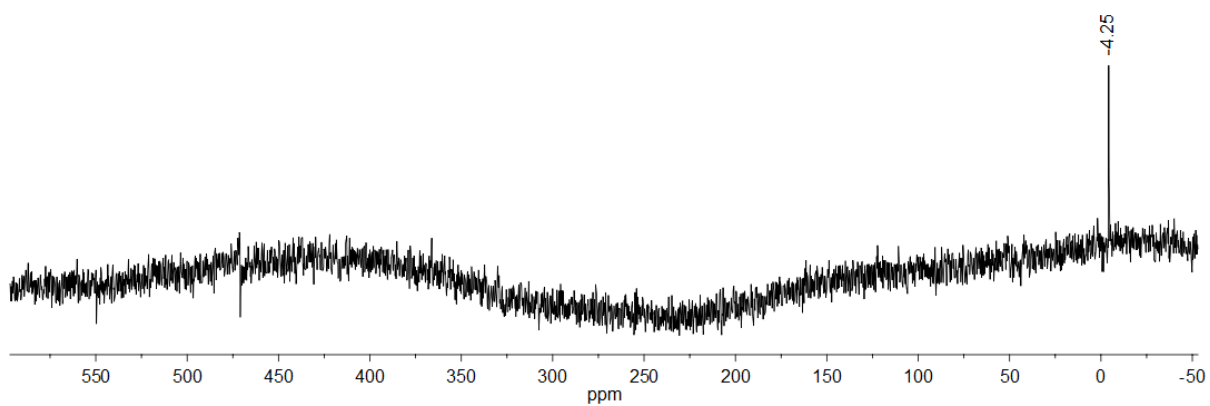


Figura D5. Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o composto **5**, obtido em  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

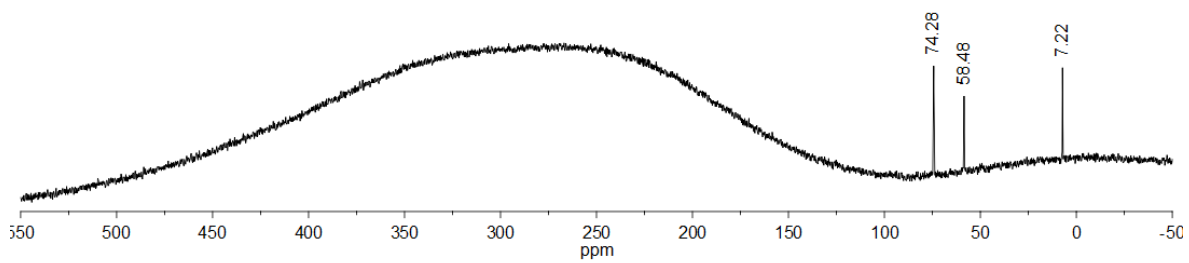


Figura D6a. Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o composto **6**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

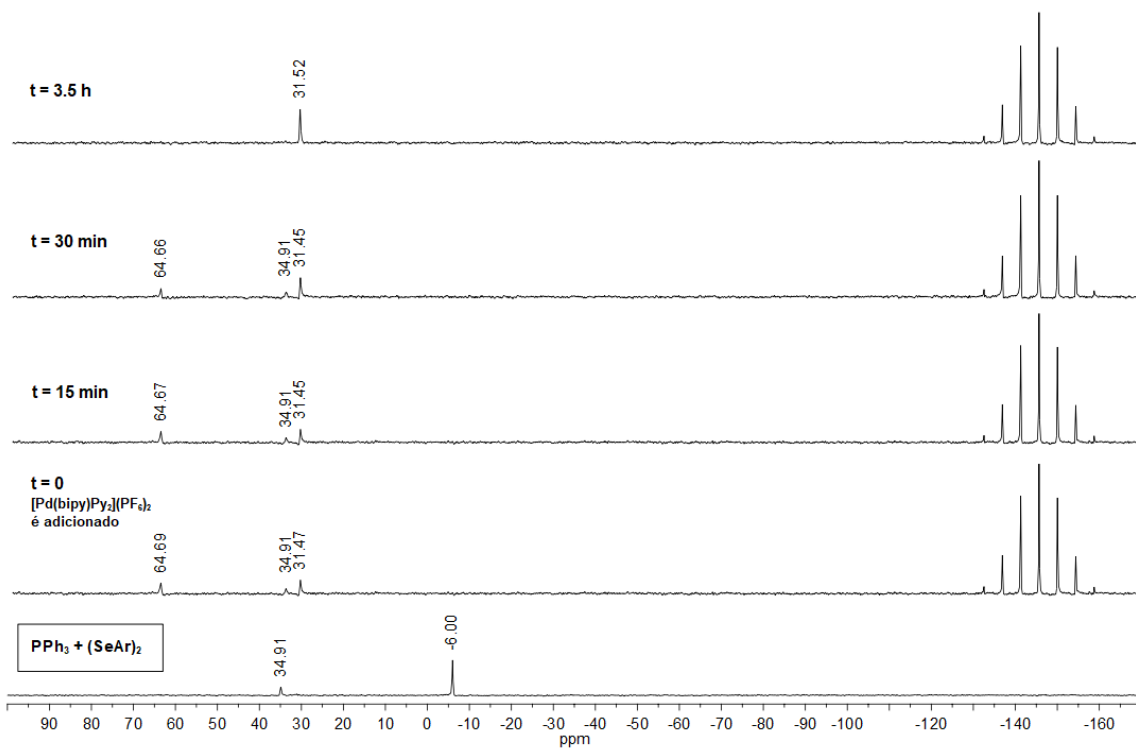


Figura D6b. RMN de  $^{31}\text{P}$  da reação de obtenção do composto 6.

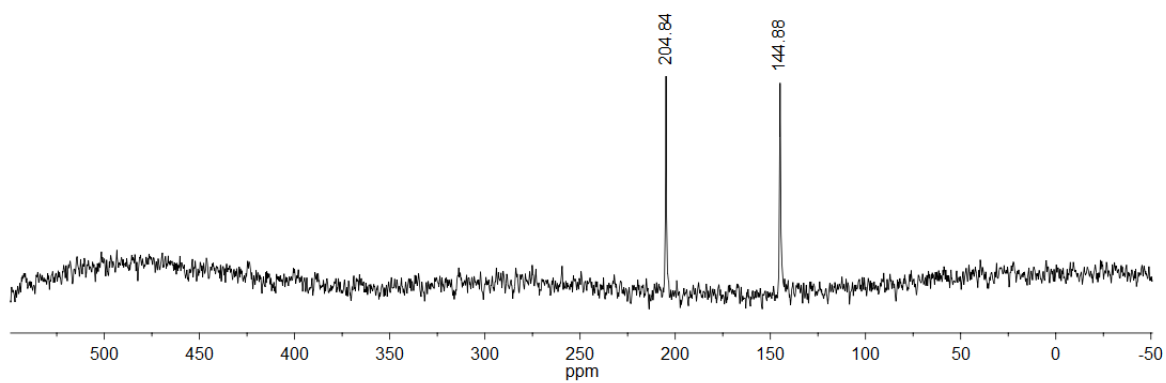
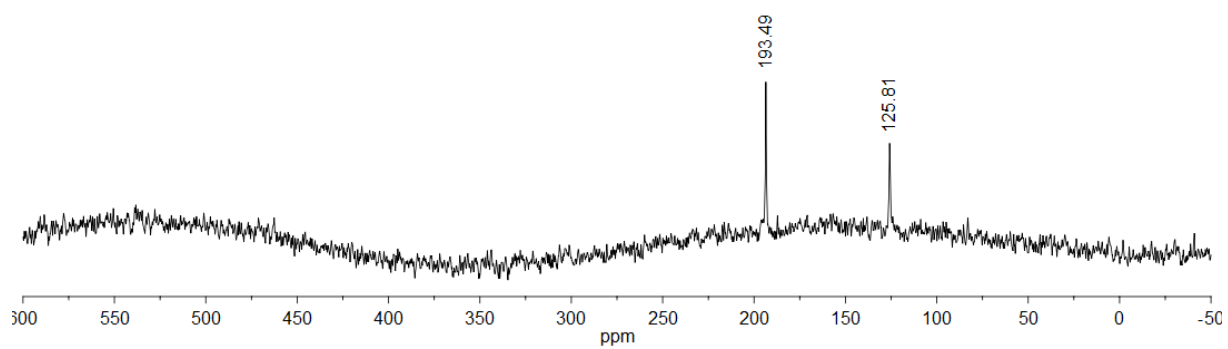
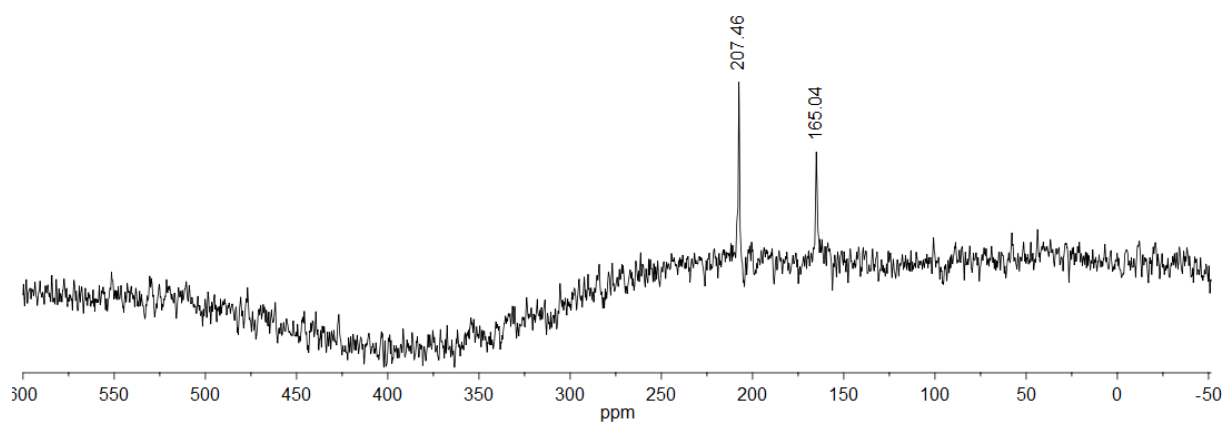


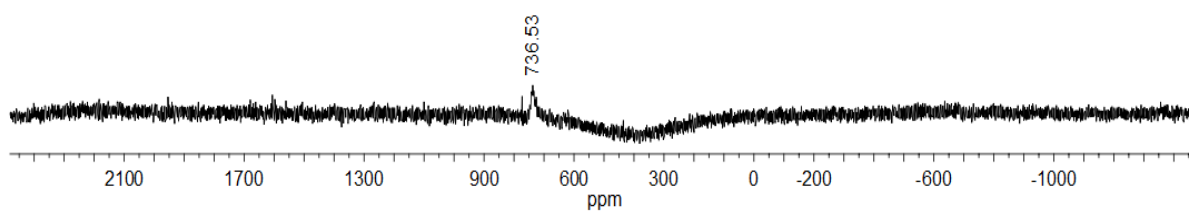
Figura D8. Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o composto 8, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura D9.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o composto **9**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura D10.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o composto **10**, obtido em  $\text{CD}_3\text{CN}$ .



**Figura D11.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o composto **11**, obtido em  $\text{C}_3\text{D}_7\text{NO}$ .



## ANEXO E – Dados referentes às medidas de difração de raios X em monocristal para os compostos 1 – 11.

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

	1	2
Fórmula molecular	C <sub>60</sub> H <sub>66</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>44</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub>
Massa molar	1796,16	1701,93
Temperatura (K)	103(2)	293(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>	Ortorrômbico, <i>Pbca</i>
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	12,4503(7)	27,7031(12)
<b>b</b> (Å)	15,3071(10)	14,7107(6)
<b>c</b> (Å)	34,150(2)	27,7772(15)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	90,411(2)	90
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	6508,1(7)	11320,1(9)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	4; 1,833	8; 1,997
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	3,184	3,655
<i>F</i> (000)	3520	6576
Tamanho do cristal (mm)	0,020 x 0,120 x 0,160	0,02 x 0,130 x 0,180
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,19 a 24,76	2,50 a 27,16
Região de varredura dos índices	-14 $\leq h \leq$ 14 -18 $\leq k \leq$ 17 -40 $\leq l \leq$ 40	-34 $\leq h \leq$ 35 -16 $\leq k \leq$ 18 -35 $\leq l \leq$ 35
Número de reflexos coletados	70138	136297
Número de reflexos independentes [R(int)]	11119 [0,1155]	12519 [0,1148]
Integralidade da medida (%)	99,7	99,9
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,6300 e 0,9390	0,5947 e 0,7455
Dados/restrições/parâmetros	11119/0/786	12519/87/732
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,035	1,011
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0451 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0720	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0430 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0640
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0825 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0816	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0842 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0740
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,343 e -1,224	0,873 e -0,702

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



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

	<b>3</b>	<b>4</b>
Fórmula molecular	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Massa molar	1127,23	1197,12
Temperatura (K)	100(2)	145(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, $P2_1/c$	Triclínico, $P\bar{1}$
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	15,7921(11)	8,2149(5)
<b>b</b> (Å)	46,834(4)	15,0033(10)
<b>c</b> (Å)	16,0606(11)	16,3008(10)
$\alpha$ (°)	90	107,372(2)
$\beta$ (°)	116,209(2)	92,431(2)
$\gamma$ (°)	90	105,091(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	10657,3(13)	1835,5(2)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	12; 2,108	2; 2,166
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	3,247	3,290
$F(000)$	6528	1154
Tamanho do cristal (mm)	0,090 x 0,130 x 0,270	0,010 x 0,030 x 0,180
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,24 a 27,16	2,28 a 26,42
Região de varredura dos índices	-18 $\leq h \leq$ 20 -58 $\leq k \leq$ 59 -20 $\leq l \leq$ 19	-10 $\leq h \leq$ 10 -18 $\leq k \leq$ 18 -20 $\leq l \leq$ 20
Número de reflexos coletados	115285	31789
Número de reflexos independentes [R(int)]	23554 [0,0628]	7546 [0,0891]
Integralidade da medida (%)	99,8	100,0
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,5747 e 0,7455	0,6724 e 0,7454
Dados/restrições/parâmetros	23554/0/1459	7546/0/495
Goodness-of-fit em $F^2$	1,106	1,015
Índices $R$ finais [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0532$ $wR_2 = 0,0762$	$R_1 = 0,0414$ $wR_2 = 0,0658$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0802$ $wR_2 = 0,0821$	$R_1 = 0,0749$ $wR_2 = 0,0740$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,086 e -2,668	2,027 e -1,336

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

**Tabela 3E.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **5** e **6**.

	<b>5</b>	<b>6</b>
Fórmula molecular	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> F <sub>12</sub> N <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> Se <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> F <sub>14</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>
Massa molar	1235,61	1163,21
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo K $\alpha$ ; 0,71073	Mo K $\alpha$ ; 0,71073
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	12,8829(13)	16,4295(8)
<b>b</b> (Å)	14,2924(15)	14,9858(8)
<b>c</b> (Å)	16,5898(17)	16,3738(10)
$\alpha$ (°)	72,297(4)	90
$\beta$ (°)	70,672(3)	118,122(2)
$\gamma$ (°)	67,031(4)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2599,6(5)	3555,5(3)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	2; 1,579	4; 2,173
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	2,555	3,256
$F(000)$	1180	2240
Tamanho do cristal (mm)	0,400 x 0,250 x 0,200	0,200 x 0,200 x 0,600
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,456 a 27,225	2,49 a 27,20
Região de varredura dos índices	-16 $\leq h \leq$ 16 -18 $\leq k \leq$ 17 -21 $\leq l \leq$ 21	-21 $\leq h \leq$ 20 -19 $\leq k \leq$ 19 -20 $\leq l \leq$ 21
Número de reflexos coletados	45149	51136
Número de reflexos independentes [R(int)]	11557 [0,0534]	7874 [0,0382]
Integralidade da medida (%)	99,9	99,8
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,5801 e 0,7455	0,2450 e 0,5620
Dados/restrições/parâmetros	11557/0/496	7874/6/505
Goodness-of-fit em $F^2$	1,031	1,048
Índices $R$ finais [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0341$ $wR_2 = 0,0734$	$R_1 = 0,0221$ $wR_2 = 0,0473$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0521$ $wR_2 = 0,0811$	$R_1 = 0,0281$ $wR_2 = 0,0492$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,072 e -1,299	0,639 e -0,795

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

**Tabela 4E.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **7** e **8**.

	<b>7</b>	<b>8</b>
Fórmula molecular	C <sub>56</sub> H <sub>60</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> Te <sub>4</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>
Massa molar	1908,62	1224,51
Temperatura (K)	100(2)	297(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Ag K $\alpha$ ; 0,56086	Ag K $\alpha$ ; 0,56086
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, C2/c	Monoclínico, C2/c
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	18,174(3)	16,853(2)
<b>b</b> (Å)	27,366(5)	16,9235(19)
<b>c</b> (Å)	16,537(4)	15,2448(19)
$\alpha$ (°)	90	90
$\beta$ (°)	118,904(5)	112,930(4)
$\gamma$ (°)	90	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	7200(2)	3767,8(8)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	4; 1,761	4; 2,159
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	1,292	1,402
<i>F</i> (000)	3632	2320
Tamanho do cristal (mm)	0,053 x 0,109 x 0,173	0,157 x 0,192 x 0,270
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,92 a 23,87	2,02 a 23,65
Região de varredura dos índices	-25 $\leq h \leq$ 25 -39 $\leq k \leq$ 39 -23 $\leq l \leq$ 23	-24 $\leq h \leq$ 23 -22 $\leq k \leq$ 22 -21 $\leq l \leq$ 21
Número de reflexos coletados	135504	27465
Número de reflexos independentes [R(int)]	11106 [0,1914]	5758 [0,0541]
Integralidade da medida (%)	99,9	99,5
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,8070 e 0,9350	0,6348 e 0,7449
Dados/restrições/parâmetros	11106/0/351	5758/0/261
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,145	1,041
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,1944 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,4316	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0409 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0856
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,2374 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,4612	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0770 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1000
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	9,784 e -5,420	0,598 e -0,706

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

**Tabela 5E.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **9** e **10**.

	<b>9</b>	<b>10</b>
Fórmula molecular	C <sub>43</sub> H <sub>49</sub> F <sub>12</sub> N <sub>5</sub> OP <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> F <sub>14</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>
Massa molar	1409,81	1260,5
Temperatura (K)	100(2)	296(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Ag K $\alpha$ ; 0,56086	Ag K $\alpha$ ; 0,56086
Sistema cristalino, grupo espacial	Triclínico, $P\bar{1}$	Monoclínico, $P2_1/c$
Dimensões da cela unitária		
<b>a</b> (Å)	12,251(6)	16,6958(10)
<b>b</b> (Å)	15,347(7)	17,0374(11)
<b>c</b> (Å)	15,883(7)	14,4146(8)
$\alpha$ (°)	90,11(3)	90
$\beta$ (°)	102,63(2)	110,503(2)
$\gamma$ (°)	112,976(18)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	2670(2)	3840,5(4)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	2; 1,753	4; 2,180
Coeficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	0,999	1,381
$F(000)$	1368	2384
Tamanho do cristal (mm)	0,146 x 0,212 x 0,236	0,073 x 0,150 x 0,208
Região de varredura angular $\theta$ (°)	1,92 a 23,29	2,05 a 23,70
Região de varredura dos índices	-17 $\leq h \leq$ 17 -21 $\leq k \leq$ 21 -22 $\leq l \leq$ 22	-23 $\leq h \leq$ 23 -24 $\leq k \leq$ 24 -20 $\leq l \leq$ 20
Número de reflexos coletados	134280	114261
Número de reflexos independentes [R(int)]	15617 [0,0625]	11801 [0,1997]
Integralidade da medida (%)	99,9	99,7
Correção de absorção	Multi-Scan	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,7980 e 0,8680	0,6177 e 0,7449
Dados/restrições/parâmetros	15617/0/657	11801/0/505
Goodness-of-fit em $F^2$	0,731	1,013
Índices $R$ finais [ $>2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0,0474$ $wR_2 = 0,1445$	$R_1 = 0,0716$ $wR_2 = 0,1302$
Índices $R$ (todos os dados)*	$R_1 = 0,0706$ $wR_2 = 0,1800$	$R_1 = 0,1401$ $wR_2 = 0,1525$
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	2,774 e -1,292	0,930 e -1,154

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

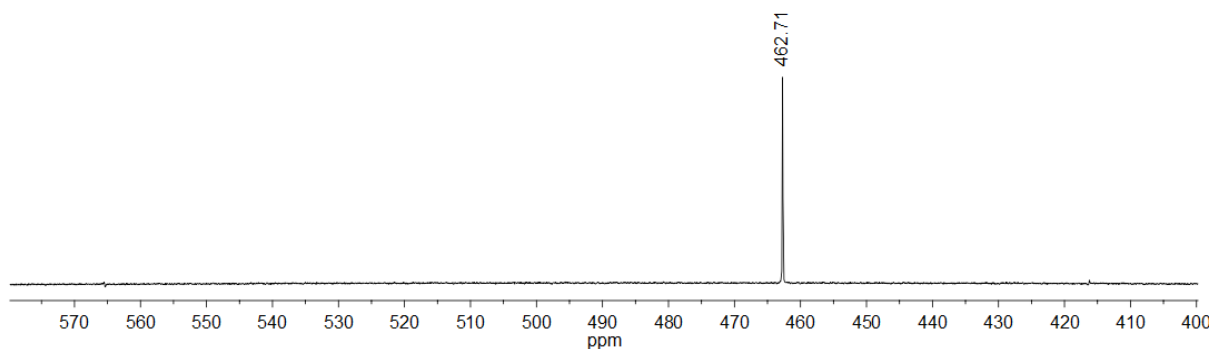
**Tabela 6E.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **11**.

<b>11</b>	
Fórmula molecular	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> I <sub>5</sub> N <sub>3</sub> PdTe <sub>3</sub>
Massa molar	1357,98
Temperatura (K)	297(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Ag K $\alpha$ ; 0,56086
Sistema cristalino, grupo espacial	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/m</i>
Dimensões da cela unitária	
<b>a</b> (Å)	8,8267(8)
<b>b</b> (Å)	17,5858(16)
<b>c</b> (Å)	9,8669(8)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	108,502(3)
$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	1452,4(2)
Z; densidade calculada (g cm <sup>-3</sup> )	2; 3,105
Coefficiente de absorção linear (mm <sup>-1</sup> )	4,715
<i>F</i> (000)	1180
Tamanho do cristal (mm)	0,43 x 0,084 x 0,121
Região de varredura angular $\theta$ (°)	2,32 a 22,71
Região de varredura dos índices	-12 $\leq h \leq$ 12 -23 $\leq k \leq$ 24 -13 $\leq l \leq$ 13
Número de reflexos coletados	16001
Número de reflexos independentes [R(int)]	4059 [0,0472]
Integralidade da medida (%)	99,4
Correção de absorção	Multi-Scan
Transmissão mínima e máxima	0,5979 e 0,7448
Dados/restrições/parâmetros	4059/0/36
<i>Goodness-of-fit</i> em <i>F</i> <sup>2</sup>	1,096
Índices <i>R</i> finais [ $>2\sigma(I)$ ]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0436 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,0965
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0,0664 <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0,1041
Densidade eletrônica residual (e Å <sup>-3</sup> )	1,846 e -1,519

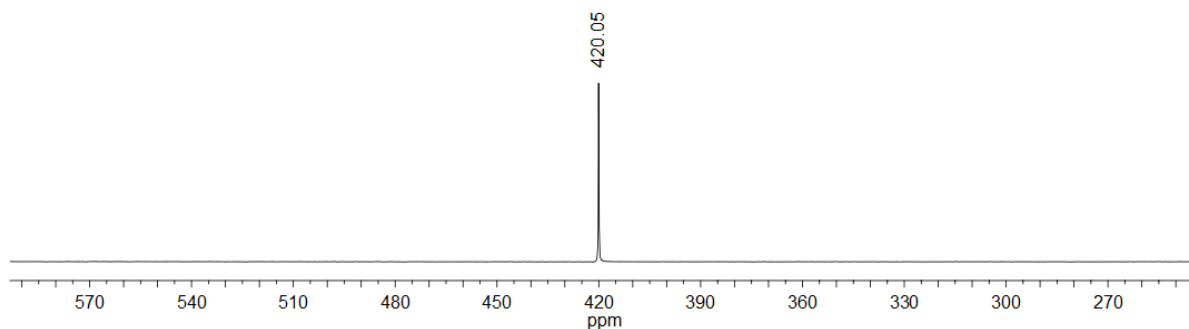
\*  $R_1 = |F_o - F_c|/|F_o|$ ;  $wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2/(wF_o^2)]^{1/2}$ .

## ANEXO F – Caracterização dos materiais de partida.

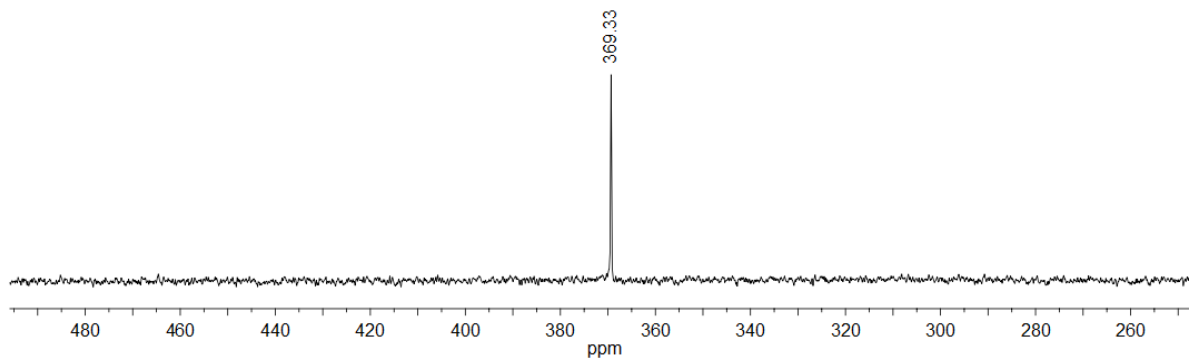
Além de ponto de fusão (Seção 5.2 – Parte Experimental), foi realizada a espectroscopia de RMN de  $^{77}\text{Se}$  e  $^{125}\text{Te}$  para os pré-ligantes  $(\text{ArE})_2$  e a espectroscopia vibracional na região do IV para o  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  e os complexos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .



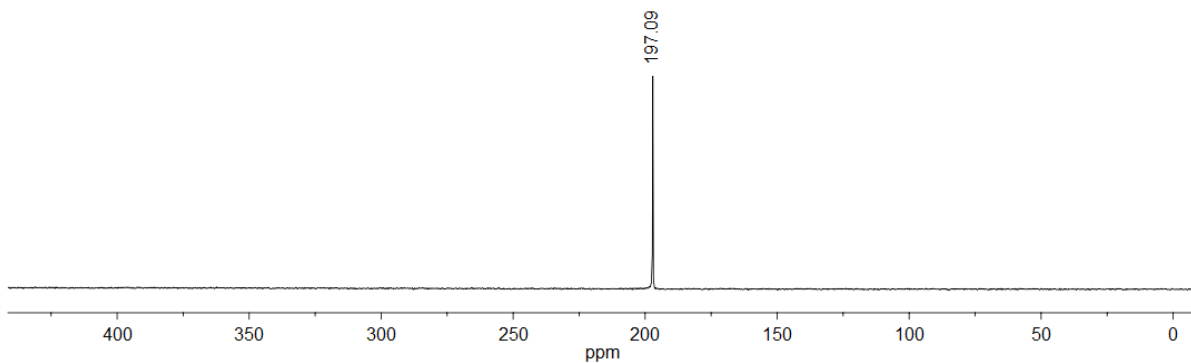
**Figura F1.** Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o  $(\text{PhSe})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



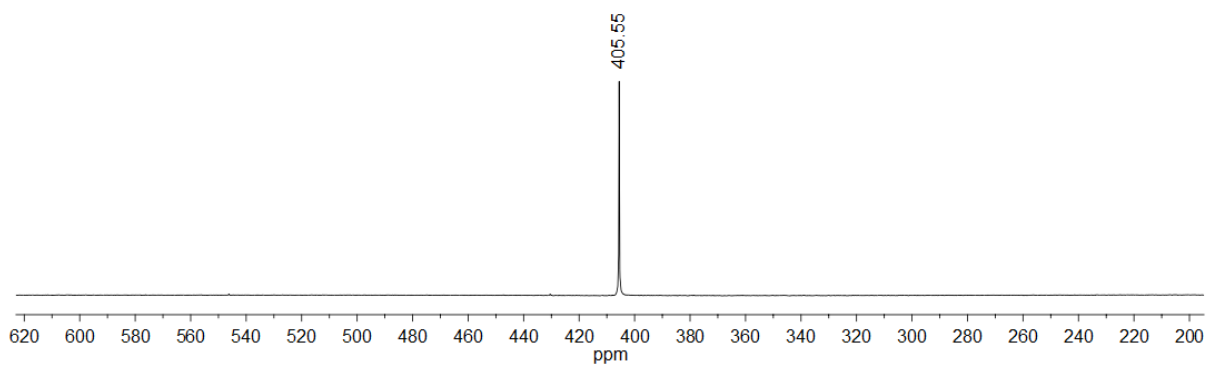
**Figura F2.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o  $(\text{PhTe})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



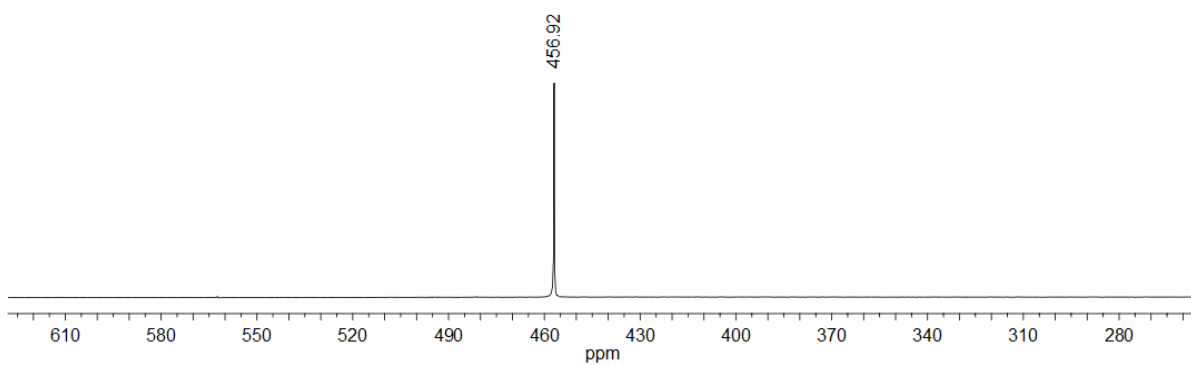
**Figura F3.** Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o  $(\text{MesSe})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



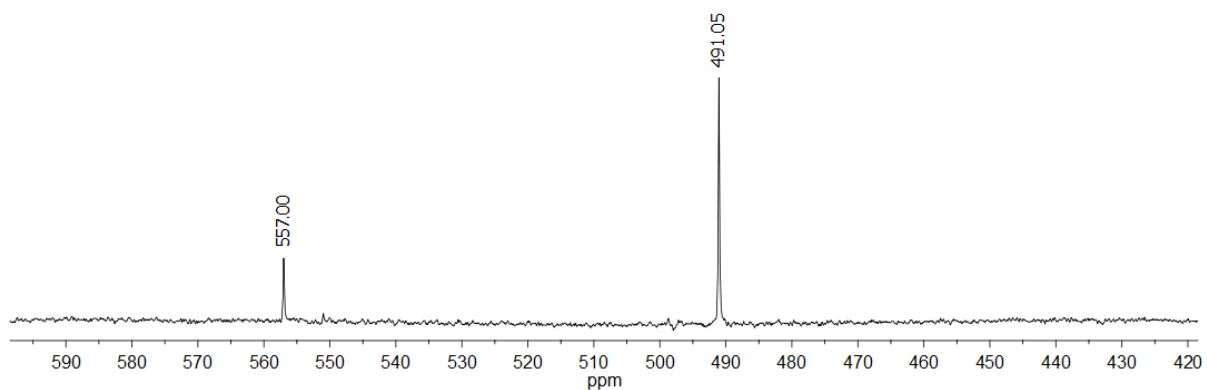
**Figura F4.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o  $(\text{MesTe})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



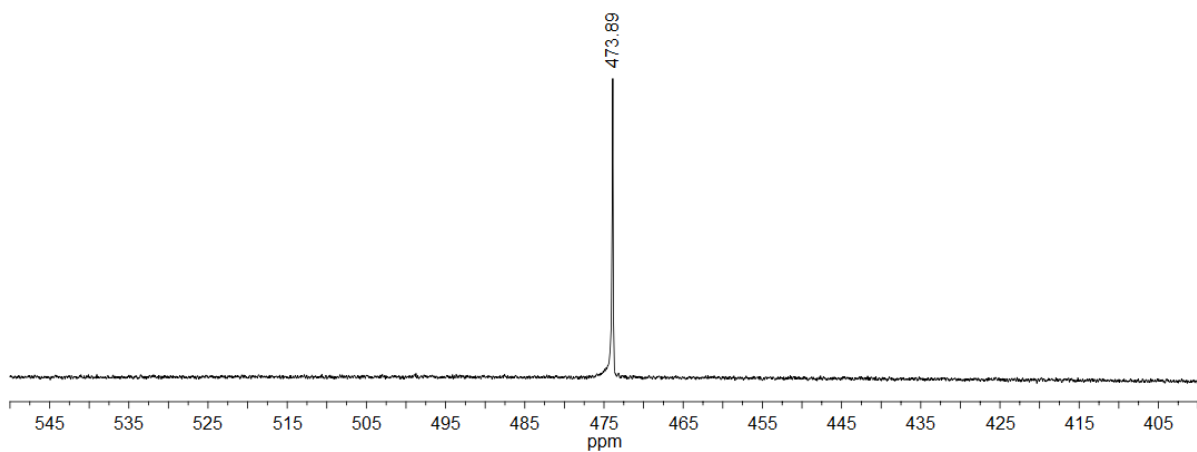
**Figura F5.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o  $(p\text{-BuC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



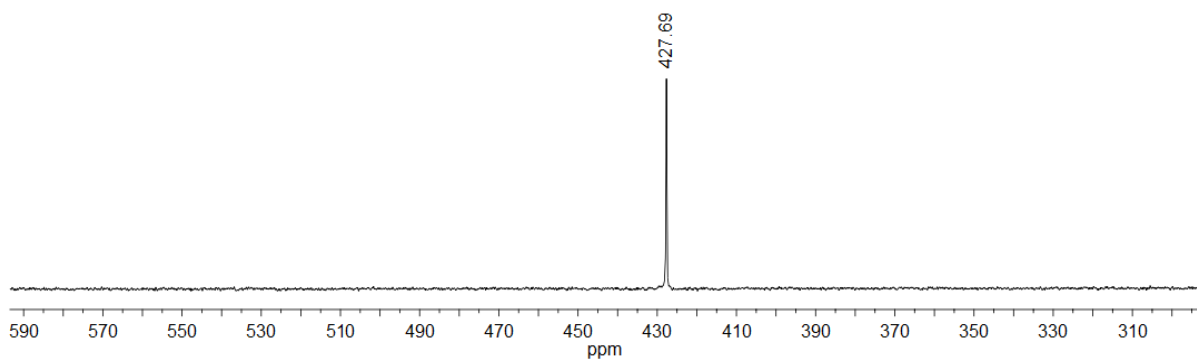
**Figura F6.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Te})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura F7.** Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura F8.** Espectro de RMN  $^{77}\text{Se}$  para o  $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Se})_2$  obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



**Figura F9.** Espectro de RMN  $^{125}\text{Te}$  para o  $(o\text{-PyTe})_2$  obtido em  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .



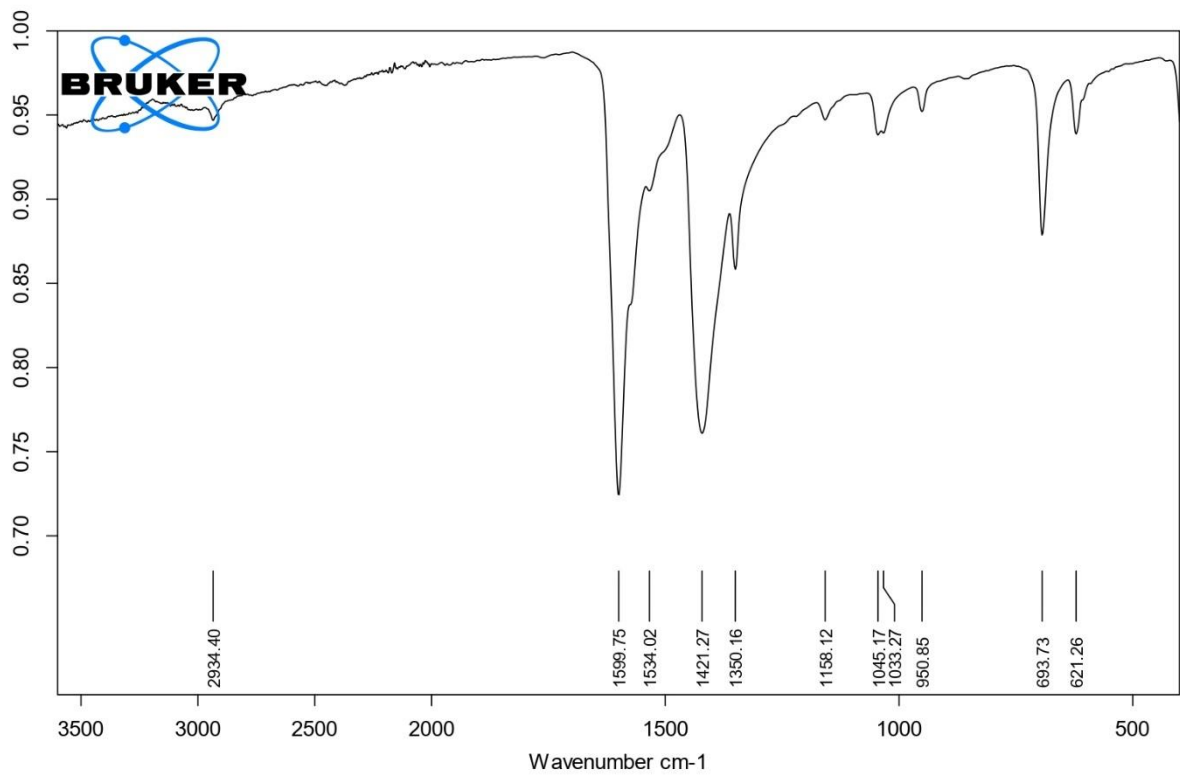


Figura F10. Espectro IV de Pd(OAc)<sub>2</sub>.

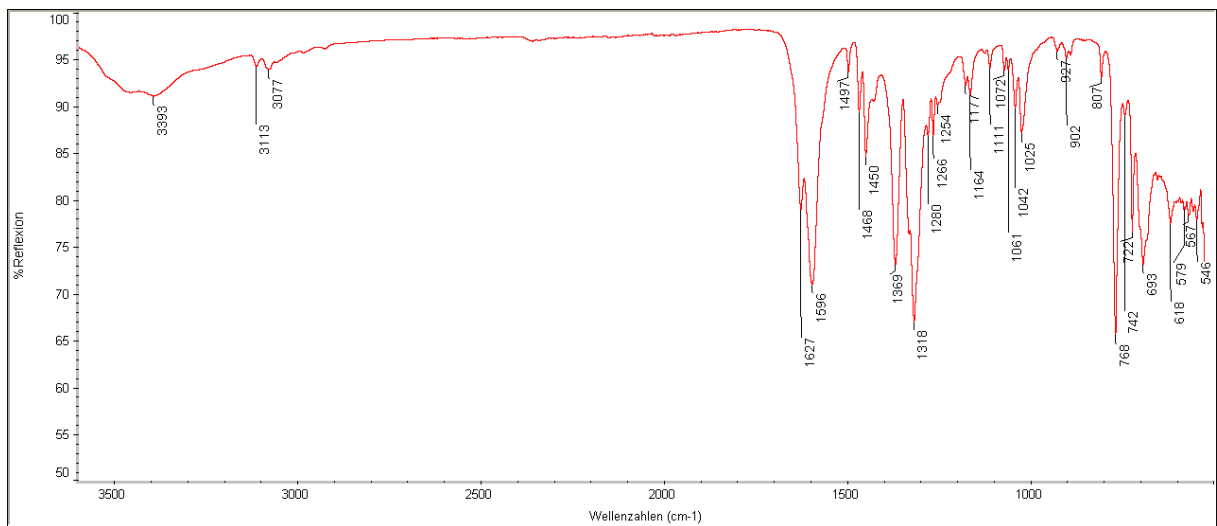


Figura F11. Espectro IV de Pd(bipy)(OAc)<sub>2</sub>.

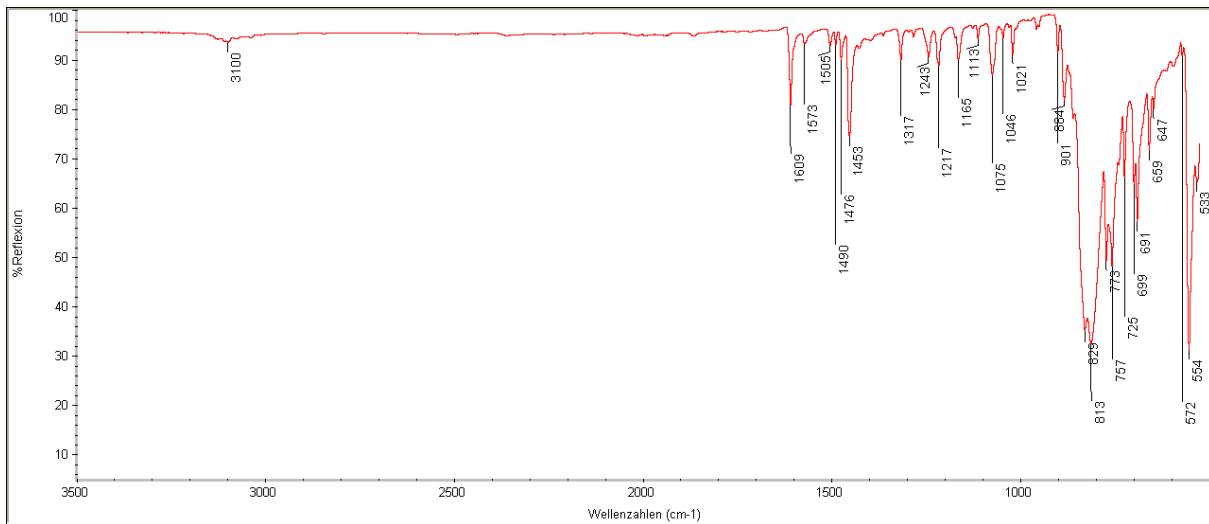


Figura F11. Espectro IV de  $[\text{Pd}(\text{bipy})(\text{py})_2](\text{PF}_6)_2$ .

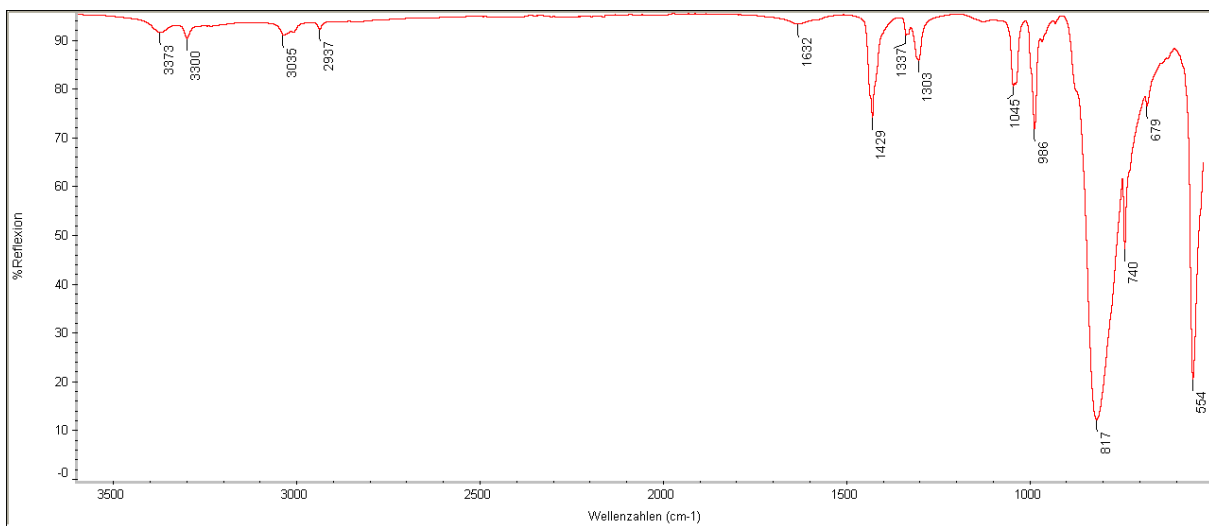


Figura F12. Espectro IV de  $[\text{Pd}(\text{SMe}_2)_4](\text{PF}_6)_2$ .

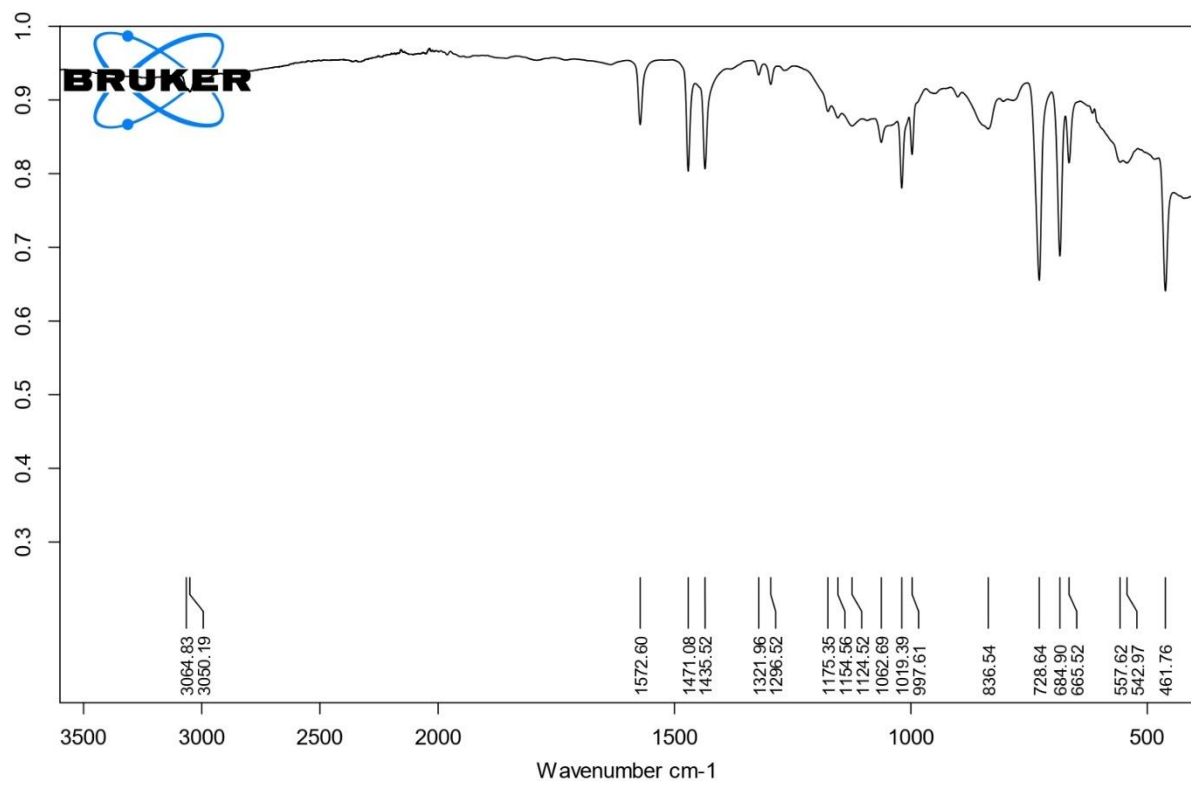


Figura F13. Espectro IV de  $\{Pd(SePh)_2\}_n$ .